



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Letícia Maia Prates

**Estudo teórico da interação metal–suporte em aglomerados de
paládio depositados sobre as superfícies (110D) e (110C) da
 γ -alumina**

Rio de Janeiro

2021

Letícia Maia Prates

Estudo teórico da interação metal-suporte em aglomerados de paládio depositados sobre as superfícies (110D) e (110C) da γ -alumina

Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Tavares de Macedo Cruz

Coorientador: Prof. Dr. José Walkimar de Mesquita Carneiro

Rio de Janeiro

2021

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/Q

P912 Prates, Letícia Maia

Estudo teórico da interação metal-suporte em aglomerados de paládio depositados sobre as superfícies (110D) e (110C) da γ -alumina. – 2021.
264 f.

Orientador(a): Maurício Tavares de Macedo Cruz

Coorientador(a): José Walkimar de Mesquita Carneiro

Dissertação (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
Instituto de Química.

1. Paládio – Teses. 2. Alumina – Teses. I. Cruz, Maurício Tavares de Macedo. II. Carneiro, José Walkimar de Mesquita. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 661.183.8

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, desde que citada a fonte.

Letícia Maia Prates

Assinatura

07/01/2022

Data

Letícia Maia Prates

Estudo teórico da interação metal-suporte em aglomerados de paládio depositados sobre as superfícies (110D) e (110C) da γ -alumina

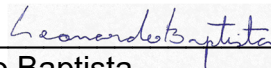
Tese apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Química inorgânica.

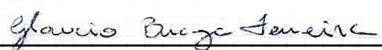
Aprovada em 14 de dezembro de 2021.

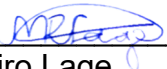
Banca Examinadora:


Prof. Dr. Mauricio Tavares de Macedo Cruz (Orientador)
Instituto de Química – UERJ


Prof. Dr. José Walkimar de Mesquita Carneiro (Coorientador)
Universidade Federal Fluminense


Prof. Dr. Leonardo Baptista
Faculdade de Tecnologia – UERJ


Prof. Dr. Glaucio Braga Ferreira
Universidade Federal Fluminense


Prof. Dr. Mateus Ribeiro Lage
Universidade Federal do Maranhão


Dr. Maicon Delarmelina
Cardiff University

Rio de Janeiro

2021

DEDICATÓRIA

A Deus por todo o Seu amor, pelo dom da vida, e à minha mãe, meu pai e meu irmão, por cuidarem de mim e pelo lar de amor que vocês me proporcionaram.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo Seu amor infinito, pela minha vida, por estar comigo em cada momento, cuidando de mim em todos os detalhes. Obrigada Senhor pela oportunidade de aprender e que eu possa sempre seguir o que Tu pedes de mim.

Aos meus pais, Solange e Paulo Jorge, e irmão, Paulo Vicente, por todo o amor, dedicação, preocupação e por me apoiarem em todas as minhas escolhas. Obrigada por sonharem junto comigo. Eu amo muito vocês.

Ao meu orientador e amigo, Prof. Maurício Cruz, por nunca ter medido esforços para ensinar a mim e a todos os seus alunos. Desde o dia em que nos conhecemos você sempre se preocupou com a minha formação profissional e pessoal. Eu me inspiro muito em você, a ser um ser humano melhor e a olhar o próximo com carinho e respeito. Espero um dia ter a oportunidade de ensinar também e poder compartilhar tudo o que aprendi com você. Muito obrigada por tudo.

Ao meu coorientador, Prof. José Walkimar Carneiro, por sempre contribuir de forma muito gentil no meu processo de aprendizagem. O senhor também é um grande exemplo para mim.

Aos amigos, em especial, Fernanda Freitas, Geisa Corrêa, Guilherme Espasandin, João Victor Rodrigues e Priscila Prado, por todos os momentos, pelo apoio, carinho, união e parceria. Vocês são maravilhosos.

À minha amiga querida, Kelly Laeber, por tantos momentos que compartilhamos, por tudo que você fez e faz por mim, por cuidar de mim como uma irmã mais nova. Você é muito especial para mim.

À amiga “covalente” Érika Gutiérrez, por todo o seu apoio e carinho deste que nos conhecemos, pelas horas de estudos e por me ensinar a ver a vida de uma perspectiva mais alegre. Obrigada por tudo.

Aos colegas de laboratório e de turma, em especial às amigas Márcia Costa e Thayane Dias. Muito obrigada por estarem comigo, por sempre se preocuparem e pelas palavras de afeto.

Aos professores e demais funcionários do Instituto de Química (UERJ), que com sua dedicação e comprometimento ajudaram nesta realização.

Às agências de fomento CAPES, FAPERJ e CNPq, pelo apoio financeiro. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Não há lugar para sabedoria onde não há paciência.

Santo Agostinho

RESUMO

PRATES, Letícia Maia. *Estudo teórico da interação metal–suporte em aglomerados de paládio depositados sobre as superfícies (110D) e (110C) da γ -alumina*. 2021, 264 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

A interação metal–suporte (MSI) existente em catalisadores heterogêneos influencia a relação estrutura-*performance* destes materiais. Concomitantemente à interação metal–metal (MMI), a MSI dificulta ou favorece o ancoramento de espécies adsorvato no catalisador e controla a morfologia e o crescimento da partícula metálica. A γ -alumina (γ -Al₂O₃), um óxido amplamente empregado como suporte, apresenta um arranjo estrutural ainda não bem definido experimentalmente, sendo as principais discussões quanto à rede cristalina e distribuição dos cátions alumínio octaédricos (Al_o) e tetraédricos (Al_t) ao longo do *bulk* e da superfície. Cálculos mecânico-quânticos por Teoria do Funcional de Densidade (DFT) foram realizados para o estudo do efeito MSI em modelos propostos para representar catalisadores de paládio suportado em γ -alumina com arranjo espinélio. Duas abordagens foram adotadas neste trabalho: I – Análise da influência das diferentes superfícies expostas pela γ -alumina ((110D) e (110C)) na MSI em modelos Pd₄/ γ -alumina, frente à interação com um quinto átomo de paládio e com uma molécula NO e II – Estudo do crescimento sequencial (átomo a átomo) de um aglomerado Pd_n (n = 1–7) sobre a superfície (110D) da γ -alumina. Os principais resultados apontam que a magnitude da MSI é duas vezes maior quando a superfície (110C) é exposta. Arranjos distintos para Pd₄ são formados sobre as terminações (110): *boat* (110D) e *butterfly* (110C). Cálculos dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO) mostram que uma MSI eletrônica (EMSI) é promovida nas interfaces Pd/(110), sendo a retrodoação Pd₄→ γ -alumina o sentido preferencial. O efeito EMSI modifica a intensidade da MMI, tornando o arranjo *butterfly* mais coeso que o *boat*. A MSI e a MMI atuam de forma sinérgica, diminuindo a energia de ligação dos átomos de paládio individualmente na maioria dos sítios, principalmente na superfície (110D). A Análise de Decomposição de Energia (EDA) mostra que a natureza da interação Pd–Al depende do ambiente de coordenação do cátion e da superfície exposta da γ -alumina, enquanto Pd–O é majoritariamente eletrostática. Os sítios mais ácidos nas superfícies são Al_o em (110D) e Al_t em (110C). Átomos de paládio ligados a ânions oxigênio também se comportam como centros ácidos, atraindo adsorvatos preferencialmente. Os efeitos MSI/MMI tornam a nucleação de um quinto átomo de paládio mais favorecida em Pd₄/(110D), indicando menor estabilidade deste sistema frente à Pd₄/(110C). Por outro lado, NO ancora preferencialmente *bridge*, o modo que mais favorece a quebra da ligação N–O, apenas sobre a terminação (110D). A MSI e a MMI mostram-se como efeitos competitivos ao longo do crescimento de Pd_n sobre a γ -alumina. A partir de n=6, a MMI passa a comandar o processo, sugerindo um favorecimento energético da sinterização deste ponto em diante.

Palavras-chave: Interação metal–suporte. γ -alumina. Aglomerados de paládio. DFT. NBO.

ABSTRACT

PRATES, Letícia Maia. *Theoretical study of the metal–support interaction in palladium clusters deposited on (110D) and (110C) surfaces of γ -alumina*. 2021, 264 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2021.

The metal–support interaction (MSI) existing in heterogeneous catalysts influences the structure–performance relationship of these materials. Concomitantly with the metal-metal interaction (MMI), the MSI hinders or favors the anchoring of adsorbate species on the catalyst and control the morphology and growth of the metal particle. γ -alumina (γ -Al₂O₃), an oxide widely used as support, presents a structural arrangement still not well-defined experimentally, being the main discussions regarding the crystal lattice and the distribution of octahedral (Al_o) and tetrahedral (Al_t) aluminum cations along with the bulk and surface. Quantum-mechanical calculations by Density Functional Theory (DFT) were performed to study the MSI effect in models proposed to represent γ -alumina (spinel-like)-supported palladium catalysts. Two approaches were adopted in this work: I – Analysis of the influence of different surfaces exposed by γ -alumina ((110D) and (110C)) on MSI in Pd₄/ γ -alumina models, facing the interaction with a fifth palladium atom and with one NO molecule and II – Study of the sequential growth (atom to atom) of a Pd_n cluster (n = 1–7) on the (110D) surface of γ -alumina. The main results show that the magnitude of the MSI is twice as high when the (110C) surface is exposed. Distinct arrangements for Pd₄ are produced on (110) terminations: *boat* (110D) and *butterfly* (110C). Natural Bond Orbital (NBO) calculations show that an electronic MSI (EMSI) is promoted at Pd/(110) interfaces, with Pd₄→ γ -alumina backdonation being the preferential direction. The EMSI effect modifies the intensity of the MMI, making the *butterfly* arrangement more cohesive than the *boat*. The MSI and the MMI act synergistically, decreasing the bonding energy of individual palladium atoms at most sites, mainly on the (110D) surface. Energy Decomposition Analysis (EDA) shows that the nature of the Pd–Al interaction depends on the coordination environment of the cation and the exposed surface of the γ -alumina, while Pd–O is mostly electrostatic. The most acidic sites on surfaces are Al_o at (110D) and Al_t at (110C). Palladium atoms bonded to oxygen anions also behave as acid centers, attracting adsorbates preferentially. The MSI/MMI effects make the nucleation of a fifth palladium atom more favored on Pd₄/(110D), indicating lesser stability of this system face to Pd₄/(110C). On the other hand, NO anchors preferentially in *bridge* – mode that most favors N–O bond break – on (110D) termination only. MSI and MMI effects are competitive along with the growth of Pd_n on γ -alumina. From n=6, the MMI starts to command the process, suggesting an energetic favoring of sintering from this point on.

Keywords: Metal–support interaction. γ -alumina. Palladium clusters. DFT. NBO.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Principais elementos da tabela periódica presentes em catalisadores com efeito SMSI.....	30
Figura 2 –	Representação simplificada de alguns dos defeitos estruturais em superfícies.....	33
Figura 3 –	Representação do efeito bifuncional na interação metal–suporte e do fenômeno de <i>spillover</i>	35
Figura 4 –	Classificação dos agregados metálicos quanto ao tamanho.....	36
Figura 5 –	Conversão entre as aluminas transicionais.....	44
Figura 6 –	Representação da estrutura do espinélio.....	46
Figura 7 –	Faces expostas na estrutura da γ -alumina (a) e representação dos índices de Miller para os planos cristalográficos expostos (b).....	47
Figura 8 –	Vista superior dos planos cristalográficos (110C) (a) e (110D) (b) na estrutura da γ -alumina, em duas formas de visualização distintas. Vistas superior (c) e lateral (d) destes planos sobrepostos. Representação dos cátions alumínio com arranjo octaédrico (Al_o) e tetraédrico (Al_t) e do ânion oxigênio (O) (e).....	48
Figura 9 –	Comparação entre modelos de γ -alumina espinélio (a) e não-espinélio (b).....	50
Figura 10 –	Esquema bidimensional das camadas no modelo MSK.....	118
Figura 11 –	Processo de transformação de orbital atômico para orbital molecular.....	119
Figura 12 –	Vistas superior (a, a', b, b') e lateral (a'', b'') dos modelos de γ -alumina que expõem as faces (110D), $Al_{13}O_{23}H_7$ (a, a', a''), e (110C), $Al_{14}O_{24}H_6$, (b, b', b'').....	123
Figura 13 –	Representação dos modos de aproximação, paralelo (a) e perpendicular (b), do aglomerado Pd_4 planar sobre a superfície dos modelos de γ -alumina.....	125
Figura 14 –	Possibilidades de modos de adsorção de uma molécula diatômica sobre um aglomerado metálico.....	126

Figura 15 –	Faces expostas no modelo inicial ($\text{Al}_{126}\text{O}_{170}$) proposto para a γ -alumina.....	128
Figura 16 –	Etapas de construção do modelo de γ -alumina $\text{Al}_{47}\text{O}_{77}\text{H}_{13}$ (e): Remoção de uma camada (110C), na direção z, do modelo inicial proposto $\text{Al}_{126}\text{O}_{170}$ (a), verificação da distribuição das unidades mínimas de representação dos sítios disponíveis na superfície (110D) da γ -alumina (b, c) e corte, nas direções x e y (d).....	129
Figura 17 –	Vistas superior (a, a', c, c') e lateral (b, b', d, d') dos modelos que expõem as superfícies (110D), $\text{Al}_{13}\text{O}_{23}\text{H}_7$ (a, a', b, b'), e (110C), $\text{Al}_{14}\text{O}_{24}\text{H}_6$ (c, c', d, d'), da γ -alumina e identificação dos íons presentes nestas respectivas superfícies (a'–d').....	137
Figura 18 –	Coordenação dos íons alumínio e oxigênio no bulk e nas superfícies (110D) e (110C) da γ -alumina.....	138
Figura 19 –	Distâncias de ligação entre os íons expostos nas faces (110D) (a) e (110C) (b) dos modelos de γ -alumina propostos.....	138
Figura 20 –	Vistas frontal (a, b), superior (a', b') e lateral (a'', b'') dos aglomerados $\text{Pd}_4/(110\text{D})$ (a, a', a'') e $\text{Pd}_4/(110\text{C})$ (b, b', b''), respectivas energias de adsorção de Pd_4 (a, b) e parâmetros geométricos Pd–íon e Pd–Pd (a'', a''', b'', b''').....	141
Figura 21 –	Aglomerados Pd_4 com seus respectivos ângulos diedro ζ	142
Figura 22 –	Nomenclatura adotada para os sítios onde cada átomo de paládio ancora sobre as faces (110D) e (110C) dos modelos de γ -alumina com a adsorção de Pd_4	144
Figura 23 –	Modificação nos sítios de adsorção um átomo de paládio, quando otimizado isoladamente, sobre as faces (110D) e (110C) da γ -alumina e respectivas energias relativas (em kcal mol^{-1}) entre os sistemas $\text{Pd}_{1(\text{sp})}/\gamma\text{-alumina}$ e $\text{Pd}_{1(\text{oti})}/\gamma\text{-alumina}$	146
Figura 24 –	Carga NBO (em $\bar{e}$) sobre os átomos de paládio e íons alumínio e oxigênio pertencentes aos sítios de adsorção nas suas respectivas unidades Pd_4 e γ -alumina isoladas (a, b) e nos conjuntos $\text{Pd}_4/\gamma\text{-alumina}$ (a', b').....	151

Figura 25 –	Vistas lateral e frontal dos NBO's envolvidos nas principais transferências eletrônicas de retrodoação nos conjuntos Pd ₄ /γ-alumina e Pd ₁ /γ-alumina, respectivamente: (110D) (a, a') e (110C) (b, c, b', c').	155
Figura 26 –	Vistas frontal, lateral e superior, respectivamente, dos aglomerados Pd ₅ /(110D) (a, a', a'') e Pd ₅ /(110C) (b, b', b'').	157
Figura 27 –	Vistas laterais das estruturas resultantes NO/Pd ₄ /γ-alumina, com a exposição das faces (110D) (a–d) e (110C) (e–h) do suporte.	161
Figura 28 –	Orbitais envolvidos nas transferências eletrônicas Pd→NO, para NO adsorvido em modo <i>bridge</i> nos aglomerados Pd ₄ <i>boat</i> (a, b) e <i>butterfly</i> (c, d) isolados e nos conjuntos Pd ₄ /(110D) (a', b') e Pd ₄ /(110C) (c', d').	162
Figura 29 –	Estruturas resultantes da adsorção da molécula NO sobre os aglomerados Pd ₄ nos arranjos <i>boat</i> e <i>butterfly</i> .	164
Figura 30 –	Esquema ilustrativo dos efeitos MSI total (ΔE_{total}), eletrônico (ΔE_{elet}) e geométrico (ΔE_{geom}) envolvidos na adsorção da molécula NO sobre Pd ₄ /γ-alumina.	166
Figura 31 –	Nomenclatura adotada para identificar todas as possibilidades de modos de adsorção sobre a superfície (110D) do modelo Al ₄₇ O ₇₇ H ₁₃ .	183
Figura 32 –	Vistas superior e lateral das estruturas mais estáveis (E_{rel} , kcal mol ⁻¹) formadas para o conjunto Pd ₁ /(110D)*.	184
Figura 33 –	Vistas superior e lateral das estruturas mais estáveis (E_{rel} , kcal mol ⁻¹) formadas para o conjunto Pd ₂ /(110D)*.	187
Figura 34 –	Vistas superior e lateral das estruturas mais estáveis (E_{rel} , kcal mol ⁻¹) formadas para o conjunto Pd ₃ /(110D)*.	188
Figura 35 –	Vistas superior e lateral das estruturas mais estáveis (E_{rel} , kcal mol ⁻¹) formadas para o conjunto Pd ₄ /(110D)*.	189
Figura 36 –	Vistas superior e lateral das estruturas mais estáveis (E_{rel} , kcal mol ⁻¹) formadas para o conjunto Pd ₅ /(110D)*.	191
Figura 37 –	Vistas superior e lateral das estruturas mais estáveis (E_{rel} , kcal mol ⁻¹) formadas para o conjunto Pd ₆ /(110D)*.	192

Figura 38 – Vistas superior e lateral das estruturas mais estáveis (E_{rel} , kcal mol ⁻¹) formadas para o conjunto Pd ₇ /(110D)*	194
Figura 39 – Caminho selecionado de maior estabilidade (E_{rel} , em kcal mol ⁻¹) para o crescimento de um aglomerado de paládio Pd _n (n=1–7) sobre o modelo de γ -alumina Al ₄₇ O ₇₇ H ₁₃	195
Figura 40 – Aglomerados Pd _n (n=1–7) com a conformação obtida pela interação com a γ -alumina (a–f, e', f') e otimizados isoladamente (g–l).....	197
Figura 41 – Vistas superior e lateral das estruturas formadas para o conjunto Pd ₇ /(110D)* a partir da estrutura VI-1 e suas respectivas energias relativas (em kcal mol ⁻¹).....	203
Figura 42 – Numeração dos íons nos modelos de γ -alumina Al ₁₃ O ₂₃ H ₇ (110D) e Al ₁₄ O ₂₄ H ₆ (110C).....	234
Figura 43 – Estruturas resultantes do processo de otimização de Pd ₄ planar sobre a face (110D) do modelo de γ -alumina, a partir dos modos de aproximação paralelo (a, a', a'') e perpendicular (b, b', b''), e respectivas energias absolutas (em Hartree) calculadas com os conjuntos base 6-31G(d) e LANL2DZ (entre parênteses) para a unidade γ -alumina.....	235
Figura 44 – Vista frontal dos aglomerados NO/Pd ₄ nos arranjos <i>boat</i> e <i>butterfly</i> nos modos de adsorção <i>bridge</i> e <i>hollow</i>	249
Figura 45 – Vistas superior (a, b, c) e lateral (a', b', c') do modelo de γ -alumina Al ₈₄ O ₁₃₂ H ₆ : faces (110D) (b, b') e (110C) (c, c).....	251
Figura 46 – Distribuição de carga pelos métodos NBO e Hirshfeld (entre parênteses) nas faces (110D) (a) e (110C) (b) do modelo de γ -alumina Al ₈₄ O ₁₃₂ H ₆	251
Figura 47 – Vistas superior e lateral das estruturas menos estáveis (E_{rel} , kcal mol ⁻¹) formadas para o conjunto Pd ₁ /(110D)*	258
Figura 48 – Vistas superior e lateral das estruturas menos estáveis (E_{rel} , kcal mol ⁻¹) formadas para o conjunto Pd ₂ /(110D)*	259
Figura 49 – Vistas superior e lateral das estruturas menos estáveis (E_{rel} , kcal mol ⁻¹) formadas para o conjunto Pd ₃ /(110D)*	259

Figura 50 –	Vistas superior e lateral das estruturas menos estáveis (E_{rel} , kcal mol ⁻¹) formadas para o conjunto Pd ₄ /(110D)*	260
Figura 51 –	Vistas superior e lateral das estruturas menos estáveis (E_{rel} , kcal mol ⁻¹) formadas para o conjunto Pd ₅ /(110D)*	261
Figura 52 –	Vistas superior e lateral das estruturas menos estáveis (E_{rel} , kcal mol ⁻¹) formadas para o conjunto Pd ₆ /(110D)*	262
Figura 53 –	Vistas superior e lateral das estruturas menos estáveis (E_{rel} , kcal mol ⁻¹) formadas para o conjunto Pd ₇ /(110D)*	263
Quadro 1 –	Etapas da rotina SCF HF	77

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 –	Representação de uma Função do Tipo Slater (STO) e de uma Função do Tipo Gaussiana (GTO) (a), variação da forma da função de acordo com a mudança do coeficiente (b) e conjuntos base STO-LG (L = 1–4) para a representação de um STO (1s, $\xi = 1$) (c).....	79
Gráfico 2 –	Esquema representativo da variação da energia de interação (E_{int}) entre duas espécies com a distância (r) e suas componentes atrativa e repulsiva.....	108
Gráfico 3 –	Diagrama de nível de energia para a formação da interação doador→aceptor (i→j).....	120
Gráfico 4 –	Energia de coesão (E_{coe} , em kcal mol ⁻¹) dos aglomerados Pd ₄ planar, tetraédrico, <i>boat</i> e <i>butterfly</i> (os dois últimos isolados e suportados).....	143
Gráfico 5 –	Energia de ligação de cada átomo de paládio (em kcal mol ⁻¹) nos complexos Pd ₄ /γ-alumina ($E_{lig}(Pd_4/sup)$) e nas respectivas unidades isoladas Pd ₄ ($E_{lig}(Pd_4)$) e γ-alumina ($E_{lig}(sup)$).....	147
Gráfico 6 –	Análise de decomposição da energia (EDA) de adsorção (em percentual) nos conjuntos Pd _{1(sp)} /γ-alumina, calculada com a metodologia B3LYP/6-31G(γ-alumina)/LANL2DZ(Pd): (110D) (a) e (110C) (b).....	150
Gráfico 7 –	Energia de deleção média ($\overline{E}_{del}$, em kcal mol ⁻¹) por interação envolvida nos processos de doação e retrodoação metal–suporte nos aglomerados Pd ₄ /γ-alumina na ausência (a) e na presença (b) da molécula NO (quando adsorvida em modo <i>bridge</i>) e $\overline{E}_{del}$ média por átomo na interação metal–metal nos aglomerados Pd ₄ isolados e suportados e na presença e na ausência de NO (c).....	153
Gráfico 8 –	Contribuição percentual (%) dos efeitos MSI eletrônico e geométrico na energia de adsorção da molécula NO nos sistemas Pd ₄ /γ-alumina.....	168

Gráfico 9 –	Distâncias médias de ligação ($\bar{d}$, em Å) Pd–Al _o e Pd–O nos conjuntos Pd _n /(110D)* (a) e Pd–Pd nos sistemas Pd _n suportados (sup) e otimizados isoladamente (iso,oti) (b) e número de coordenação médio ($\overline{NC}$) nestes mesmos aglomerados Pd _n (c).....	196
Gráfico 10 –	Energia de adsorção média ($\overline{E_{ad}}$) de Pd _n sobre o suporte (110D)* (a), energias de coesão média ($\overline{E_{coe}}$) (b) e de nucleação (E_{nuc}) (c) de Pd _n na presença (sup) e na ausência do suporte (iso,sp) (todas as energias em kcal mol ⁻¹).....	199
Gráfico 11 –	Carga NBO (em $\bar{e}$) total sobre os aglomerados Pd _n (a), individual sobre cada átomo de paládio (b) e sobre os íons alumínio (c) e oxigênio (d) envolvidos nos sítios de adsorção na face (110D)* dos conjuntos Pd _n /γ-alumina e energia de deleção total (em kcal mol ⁻¹) envolvida nos processos de doação (e) e retrodoação (f) eletrônica Pd↔γ-alumina com as respectivas contribuições das interações Pd–Al _o e Pd–O.....	201
Gráfico 12 –	Análise de decomposição da energia (EDA) de adsorção (em kcal mol ⁻¹) nos conjuntos Pd _{1(sp)} /γ -alumina: (110D) (a) e (110C) (b).....	237
Gráfico 13 –	Distribuição de densidade de spin sobre os íons do modelo Al ₁₄ O ₂₄ H ₆ (110C) calculado no estado de spin eletrônico tripleto.....	250

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Parâmetros geométricos experimentais para o <i>bulk</i> de γ -alumina (distâncias de ligação em angstrom (Å) e ângulos de ligação em grau (°)).....	124
Tabela 2 –	Energia relativa (E_{rel} , em kcal mol ⁻¹) e contaminação de spin (S^2 e $S^2(A)$, A=aniquilado) calculados para o modelo de γ -alumina Al ₁₃ O ₂₃ H ₇ em diferentes estados de spin eletrônico (ESE) com as metodologias B3LYP/6-31G(d).....	139
Tabela 3 –	Energia relativa (E_{rel} , em kcal mol ⁻¹) e contaminação de spin (S^2 e $S^2(A)$, A=aniquilado) calculados para o conjunto Pd ₄ /(110D) em diferentes estados de spin eletrônico (ESE) com a metodologia B3LYP/6-31G(d)(γ -alumina)/LANL2DZ(Pd).....	140
Tabela 4 –	Distâncias de ligação (em Å) e ângulos de ligação (em °) nos sistemas Pd _{1(sp)} / γ -alumina e Pd _{1(oti)} / γ -alumina [†]	145
Tabela 5 –	Energia de nucleação de Pd(5) em Pd ₄ / γ -alumina ($E_{nuc(sup)}$) e em Pd ₄ ($E_{nuc(iso)}$) e energia de ligação de Pd(5) em γ -alumina ($E_{lig(sup)}$) (em kcal mol ⁻¹).....	158
Tabela 6 –	Energia de adsorção da molécula NO (E_{ad} , kcal mol ⁻¹) sobre os conjuntos Pd ₄ / γ -alumina nos respectivos sítios Pd-íon, parâmetros geométricos (distância de ligação, em Å, e ângulo de ligação, em °) destes sistemas e carga NBO (em $\bar{e}$) sobre as unidades γ -alumina, Pd ₄ e NO e sobre os átomos de paládio ao qual NO ancora.....	160
Tabela 7 –	Análise do processo de retrodoação eletrônica Pd→NO nos sistemas NO/Pd ₄ suportados e isolados, nos arranjos <i>boat</i> e <i>butterfly</i> , em modo de adsorção de NO <i>bridge</i> (Energia de perturbação de segunda ordem envolvida no processo de retrodoação individual ($E_{R(I)}$) e total ($E_{R(T)}$) em kcal mol ⁻¹ , ocupação do orbital (oc.) em $\bar{e}$, hibridização do orbital para Pd e caráter do orbital 2 π^* do NO em porcentagem).....	163

Tabela 8 –	Energia de adsorção da molécula NO (E_{ad} , kcal mol ⁻¹) sobre os aglomerados Pd ₄ isolados nos arranjos <i>boat</i> e <i>butterfly</i> em modo <i>ontop</i> e <i>bridge</i> , parâmetros geométricos (distância de ligação, em Å, e ângulo de ligação, em °) destes sistemas e carga NBO (em $\bar{e}$) sobre as unidades Pd ₄ e NO e sobre os átomos de paládio ao qual NO ancora.....	165
Tabela 9 –	Efeitos MSI total (ΔE_{total}), eletrônico (ΔE_{elet}) e geométrico (ΔE_{geom}) (todos em kcal mol ⁻¹) na energia de adsorção da molécula NO sobre os sistemas Pd ₄ /γ-alumina.....	167
Tabela 10 –	Energia relativa (E_{rel} , em kcal mol ⁻¹) e contaminação de spin (S^2 e $S^2(A)$, A=aniquilado) calculados para o modelo de γ-alumina Al ₄₇ O ₇₇ H ₁₃ em diferentes estados de spin eletrônico (ESE) com a metodologia 3-21G/6-31G(d)/LC-ωPBE.....	182
Tabela 11 –	Energia relativa (E_{rel}) entre as estruturas Pd _n /(110D)* (n=1–3) formadas, energia de adsorção (E_{ad}) de Pd _n sobre o suporte (todas as energias em kcal mol ⁻¹) e distâncias médias de ligação Pd–X ($\bar{d}$ em Å, X = Al _o , O e Pd) nestes conjuntos.....	185
Tabela 12 –	Energia relativa (E_{rel}) entre as estruturas Pd _n /(110D)* (n=4 e 5) formadas, energia de adsorção (E_{ad}) de Pd _n sobre o suporte (todas as energias em kcal mol ⁻¹) e distâncias médias de ligação Pd–X ($\bar{d}$ em Å, X = Al _o , O e Pd) nestes conjuntos.....	190
Tabela 13 –	Energia relativa (E_{rel}) entre as estruturas Pd ₆ /(110D)* formadas, energia de adsorção (E_{ad}) de Pd _n sobre o suporte (todas as energias em kcal mol ⁻¹) e distâncias médias de ligação Pd–X ($\bar{d}$ em Å, X = Al _o , O e Pd) nestes conjuntos.....	192
Tabela 14 –	Energia relativa (E_{rel}) entre as estruturas Pd ₇ /(110D)* formadas, energia de adsorção (E_{ad}) de Pd _n sobre o suporte (todas as energias em kcal mol ⁻¹) e distâncias médias de ligação Pd–X ($\bar{d}$ em Å, X = Al _o , O e Pd) nestes conjuntos.....	193
Tabela 15 –	Distribuição de carga (em $\bar{e}$) nos íons dos modelos de γ-alumina Al ₁₃ O ₂₃ H ₇ e Al ₁₄ O ₂₄ H ₆ calculada com os métodos NBO, Hirshfeld (Hirsh.), MSK e Mulliken (Mul.).....	233

Tabela 16 –	Distância (em Å) e ângulo (em °) de ligação entre os átomos de paládio nos aglomerados Pd ₄ com arranjos planar (em simetria <i>D</i> _{2h} – <i>single point</i>) e tetraédrico (<i>C</i> _s – resultante da otimização da forma planar isolada e <i>T</i> _d – <i>single point</i>).....	236
Tabela 17 –	Energia de ligação de cada átomo de paládio (em kcal mol ⁻¹) nos complexos Pd ₄ /γ-alumina (<i>E</i> _{lig(Pd₄/sup)) e nas respectivas unidades isoladas Pd₄ (<i>E</i>_{lig(Pd₄)) e γ-alumina (<i>E</i>_{lig(sup)}).....}}	236
Tabela 18 –	Distribuição de carga (em $\bar{e}$) nos aglomerados Pd ₄ /(110D) e Pd ₄ /(110C) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld (Hirsh.), MSK e Mulliken (Mul.).....	238
Tabela 19 –	Distribuição de carga (em $\bar{e}$) sobre os átomos de paládio nos aglomerados Pd ₄ <i>boat</i> (110D) e <i>butterfly</i> (110C) isolados calculada com os métodos NBO, Hirshfeld (Hirsh.), MSK e Mulliken (Mul.).....	239
Tabela 20 –	Distribuição de carga (em $\bar{e}$) nos aglomerados Pd _{1(sp)} /(110D) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken.....	240
Tabela 21 –	Distâncias de ligação Pd–Pd e Pd–íon (em Å) nos aglomerados Pd ₅ /γ-alumina.....	242
Tabela 22 –	Distribuição de carga (em $\bar{e}$) nos aglomerados Pd ₅ /(110D) e Pd ₅ isolado (<i>single point</i>) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken.....	243
Tabela 23 –	Energia relativa (<i>E</i> _{rel} , em kcal mol ⁻¹) e contaminação de spin (<i>S</i> ² e <i>S</i> ² (A), A=aniquilado) calculados para os aglomerados NO/Pd ₄ /γ-alumina e NO/Pd ₄ em diferentes estados de spin eletrônico (ESE) com o funcional B3LYP e os conjuntos base 6-311+G(d)/LANL2DZ/6-31G(d) e 6-311+G(d)/LANL2DZ, respectivamente.....	245
Tabela 24 –	Distribuição de carga (em $\bar{e}$) nos aglomerados NO/Pd ₄ /(110D) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken.....	246
Tabela 25 –	Distribuição de carga (em $\bar{e}$) nos aglomerados NO/Pd ₄ <i>boat</i> (110D) e <i>butterfly</i> (110C) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken.....	248

Tabela 26 –	Energia de adsorção da molécula NO (E_{ad} , kcal mol ⁻¹) sobre os aglomerados Pd ₄ isolados nos arranjos <i>boat</i> e <i>butterfly</i> , em modo <i>bridge</i> e <i>hollow</i> , parâmetros geométricos (distância de ligação, em Å, e ângulo de ligação, em °) destes sistemas e carga NBO (em $\bar{e}$) sobre as unidades Pd ₄ e NO e sobre os átomos de paládio ao qual NO ancora.....	249
Tabela 27 –	Energia relativa (E_{rel} , em kcal mol ⁻¹) e contaminação de spin (S^2 e $S^2(A)$, A=aniquilado) calculados para o modelo de γ -alumina Al ₁₄ O ₂₄ H ₆ em diferentes estados de spin eletrônico (ESE) com a metodologia B3LYP/6-31G(d).....	250
Tabela 28 –	Energia relativa (E_{rel} , em kcal mol ⁻¹) e contaminação de spin (S^2 e $S^2(A)$, A=aniquilado) calculados para o conjunto Pd ₄ /(110C) em diferentes estados de spin eletrônico (ESE) com a metodologia B3LYP/6-31G(d)(γ -alumina)/LANL2DZ(Pd).....	250
Tabela 29 –	Distribuição de carga (em $\bar{e}$) nos aglomerados Pd _{1(sp)} /(110C) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken.....	252
Tabela 30 –	Distribuição de carga (em $\bar{e}$) nos aglomerados Pd ₅ /(110C) e Pd ₅ isolado (<i>single point</i>) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken.....	254
Tabela 31 –	Distribuição de carga (em $\bar{e}$) nos aglomerados NO/Pd ₄ /(110C) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken.....	256
Tabela 32 –	Distâncias de ligação Pd–Pd e Pd–X (em Å, X = Pd, Al _o , O), considerando os átomos vizinhos, nos aglomerados Pd _n /(110D)* (n=1–7).....	264
Tabela 33 –	Carga total em Pd _n suportado em (110D)* calculada com os métodos NBO, Hirshfeld (Hirsh.), MSK e Mulliken (Mul.).....	264

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
aa	Átomo a átomo
AA	Todos os elétrons
ACM	Método de Conexão Adiabática
ALD	Deposição de Camada Atômica
AO	Orbital atômico
BO	Born-Oppenheimer
BSSE	Erro de Superposição de Base
ccp	Empacotamento compacto cúbico
CAM	Método Atenuante de Coulomb
CC	<i>Coupled Cluster</i>
CCSD-T	<i>Coupled Cluster single-double and triple</i>
CGF	Função Gaussiana Contraída
CI	Interação de Configuração
CP-NMR	NMR com Polarização Cruzada
CUS	Sítios coordenativamente não-saturados
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
DFT-D	Teoria do Funcional de Densidade com correções empíricas de dispersão
DFT+U	Teoria do Funcional de Densidade com correção de Hubbard
DNP SENS	Espectroscopia de NMR Aprimorada de Superfície por Polarização Nuclear Dinâmica
DRX	Difração de Raios X
DZ	<i>Double zeta</i>
ECP	Potencial Efetivo de Caroço
EDA	Análise da Decomposição da Energia
EMSI	Interação Metal–Suporte Eletrônica

ESE	Estado de Spin Eletrônico
EXAFS	Espectroscopia da Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida
fcc	Cúbico de Face Centrada
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado
GTO	Orbital do Tipo Gaussiana
hcp	Empacotamento compacto hexagonal
HF	Hartree-Fock
HOMO	Orbital Molecular de Mais Alta Energia Ocupado
IR	Infravermelho
KS	Kohn-Sham
LCAO	Combinação Linear de Orbitais Atômicos
LDA	Aproximação da Densidade Local
LMOEDA	Análise da Decomposição da Energia por Orbital Molecular Localizado
LSDA	Aproximação da Densidade de Spin Local
LUMO	Orbital Molecular de Mais Baixa Energia Desocupado
MAS NMR	Ressonância Magnética Nuclear com técnica de Giro de Ângulo Mágico
MEP	Potencial Eletrostático Molecular
MMI	Interação Metal–Metal
MO	Orbital molecular
MP2	Teoria de Perturbação de Segunda-ordem de Møller-Plesset
MP4	Teoria de Perturbação de Quarta-ordem de Møller-Plesset
MSI	Interação Metal–Suporte
MSK	Modelo de cálculo de cargas atômicas de Merz–Singh–Kollman
NAO	Orbital Natural Atômico
NBO	Orbital Natural de Ligação
NC	Número de coordenação
NHO	Orbital Natural Híbrido
NLMO	Orbital Natural Molecular Localizado
NMB	Base Natural Mínima
NMR	Ressonância Magnética Nuclear

NRB	Base Natural de Rydberg
PBC	Condições Periódicas de Contorno
PDF	Função de Distribuição de Par
PES	Superfície de Energia Potencial
pp	Partícula a partícula
QCI	Interação de Configuração Quadrática
RHF	Hartre-Fock Restrito
QM/MM	Mecânica Quântica/Mecânica Molecular
SCF	Campo Autoconsistente
SD	Determinante de Slater
SI	Sistema Internacional de Unidades
SMSI	Interação Metal–Suporte Forte
STM	Microscopia de Varredura por Tunelamento
STO	Orbital do Tipo Slater
SXPD	Difração de Raios X de Pó com luz Síncrotron
TDDFT	Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TGA-DSC	Análise Termogravimétrica acoplada à técnica de Colorimetria Exploratória Diferencial
TWC	Catalisadores de Três Vias
TZ	<i>Triple zeta</i>
UHF	Hartree-Fock irrestrito
UHV	Ultra-Alto Vácuo
UKS	Kohn-Sham irrestrito
XPS	Espectroscopia de Fotolétrons excitados por raios X
X α -SW-SCF	X α -Onda Espalhada-Campo Autoconsistente
WGS	Deslocamento Gás-Água
WMSI	Interação Metal–suporte Fraca

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	25
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
1.1	Interação Metal–Suporte (MSI)	28
1.1.1	<u>Efeito eletrônico</u>	31
1.1.2	<u>Efeito geométrico</u>	34
1.1.3	<u>Efeito bifuncional</u>	35
1.2	Aglomerados metálicos	36
1.3	Interação Metal–Suporte <i>versus</i> Interação Metal–Metal (MSI x MMI)	41
1.4	Alumina (Al₂O₃)	43
1.4.1	<u>γ-Al₂O₃</u>	45
2	OBJETIVO	56
2.1	Objetivo geral	56
2.2	Objetivos específicos	56
3	MÉTODOS	58
3.1	A equação de Schrödinger	58
3.2	Teoria Hartree-Fock (HF)	66
3.2.1	<u>Funções de base</u>	79
3.2.2	<u>Potencial Efetivo de Carço (ECP)</u>	83
3.3	Teoria do Funcional de Densidade (DFT)	84
3.3.1	<u>Aproximação da Densidade Local (LDA)</u>	100
3.3.2	<u>Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)</u>	102
3.3.3	<u>Funcionais híbridos</u>	103
3.3.4	<u>Correção de efeitos de autointeração, de longa distância e de descontinuidade derivativa</u>	105
3.4	Erro de Superposição de Base (BSSE)	108
3.5	Análise de Decomposição de Energia (EDA)	109
3.6	Métodos de cálculo de cargas atômicas	112
3.6.1	<u>Mulliken</u>	113

3.6.2	<u>Hirshfeld</u>	115
3.6.3	<u>Merz-Singh-Kollman (MSK)</u>	117
3.7	Análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO)	118
3.8	Metodologia	122
3.8.1	<u>Parâmetros geométricos</u>	122
3.8.1.1	Parte I.....	122
3.8.1.2	Parte II.....	127
3.8.2	<u>Parâmetros energéticos</u>	130
3.8.3	<u>Parâmetros eletrônicos</u>	133
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	136
4.1	Parte I – Estudo comparativo da interação metal–suporte em aglomerados Pd₄/γ-alumina com a exposição das superfícies (110D) e (110C) do suporte	136
4.1.1	<u>Modelo de γ-alumina Al₁₃O₂₃H₇ (110D)</u>	136
4.1.2	<u>Adsorção de Pd₄ sobre a face (110D) da γ-alumina</u>	140
4.1.3	<u>Adsorção de um átomo de paládio sobre Pd₄/(110D)</u>	156
4.1.4	<u>Adsorção de NO sobre Pd₄/(110D)</u>	158
4.1.4.1	Avaliação do efeito MSI na adsorção de NO.....	164
4.1.5	<u>Análise comparativa dos sistemas Pd₄/γ-alumina</u>	169
4.1.5.1	Frente o ancoramento do quinto átomo de paládio.....	175
4.1.5.2	Frente à adsorção de NO.....	177
4.1.5.2.1	Nos arranjos Pd ₄ na ausência do suporte (<i>boat versus butterfly</i>).....	179
4.2	Parte II – Estudo do crescimento sequencial de aglomerados de paládio (Pd_n, n=1–7) sobre a superfície (110D) da γ-alumina	181
4.2.1	<u>Modelo de γ-alumina Al₄₇O₇₇H₁₃</u>	182
4.2.2	<u>Crescimento de partícula Pd_n sobre Al₄₇O₇₇H₁₃</u>	183
	CONCLUSÕES	205
	REFERÊNCIAS	208
	APÊNDICE A – Resultados adicionais da PARTE I	233
	APÊNDICE B – Resultados adicionais da PARTE II	258

INTRODUÇÃO

Catalisadores heterogêneos são amplamente empregados em processos industriais (químicos, petroquímicos, agroquímicos e farmacêuticos), além da vasta aplicação no setor energético, nas etapas de coleta, conversão e armazenamento de energia, e também de proteção ambiental, como nos catalisadores automotivos (BLIGAARD; NØRSKOV, 2008; SCHAUERMANN et al., 2013).

Um sistema catalítico heterogêneo típico consiste em partículas metálicas depositadas em espécies sólidas, os suportes, sendo muito comumente utilizados óxidos metálicos (GAO; GOODMAN, 2012). O objetivo primário do emprego de suportes é facilitar a dispersão e estabilização dos átomos metálicos, maximizando assim a superfície de contato com as moléculas reagentes e retardando o processo de crescimento de partícula, que leva ao bloqueio de sítios de adsorção e gradual diminuição da eficiência catalítica (sinterização) (TANG et al., 2017). Entretanto, atualmente é bem estabelecida na literatura a existência de interação química na interface metal-suporte, a MSI (no inglês, *Metal-Support Interaction*), a qual é capaz de influenciar a relação estrutura-*performance* destes materiais (GUO; ZHANG, 2018; TAUSTER; FUNG; GARTEN, 1978).

O efeito MSI, resultante da ocorrência de transferências eletrônicas metal↔suporte, da migração de espécies do suporte para a superfície metálica ou ainda da existência de sítios catalíticos na interface metal/substrato, pode atenuar ou melhorar a capacidade do catalisador de quimissorver determinados adsorvatos (CAMPBELL, 2012; PAN et al., 2017). Além disso, em competição com uma interação simultânea promovida entre os átomos do metal (MMI, *Metal-Metal Interaction*), a MSI também controla a morfologia e o mecanismo de crescimento da partícula metálica (MURATA et al., 2017; PRATES et al., 2017; VALERO; RAYBAUD; SAUTET, 2007; WANG et al., 2017).

O desenvolvimento de técnicas experimentais de síntese e caracterização de alta precisão, permite hoje a produção de catalisadores constituídos por partículas metálicas suportadas de dimensão subnanométrica (CORTESE et al., 2018). Estudos com estes tipos de sistemas, em grande parte, visam o aprimoramento da atividade, seletividade e estabilidade; parâmetros fundamentais para o chamado *design* racional de catalisadores heterogêneos (GOODMAN; SCHWALBE; CARGNELLO, 2017).

Aliados ao uso de ferramentas computacionais, tais estudos permitem a investigação, em nível atômico, de fatores como *geometria e estrutura eletrônica das unidades metal e suporte, natureza e intensidade da MSI e da MMI, sentido e magnitude das transferências eletrônicas nas interfaces metal-suporte, metal-metal e metal-adsorvato, identificação de orbitais envolvidos nestes fluxos de elétrons*, entre outros (CARNEIRO; CRUZ, 2008; PRATES et al., 2017; VAN DEELEN; MEJÍA; JONG, 2019). O entendimento destes pontos e como eles se relacionam é fundamental para a elucidação de fenômenos ainda pouco compreendidos e para produção de catalisadores mais eficientes.

Dentre as diversas possibilidades de combinações de suportes óxidos e espécies metálicas, este trabalho se concentra no estudo de modelos teóricos de catalisadores de paládio suportado em γ -alumina (γ -Al₂O₃). Estes sistemas mostram-se bastante eficazes em processos como os de hidrogenação e oxidação de hidrocarbonetos (HUU et al., 2017; SI et al., 2017) e no tratamento dos gases produzidos pela queima de combustíveis em automóveis, principalmente CO, NO_x (óxidos de nitrogênio) e CH₄, caracterizando os chamados catalisadores de três vias (*three way catalysts*, TWC) (BŘEZINA et al., 2020; CHEN et al., 2021b; MAJUMDAR et al., 2019). Embora a γ -alumina seja extensivamente utilizada como suporte catalítico, ainda há sérias divergências na literatura quanto ao seu arranjo estrutural, principalmente quanto ao arranjo cristalino e distribuição dos cátions alumínio com arranjo octaédrico (Al_o) e tetraédrico (Al_t) no *bulk* e na superfície (PRINS, 2020). Por meio de cálculos computacionais mecânico-quânticos em nível DFT (no inglês, *Density Functional Theory*, ou Teoria do Funcional de Densidade) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) este estudo realiza uma investigação dos efeitos MSI e MMI em modelos de catalisadores de Pd/ γ -alumina, mediante à exposição de duas superfícies distintas do suporte ((110D) e (110C)), e de como eles atuam no processo de adsorção da molécula NO e no crescimento do aglomerado metálico.

A estrutura desta Tese está subdividida nos seguintes tópicos: Introdução, Revisão bibliográfica, Objetivos (geral e específico), Métodos, Metodologia, Resultados e Discussão, Conclusões, Referências bibliográficas e Apêndices.

A seção de *Revisão bibliográfica* inicia-se pelo tema mais geral, *interação metal-suporte* e suas origens. Em seguida é feita uma descrição da classificação dos aglomerados metálicos quanto ao tamanho, métodos de síntese e apresentação de

catalisadores com partículas metálicas nano- e subnanométricas suportadas. Posteriormente são mostrados trabalhos experimentais e teóricos que exploram a relação MSI/MMI no controle da morfologia e do crescimento da partícula metálica e na interação do catalisador com moléculas adsorvato. Na parte final deste tópico é apresentado um histórico do desenvolvimento de modelos para a elucidação da estrutura da γ -alumina. Na seção seguinte são definidos os *Objetivos* deste trabalho.

A seção posterior delinea a apresentação do estado da arte dos *Métodos* aplicados para a obtenção dos resultados. Com o intuito de facilitar a compreensão, os resultados deste trabalho foram divididos em duas partes: I – *Estudo comparativo da interação metal-suporte em aglomerados Pd₄/γ-alumina com a exposição das superfícies (110D) e (110C) do suporte* e II – *Estudo do crescimento sequencial de um aglomerado de paládio (Pd_n) sobre a superfície (110D) da γ-alumina*. Este particionamento é feito a partir da metodologia, que também é dividida quanto aos parâmetros de cálculo *geométricos, energéticos e eletrônicos* obtidos.

Na *Parte I* da seção de *Resultados e Discussão*, é feita inicialmente uma apresentação do modelo de γ -alumina proposto para expor a superfície (110D). Posteriormente é relatada a etapa de deposição do aglomerado de paládio sobre este modelo de suporte. Em seguida, são apresentados os parâmetros geométricos, energéticos, incluindo uma Análise de Decomposição de Energia pelo método LMOEDA (SU; LI, 2009) e eletrônicos, estes últimos obtidos por meio de cálculos dos Orbitais Naturais de Ligação (FOSTER; WEINHOLD, 1980; REED; WEINHOLD, 1983, 1985; REED; WEINSTOCK; WEINHOLD, 1985), para o conjunto Pd₄/γ-alumina formado. Após isso, são descritos os resultados referentes à aproximação de um quinto átomo de paládio e da molécula de NO sobre os aglomerados Pd₄ suportados e isolados. Por fim, é realizada uma comparação entre todos estes resultados com aqueles obtidos com o modelo de γ -alumina construído para expor a superfície (110C), em parte publicados em Prates et al. (2017). Na *Parte II*, os resultados referentes às etapas de crescimento sequencial de um aglomerado Pd_n (n=1–7) sobre a superfície (110D) de um modelo maior de γ -alumina são apresentados e discutidos. O trabalho se encerra com as *Conclusões* obtidas em ambos os estudos, com as *Referências bibliográficas* e com dois *Apêndices* contendo figuras, gráficos e tabelas suplementares.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Interação Metal–Suporte (MSI)

Evidências de que interações químicas são promovidas na interface metal–suporte e de que as mesmas podem ser responsáveis por determinadas propriedades e pelo comportamento de sistemas catalíticos são apontadas pelo menos desde a década de 1930. Adadurov, em 1935, relatou que, dependendo do raio e da valência dos átomos pertencentes ao suporte, este pode apresentar a capacidade de polarizar os átomos das partículas metálicas diretamente ancorados a ele. Tal efeito, conhecido na época pelo termo “efeito do suporte” (no inglês, *carrier effect*), seria capaz de alterar as propriedades do catalisador (ADADUROV, 1935 apud SOLYMOSI, 1968). Selwood (1951 apud SOLYMOSI, 1968) verificou que íons de metais de transição (manganês (Mn), níquel (Ni) e ferro (Fe)) ao entrarem em contato com suportes diamagnéticos, como os óxidos de magnésio (MgO), alumínio (alumina, Al_2O_3) e titânio (titânia, TiO_2), assumiam a valência dos íons metálicos do suporte.

Taylor, Yates e Sinfelt (1964) avaliaram a atividade de catalisadores de níquel suportado em sílica (SiO_2), alumina e sílica-alumina ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) frente às moléculas de metano (CH_4) e etano (C_2H_4). Os autores observaram que a mudança do suporte influencia no grau de dispersão dos átomos de níquel. Entretanto, a área específica das partículas metálicas não apresenta correlação direta com a atividade catalítica. Do suporte sílica-alumina para sílica há um aumento da área específica de níquel em quase duas vezes (de $6,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $13,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). A eficiência catalítica com o suporte sílica sofre, porém, um aumento de 100 vezes em comparação com a sílica-alumina. Da sílica para alumina, a área específica aumenta de $13,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para $15,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, entretanto a atividade catalítica diminui 1,7 vezes. Tais resultados sugeriram que interações específicas entre o metal e o suporte poderiam estar influenciando os fenômenos verificados. Dalla Betta e Boudart (1972 apud TAUSTER; FUNG; GARTEN, 1978) observaram que um catalisador de platina suportada em zeólita Y possui alta atividade, que seria inesperada, para processos de hidrogenação, isomerização e hidrogenólise. Esta observação foi atribuída a uma deficiência de

elétrons dos aglomerados de platina devido a uma possível transferência eletrônica para a zeólita.

Todos estes estudos relatados evidenciaram, portanto, a necessidade de investigações mais profundas acerca dos fenômenos, ainda muito pouco compreendidos na época, que poderiam ocorrer na interface metal-suporte e que explicassem a melhor ou pior eficiência dos sistemas catalíticos em uso para determinadas reações.

Somente em 1978, porém, foram publicados estudos que de fato consolidaram a ideia da existência de tais efeitos. Tauster e colaboradores investigaram catalisadores de alguns metais nobres do grupo VIII-B da tabela periódica (Ru, Rh, Pd, Os, Ir e Pt, Figura 1) suportados em titânia (TiO_2). Quando reduzidos em baixa temperatura (200 °C), estes catalisadores apresentam alta capacidade de adsorver H_2 e CO, porém quando esta redução é feita em temperatura mais alta (500 °C), a capacidade de adsorção é drasticamente reduzida (TAUSTER; FUNG; GARTEN, 1978). Posteriormente, a avaliação foi estendida para catalisadores de irídio suportado em óxidos metálicos dos grupos II-A (MgO), III-B (Sc_2O_3 , Y_2O_3), IV-B (ZrO_2 , HfO_2) e V-B (V_2O_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) (Figura 1, TAUSTER; FUNG, 1978). Foi observado que aqueles catalisadores com suportes pertencentes ao grupo V-B apresentam o mesmo comportamento que em TiO_2 , porém com Ta_2O_5 a temperatura de redução necessária para a desativação é de 700 °C. Experimentos de microscopia eletrônica e difração de raios X (DRX, no inglês, *X-ray Diffraction*) mostraram que a diminuição da atividade não ocorre devido à aglomeração da partícula metálica, processo denominado de sinterização. Estes trabalhos apontam, portanto, a ocorrência de interação química na interface metal-suporte, a qual foi atribuído o termo Interação Metal-Suporte Forte (SMSI, *Strong Metal-Support Interaction*). As hipóteses levantadas para explicar este fenômeno incluem a formação de ligações covalentes, envolvendo orbitais *d* do metal e do cátion metálico do suporte, ou de compostos intermetálicos ácido-base de Lewis. Posteriormente, o grupo apontou como uma das possíveis causas também a migração de espécies TiO_x do suporte para a superfície para partícula metálica (TAUSTER, 1987).

Atualmente, é conhecido que o efeito SMSI pode atuar melhorando a atividade, seletividade e estabilidade dos sistemas catalíticos (LI et al., 2019; SHI et al., 2021; VAN DEELEN; MEJÍA; JONG, 2019). Bruix e colaboradores (2012) estudaram catalisadores Pt/ $\text{CeO}_2(111)$ e Pt/ $\text{CeO}_x/\text{TiO}_2(110)$ para a reação de deslocamento gás-

água (no inglês, *Water-Gas Shift*, WGS). Por resultados teóricos em nível DFT e experimentais por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) eles apontaram a existência de um “novo efeito SMSI” que provoca perturbações eletrônicas em partículas pequenas de platina, quando em contato com o suporte céria, e que aumenta a capacidade do catalisador de dissociar as ligações O–H da água. Comportamento similar também foi observado por Senanayake, Rodriguez e Stacchiola (2013) em um catalisador Ni/CeO₂(111). A ocorrência de transferências eletrônicas torna este sistema muito eficiente para a produção de H₂ por reação WGS e por reforma a vapor de etanol, porém ineficiente para a metanação de CO.

Figura 1 – Principais elementos da tabela periódica presentes em catalisadores com efeito SMSI

I-A																VIII-A																	
1																18																	
1 H hidrogênio																2 He hélio																	
3 Li lítio																4 Be berílio																	
11 Na sódio																12 Mg magnésio																	
19 K potássio																20 Ca cálcio																	
37 Rb rubídio																38 Sr estrôncio																	
55 Cs césio																56 Ba bário																	
87 Fr frâncio																88 Ra rádio																	
13 B boro																14 C carbono																	
15 N nitrogênio																16 O oxigênio																	
17 F flúor																18 Ne neônio																	
19 K potássio																20 Ca cálcio																	
37 Rb rubídio																38 Sr estrôncio																	
55 Cs césio																56 Ba bário																	
87 Fr frâncio																88 Ra rádio																	
11 Na sódio																12 Mg magnésio																	
19 K potássio																20 Ca cálcio																	
37 Rb rubídio																38 Sr estrôncio																	
55 Cs césio																56 Ba bário																	
87 Fr frâncio																88 Ra rádio																	
13 Al alumínio																14 Si silício																	
15 P fósforo																16 S enxofre																	
17 Cl cloro																18 Ar argônio																	
29 Cu cobre																30 Zn zinco																	
47 Ag prata																48 Cd cádmio																	
79 Au ouro																80 Hg mercúrio																	
107 Bh bório																108 Hs hássio																	
137 Ts tennesso																138 Og oganessônio																	
11 Ni níquel																12 Zn zinco																	
21 Sc escândio																22 Ti titânio																	
39 Y itrio																40 Zr zircônio																	
57 La lantânio																58 Ce cério																	
71 Lu lutécio																72 Hf hafnício																	
89 Ac actínio																90 Th tório																	
103 Lr laurêncio																104 Rf rutherfordio																	
105 Db dubnio																106 Sg seabórgio																	
107 Bh bório																108 Hs hássio																	
109 Mt meitnério																110 Ds darmstádio																	
111 Rg roentgenio																112 Cn copernício																	
113 Nh nihônio																114 Fl fleróvio																	
115 Mc moscóvio																116 Lv livermório																	
117 Ts tennesso																118 Og oganessônio																	
119 Uu unúncio																120 Uub unbibírio																	
121 Uut ununtrio																122 Uuq unquádruplo																	
123 Uup unpentupio																124 Uuq unquádruplo																	
125 Uuh unheptupio																126 Uuq unquádruplo																	
127 Uus unseptupio																128 Uuq unquádruplo																	
129 Uuo unoktupio																130 Uuq unquádruplo																	
131 Uuh unheptupio																132 Uuq unquádruplo																	
133 Uuo unoktupio																134 Uuq unquádruplo																	
135 Uuh unheptupio																136 Uuq unquádruplo																	
137 Uuo unoktupio																138 Uuq unquádruplo																	
139 Uuh unheptupio																140 Uuq unquádruplo																	
141 Uuo unoktupio																142 Uuq unquádruplo																	
143 Uuh unheptupio																144 Uuq unquádruplo																	
145 Uuo unoktupio																146 Uuq unquádruplo																	
147 Uuh unheptupio																148 Uuq unquádruplo																	
149 Uuo unoktupio																150 Uuq unquádruplo																	
151 Uuh unheptupio																152 Uuq unquádruplo																	
153 Uuo unoktupio																154 Uuq unquádruplo																	
155 Uuh unheptupio																156 Uuq unquádruplo																	
157 Uuo unoktupio																158 Uuq unquádruplo																	
159 Uuh unheptupio																160 Uuq unquádruplo																	
161 Uuo unoktupio																162 Uuq unquádruplo																	
163 Uuh unheptupio																164 Uuq unquádruplo																	
165 Uuo unoktupio																166 Uuq unquádruplo																	
167 Uuh unheptupio																168 Uuq unquádruplo																	
169 Uuo unoktupio																170 Uuq unquádruplo																	
171 Uuh unheptupio																172 Uuq unquádruplo																	
173 Uuo unoktupio																174 Uuq unquádruplo																	
175 Uuh unheptupio																176 Uuq unquádruplo																	
177 Uuo unoktupio																178 Uuq unquádruplo																	
179 Uuh unheptupio																180 Uuq unquádruplo																	
181 Uuo unoktupio																182 Uuq unquádruplo																	
183 Uuh unheptupio																184 Uuq unquádruplo																	
185 Uuo unoktupio																186 Uuq unquádruplo																	
187 Uuh unheptupio																188 Uuq unquádruplo																	
189 Uuo unoktupio																190 Uuq unquádruplo																	
191 Uuh unheptupio																192 Uuq unquádruplo																	
193 Uuo unoktupio																194 Uuq unquádruplo																	
195 Uuh unheptupio																196 Uuq unquádruplo																	
197 Uuo unoktupio																198 Uuq unquádruplo																	
199 Uuh unheptupio																200 Uuq unquádruplo																	
201 Uuo unoktupio																202 Uuq unquádruplo																	
203 Uuh unheptupio																204 Uuq unquádruplo																	
205 Uuo unoktupio																206 Uuq unquádruplo																	
207 Uuh unheptupio																208 Uuq unquádruplo																	
209 Uuo unoktupio																210 Uuq unquádruplo																	
211 Uuh unheptupio																212 Uuq unquádruplo																	
213 Uuo unoktupio																214 Uuq unquádruplo																	
215 Uuh unheptupio																216 Uuq unquádruplo																	
217 Uuo unoktupio																218 Uuq unquádruplo																	
219 Uuh unheptupio																220 Uuq unquádruplo																	
221 Uuo unoktupio																222 Uuq unquádruplo																	
223 Uuh unheptupio																224 Uuq unquádruplo																	
225 Uuo unoktupio																226 Uuq unquádruplo																	
227 Uuh unheptupio																228 Uuq unquádruplo																	
229 Uuo unoktupio																230 Uuq unquádruplo																	
231 Uuh unheptupio																232 Uuq unquádruplo																	
233 Uuo unoktupio																234 Uuq unquádruplo																	
235 Uuh unheptupio																236 Uuq unquádruplo																	
237 Uuo unoktupio																238 Uuq unquádruplo																	
239 Uuh unheptupio																240 Uuq unquádruplo																	
241 Uuo unoktupio																242 Uuq unquádruplo																	
243 Uuh unheptupio																244 Uuq unquádruplo																	
245 Uuo unoktupio																246 Uuq unquádruplo																	
247 Uuh unheptupio																248 Uuq unquádruplo																	
249 Uuo unoktupio																250 Uuq unquádruplo																	
251 Uuh unheptupio																252 Uuq unquádruplo																	
253 Uuo unoktupio																254 Uuq unquádruplo																	
255 Uuh unheptupio																256 Uuq unquádruplo																	
257 Uuo unoktupio																258 Uuq unquádruplo																	
259 Uuh unheptupio																260 Uuq unquádruplo																	
261 Uuo unoktupio																262 Uuq unquádruplo																	
263 Uuh unheptupio																264 Uuq unquádruplo																	
265 Uuo unoktupio																266 Uuq unquádruplo																	
267 Uuh unheptupio																268 Uuq unquádruplo																	
269 Uuo unoktupio																270 Uuq unquádruplo																	
271 Uuh unheptupio																272 Uuq unquádruplo																	
273 Uuo unoktupio																274 Uuq unquádruplo																	
275 Uuh unheptupio																276 Uuq unquádruplo																	
277 Uuo unoktupio																278 Uuq unquádruplo																	
279 Uuh unheptupio																280 Uuq unquádruplo																	
281 Uuo unoktupio																282 Uuq unquádruplo																	
283 Uuh unheptupio																284 Uuq unquádruplo																	
285 Uuo unoktupio																286 Uuq unquádruplo																	
287 Uuh unheptupio																288 Uuq unquádruplo																	
289 Uuo unoktupio																290 Uuq unquádruplo																	
291 Uuh unheptupio																292 Uuq unquádruplo																	
293 Uuo unoktupio																294 Uuq unquádruplo																	
295 Uuh unheptupio																296 Uuq unquádruplo																	
297 Uuo unoktupio																298 Uuq unquádruplo																	
299 Uuh unheptupio																300 Uuq unquádruplo																	
301 Uuo unoktupio																302 Uuq unquádruplo																	
303 Uuh unheptupio																304 Uuq unquádruplo																	
305 Uuo unoktupio																306 Uuq unquádruplo																	
307 Uuh unheptupio																308 Uuq unquádruplo																	
309 Uuo unoktupio																310 Uuq unquádruplo																	
311 Uuh unheptupio																312 Uuq unquádruplo																	
313 Uuo unoktupio																314 Uuq unquádruplo																	
315 Uuh unheptupio																316 Uuq unquádruplo																	
317 Uuo unoktupio																318 Uuq unquádruplo																	
319 Uuh unheptupio																320 Uuq unquádruplo																	
321 Uuo unoktupio																322 Uuq unquádruplo																	
323 Uuh unheptupio																324 Uuq unquádruplo																	
325 Uuo unoktupio																326 Uuq unquádruplo																	
327 Uuh unheptupio																328 Uuq unquádruplo																	
329 Uuo unoktupio																330 Uuq unquádruplo																	
331 Uuh unheptupio																332 Uuq unquádruplo																	
333 Uuo unoktupio																334 Uuq unquádruplo																	
335 Uuh unheptupio																336 Uuq unquádruplo																	
337 Uuo unoktupio																338 Uuq unquádruplo																	
339 Uuh unheptupio																340 Uuq unquádruplo																	
341 Uuo unoktupio																342 Uuq unquádruplo																	
343 Uuh unheptupio																344 Uuq unquádruplo																	
345 Uuo unoktupio																346 Uuq unquádruplo																	
347 Uuh unheptupio																348 Uuq unquádruplo																	
349 Uuo unoktupio																350 Uuq unquádruplo																	
351 Uuh unheptupio																352 Uuq unquádruplo																	
353 Uuo unoktupio																354 Uuq unquádruplo																	
355 Uuh unheptupio																356 Uuq unquádruplo																	
357 Uuo unoktupio																358 Uuq unquádruplo																	
359 Uuh unheptupio																360 Uuq unquádruplo																	
361 Uuo unoktupio																362 Uuq unquádruplo																	
363 Uuh unheptupio																364 Uuq unquádruplo																	
365 Uuo unoktupio																366 Uuq unquádruplo																	
367 Uuh unheptupio																368 Uuq unquádruplo																	
369 Uuo unoktupio																370 Uuq unquádruplo																	
371 Uuh unheptupio																372 Uuq unquádruplo																	
373 Uuo unoktupio																374 Uuq unquádruplo																	
375 Uuh unheptupio																376 Uuq unquádruplo																	
377 Uuo unoktupio																378 Uuq unquádruplo																	
379 Uuh unheptupio																380 Uuq unquádruplo																	
381 Uuo unoktupio																382 Uuq unquádruplo																	
383 Uuh unheptupio																384 Uuq unquádruplo																	
385 Uuo unoktupio																386 Uuq unquádruplo																	
387 Uuh unheptupio																388 Uuq unquádruplo																	
389 Uuo unoktupio																390 Uuq unquádruplo																	
391 Uuh unheptupio																392 Uuq unquádruplo																	
393 Uuo unoktupio																394 Uuq unquádruplo																	
395 Uuh unheptupio																396 Uuq unquádruplo																	
397 Uuo unoktupio																398 Uuq unquádruplo																	
399 Uuh unheptupio																400 Uuq unquádruplo																	
401 Uuo unoktupio																402 Uuq unquádruplo																	
403 Uuh unheptupio																404 Uuq unquádruplo																	
405 Uuo unoktupio																406 Uuq unquádruplo																	
407 Uuh unheptupio																408 Uuq unquádruplo																	
409 Uuo unoktupio																410 Uuq unquádruplo																	
411 Uuh unheptupio																412 Uuq unquádruplo																	
413 Uuo unoktupio																414 Uuq unquádruplo																	
415 Uuh unheptupio																416 Uuq unquádruplo																	
417 Uuo unoktupio																418 Uuq unquádruplo																	
419 Uuh unheptupio																420 Uuq unquádruplo																	
421 Uuo unoktupio																422 Uuq unquádruplo																	
423 Uuh unheptupio																424 Uuq unquádruplo																	
425 Uuo unoktupio																426 Uuq unquádruplo																	
427 Uuh unheptupio																428 Uuq unquádruplo																	
429 Uuo unoktupio																430 Uuq unquádruplo																	
431 Uuh unheptupio																432 Uuq unquádruplo																	
433 Uuo unoktupio																434 Uuq unquádruplo																	
435 Uuh unheptupio																436 Uuq unquádruplo																	
437 Uuo unoktupio																438 Uuq unquádruplo																	
439 Uuh unheptupio																440 Uuq unquádruplo																	
441 Uuo unoktupio																442 Uuq unquádruplo																	
443 Uuh unheptupio																444 Uuq unquádruplo																	
445 Uuo unoktupio																446 Uuq unquádruplo																	
447 Uuh unheptupio																448 Uuq unquádruplo																	
449 Uuo unoktupio																450 Uuq unquádruplo																	
451 Uuh unheptupio																452 Uuq unquádruplo																	
453 Uuo unoktupio																454 Uuq unquádruplo																	
455 Uuh unheptupio																456 Uuq unquádruplo																	
457 Uuo unoktupio																458 Uuq unquádruplo																	
459 Uuh unheptupio																460 Uuq unquádruplo																	
461 Uuo unoktupio																462 Uuq unquádruplo																	
463 Uuh unheptupio																464 Uuq unquádruplo																	
465 Uuo unoktupio																466 Uuq unquádruplo																	
467 Uuh unheptupio																468 Uuq unquádruplo																	
469 Uuo unoktupio																470 Uuq unquádruplo																	
471 Uuh unheptupio																472 Uuq unquádruplo																	
473 Uuo unoktupio																474 Uuq unquádruplo																	
475 Uuh unheptupio																476 Uuq unquádruplo																	
477 Uuo unoktupio																478 Uuq unquádruplo																	
479 Uuh unheptupio																480 Uuq unquádruplo																	
481 Uuo unoktupio																482 Uuq unquádruplo																	
483 Uuh unheptupio																484 Uuq unquádruplo																	
485 Uuo unoktupio																486 Uuq unquádruplo																	
487 Uuh unheptupio																488 Uuq unquádruplo																	
489 Uuo unoktupio																490 Uuq unquádruplo																	
491 Uuh unheptupio																492 Uuq unquádruplo																	
493 Uuo unoktupio																494 Uuq unquádruplo																	
495 Uuh unheptupio																496 Uuq unquádruplo																	
497 Uuo unoktupio																498 Uuq unquádruplo																	
499 Uuh unheptupio																500 Uuq unquádruplo																	
501 Uuo unoktupio																502 Uuq unquádruplo																	
503 Uuh unheptupio																504 Uuq unquádruplo																	
505 Uuo unoktupio																506 Uuq unquádruplo																	
507 Uuh unheptupio																508 Uuq unquádruplo																	
509 Uuo unoktupio																510 Uuq unquádruplo																	
511 Uuh unheptupio																512 Uuq unquádruplo																	
513 Uuo unoktupio																514 Uuq unquádruplo																	
515 Uuh unheptupio																516 Uuq unquádruplo																	
517 Uuo unoktupio																518 Uuq unquádruplo																	
519 Uuh unheptupio																520 Uuq unquádruplo																	
521 Uuo unoktupio																522 Uuq unquádruplo																	
523 Uuh unheptupio																524 Uuq unquádruplo																	
525 Uuo unoktupio																526 Uuq unquádruplo</																	

Fonte: O autor, 2021.

Além de todos os sistemas já citados, a literatura também aponta a ocorrência do efeito SMSI em catalisadores de metais dos grupos I-B, Cu (FIGUEIREDO et al., 2019; YANG et al., 2017) e Au (LIU et al., 2020; ZHANG et al., 2021b), e VII-B, Cr (MIHAYLOV; HADJIIVANOV; KNÖZINGER, 2006; RAMOS-FERNÁNDEZ et al., 2008)

e Mo (CHEN et al., 2021a; ITO; TOMISHIGE, 2010) (Figura 1), e também em suportes como La_2O_3 (FAN et al., 2007; LIU et al., 2016), WO_x (CHEN; WEI; ZHANG, 2014; SAELEE et al., 2021), FeO_x (ZHU et al., 2019), Cu_2O (HUANG et al., 2020), ZnO (DU et al., 2019; ZHANG et al., 2021a), TiC (LOZANO-REIS et al., 2020) e MoC_x (DONG et al., 2018; MA et al., 2014). Os estudos desenvolvidos na área deste então vêm se dedicando ao entendimento de quais fatores promovem o efeito SMSI e quais consequências o mesmo provoca no processo catalítico. A apresentação destes fatores apontados pela literatura é feita nos tópicos a seguir.

1.1.1 Efeito eletrônico

A primeira hipótese apontada para explicar o aparecimento do efeito SMSI em catalisadores heterogêneos é a ocorrência de transferências eletrônicas na interface metal-suporte (PAN et al., 2017). A tal fenômeno foi denominado o termo Interação Metal-Suporte Eletrônica (no inglês, *Electronic Metal-Support Interaction*, EMSI) (CAMPBELL, 2012). Horsley (1979) realizou cálculos teóricos pelo método $X\alpha$ -SW-SCF (no inglês, *X α -Scattered Wave-Self Consistent Field*, $X\alpha$ -Onda Espalhada-Campo Autoconsistente) para estudar a SMSI no sistema Pt/TiO_2 , por meio de um modelo onde um átomo de platina interage com um aglomerado octaédrico $[\text{TiO}_6]^{-8}$. Os resultados mostraram que a interação Pt-Ti apresenta não somente um caráter covalente, mas também uma importante contribuição de natureza iônica e envolve transferência eletrônica do cátion Ti^{3+} do suporte para a platina. Herrmann (1984) sugeriu que a inibição da quimissorção de H_2 é consequência da migração de elétrons do suporte TiO_2 para o metal ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pt}$ e Rh), o que provoca saturação dos orbitais d não preenchidos dos átomos metálicos ou indução de interações eletrônicas a longa distância, prejudicando assim a formação de ligações M-H.

A literatura relata, porém, que a magnitude e o sentido das transferências eletrônicas dependem da natureza do suporte e do metal empregados nos catalisadores, sendo estas identificadas também no sentido contrário, metal→suporte (BRUIX et al., 2011; GRANT; CAMPBELL, 1997; LYKHACH et al., 2016). Alguns trabalhos reportam, inclusive, a existência de um fluxo de elétrons cíclico entre o metal

e o suporte (CARNEIRO; CRUZ, 2008; GUO; ZHANG, 2018; VAYSSILOV et al., 2011; YANG et al., 2016) e de redistribuição eletrônica dentro de cada uma destas unidades (VAN DEELEN; MEJÍA; JONG, 2019). Cálculos em nível DFT+U (no inglês, *DFT with Hubbard correction*, DFT com correção de Hubbard) mostram que a adsorção de Pt₄ sobre a superfície (111) de CeO₂ ocorre via interações Pt–O–Ce e envolve transferência de 0,14 e da platina para a céria e também uma redistribuição de carga dentro do aglomerado metálico, de um átomo ligado à superfície do suporte para outro localizado no topo (NGUYEN et al., 2014). Além disso, um rearranjo de elétrons entre ânions oxigênio e cátions alumínio nas camadas mais internas de um aglomerado de γ -Al₂O₃ são apontados como sendo o fator chave para estabilizar a adsorção de agregados de Cu/Pd (WANG et al., 2014).

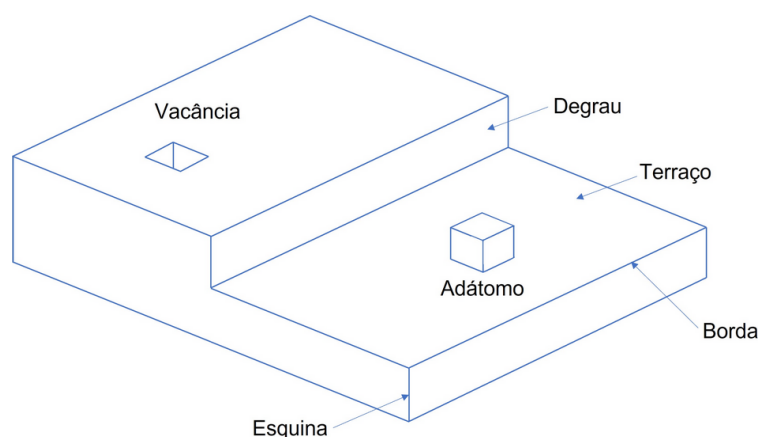
A espécie adsorvato também pode participar deste ciclo (LI; CROISSET; RICARDEZ-SANDOVAL, 2013; LIU et al., 2015a; PRATES et al., 2016, 2017; QIAO et al., 2015b). Carneiro e Cruz (2008) mostraram por cálculos DFT em conjunto ao método NBO (no inglês, *Natural Bond Orbital*, ou Orbital Natural de Ligação) a ocorrência de transferências eletrônicas em ambos os sentidos metal↔suporte na interface Pd/ γ -Al₂O₃, dentro do aglomerado metálico e de paládio para uma molécula de formaldeído adsorvida. O sentido da transferência eletrônica metal–suporte pode ser ainda alterado pela morfologia (forma e tamanho) da partícula metálica. Um átomo de platina doa elétrons preferencialmente para o suporte grafeno dopado com enxofre, porém este fluxo é revertido do suporte para o metal quando o tamanho de partícula aumenta para a ordem nanométrica (~1,5 nm) (YAN et al., 2019).

Uma das vertentes utilizadas para explicar o efeito eletrônico na MSI é baseada na Teoria da Junção Metal-Semicondutor em equilíbrio termodinâmico de Schottky (1939), a qual mostra que estas interações podem ser fortemente influenciadas pela condutividade eletrônica dos suportes, a qual depende do *band gap* entre as bandas de valência e de condução, e pela sua mobilidade iônica. Desta forma, os óxidos metálicos podem ser divididos em duas classes: *não-redutíveis* e *redutíveis*.

Os *óxidos não-redutíveis* compreendem óxidos binários do grupo principal da tabela periódica, tais como MgO, CaO, ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂, entre outros. Estas espécies são usualmente isolantes de *band gap* na faixa de 5 a 9 eV e que cujos cátions metálicos pertencentes à estrutura não têm o seu estado de oxidação modificado tão facilmente. A banda de valência é composta principalmente por orbitais 2p de oxigênio

e a banda de condução por níveis desocupados *ns-np* do cátion. Geralmente, o topo da banda de valência é baixo em energia, em muitos eletronsvolts abaixo do nível de vácuo, e a banda de condução é muito alta em energia, próxima do nível de vácuo. Estas características explicam alguns dos comportamentos destes materiais. Uma posição mais baixa em energia da banda de valência implica num custo energético mais alto para extrair elétrons dos níveis *2p* dos ânions O^{2-} . Uma posição mais alta em energia da banda de condução implica numa facilidade moderada em aceitar elétrons. Isto resulta em baixa reatividade para estes óxidos e, conseqüentemente, em uma MSI mais fraca (WMSI, *Weak Metal-Support Interaction*). É relatado que a MSI envolve polarização da densidade eletrônica entre a partícula metálica e o suporte e a propagação deste efeito fica limitada à apenas a área de contato metal-suporte (GUO; ZHANG, 2018; PACCHIONI; FREUND, 2018).

Figura 2 – Representação simplificada de alguns dos defeitos estruturais em superfícies



Fonte: O autor, 2021.

Entretanto, estas propriedades só são válidas para o *bulk*.¹ Quando estes óxidos estão na forma nanoestruturada, como em nanopartículas, nanofilmes ou nanohastes, este perfil pode mudar drasticamente. Isso ocorre porque o número de ânions oxigênio e de cátions metálicos com baixa coordenação aumenta em relação ao número total de íons completamente coordenados do *bulk*. Estes íons passam a estar expostos em degraus, bordas e esquinas (no inglês, *steps, edges and corners*,

¹ Agregado formado por muitas partículas ou grânulos de diferentes tamanhos (ou ainda diferentes composições químicas e densidades) (WOODCOCK; MASON, 1987).

Figura 2). A diminuição do número de coordenação faz com que os níveis $2p$ do oxigênio fiquem desestabilizados e subam em energia, dando origem a novos estados dentro do *band gap* do material. O mesmo ocorre com a banda de condução, no sentido contrário, com os estados desocupados ns e np do cátion descendo em energia. Desta forma, o *band gap* da nanoestrutura é diminuído e o processo de doação ou aceitação de elétrons pelos sítios ânions oxigênio ou pelos cátions metálicos é mais facilitado.

Óxidos de metais de transição e das séries dos lantanídeos e actinídeos, tais como TiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , WO_3 , FeO_x , NiO , ZnO , SnO_2 , etc, pertencem à classe dos *óxidos redutíveis*. Estas espécies podem aceitar elétrons facilmente de espécies doadoras e, por consequência, os cátions metálicos mudam seu estado de oxidação formal de M^{n+} para $\text{M}^{(n-1)+}$ por aprisionar o excesso de elétrons em orbitais d ou f mais ou menos localizados. Entretanto, os ânions oxigênio não são completamente reduzidos e possuem ainda algum poder oxidante. A ligação de átomos e aglomerados metálicos com a superfície de óxidos redutíveis segue regras diferentes daquelas para óxidos não-redutíveis. A posição do topo da banda de valência $2p$ de oxigênio é mais alta em energia e a parte inferior da banda de condução é mais baixa em energia, levando assim à reatividade mais alta para este material e, conseqüentemente, à uma MSI mais forte. Com estes tipos de óxidos há possibilidade de ocorrência de múltiplas interações com a fase metálica, restritas não somente ao ponto de contato, mas também estendidas a uma área maior, o que faz com que as transferências de carga aconteçam também em longo alcance.

1.1.2 Efeito geométrico

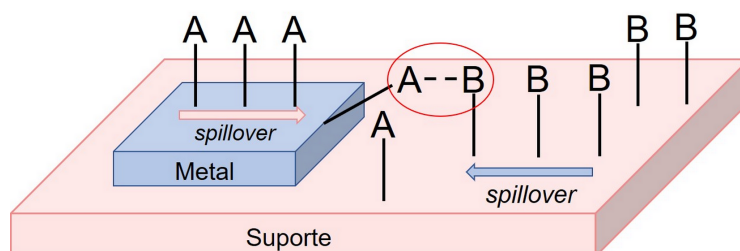
O efeito geométrico proveniente da MSI é resultante da formação de uma fina camada do suporte óxido sobre a partícula metálica, quando o catalisador é reduzido em alta temperatura ($\sim 500\text{--}900\text{ K}$). Tal efeito leva ao bloqueio e conseqüente desativação, parcial ou total (encapsulação), de sítios catalíticos na superfície metálica. De uma forma geral, é bem estabelecido que a encapsulação envolve transporte de massa, proveniente da migração de cátions intersticiais localizados nas proximidades da superfície do suporte. Esta difusividade dos cátions é aumentada nas

altas temperaturas envolvidas e leva à formação de subóxido (FU et al., 2005; PAN et al., 2017). Labich, Taglauer e Knözinger (2001) propuseram que, para que a encapsulação ocorra, a energia de superfície (γ) do metal deve ser maior que a do suporte. Desta forma, o efeito MSI é mais facilmente observado em óxidos com energia de superfície baixa, como TiO_2 e V_2O_5 , do que naqueles que apresentam γ mais altas, como SiO_2 e Al_2O_3 . Similarmente, metais com alta energia de superfície, como Pt, Pd, Rh, Ni e Ir também facilitam o processo (FU et al., 2005; GAO; LIANG; CHAMBERS, 1996).

1.1.3 Efeito bifuncional

Um terceiro efeito ainda relacionado à MSI é consequência da existência de sítios reacionais localizados na interface metal–suporte, ou seja, que envolvem simultaneamente a partícula metálica e o suporte (HARUTA, 2002; LIU et al., 2015a). Tal processo, denominado de efeito bifuncional, apresenta um mecanismo de funcionamento no qual os sítios reacionais existentes tanto na superfície do suporte quanto na partícula metálica atuam de forma sinérgica, melhorando assim o comportamento catalítico (Figura 3).

Figura 3 – Representação do efeito bifuncional na interação metal–suporte e do fenômeno de *spillover*



Fonte: O autor, 2021.

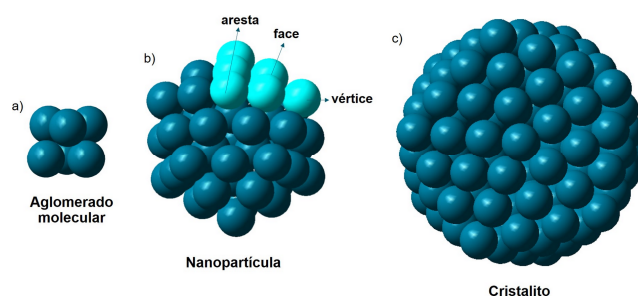
O fenômeno conhecido como *spillover* pode ser considerado como um efeito bifuncional, o qual caracteriza-se pela capacidade de espécies reativas migrarem da superfície onde foram formadas (sobre o suporte ou sobre o metal) para outra superfície ou para a região de fronteira metal/suporte. A mobilidade das espécies

adsorvato favorece a interação entre espécies vizinhas (A e B) e em superfícies com características reacionais diferentes daquela de origem (CONNER JR.; FALCONER, 1995; PAN et al., 2017).

1.2 Aglomerados metálicos

Os termos *aglomerado* e *nanopartícula* são os mais comumente usados na denominação dos agregados de átomos metálicos de tamanho variável que compõem catalisadores heterogêneos, embora ainda haja na literatura discussões acerca da distinção entre os mesmos (CORTESE et al., 2018). Para Schmid e Fenske (2010), a diferença entre estas designações é apenas qualitativa e se deve ao fato de que enquanto a primeira refere-se a uma estrutura mais bem caracterizada quanto à sua composição química e parâmetros geométricos, a última engloba um conjunto de átomos dentro de uma faixa de tamanho de partícula, cujas propriedades não foram precisamente caracterizadas. Já para Cleveland e colaboradores (1997) e van Santen e Neurock (2006) três classificações para partículas de metais de transição podem ser identificadas: *i* – *aglomerados moleculares*, espécies que possuem tamanho de até 40 átomos, igual ou inferior a 1 nm (nanômetro), cuja reatividade depende dos sítios da superfície; *ii* – *nanopartículas*, incluem partículas com tamanho superior a 1 nm, na faixa entre os aglomerados moleculares e o *bulk*, cuja reatividade depende da energia de superfície das faces expostas; *iii* – *cristalitos com estrutura de rede de bulk*, os quais podem apresentar diferentes morfologias facetadas (Figura 4).

Figura 4 – Classificação dos agregados metálicos quanto ao tamanho



Legenda: Coordenadas das estruturas obtidas em Nava, Sierka e Ahlrichs (2003) (a) e Kohaut et al. (2019) (b, c).

Fonte: O autor, 2021.

A literatura aponta que à medida que a dimensão desses agregados alcança a ordem nanométrica ou ainda subnanométrica, a sua atividade catalítica e as propriedades físicas e químicas podem diferir bastante das observadas nos respectivos *bulks*, tornando-se muito mais sensíveis a alterações mesmo que muito pequenas de tamanho (GUO; ZHANG, 2018; VAJDA et al., 2009; YIN et al., 2014). O principal motivo desta mudança de comportamento é devido às reações catalíticas ocorrerem preferencialmente sobre os sítios presentes na superfície do metal (ou ainda sobre o suporte), onde os átomos apresentam número de coordenação mais baixo (ZHOU et al., 2007). Tais sítios incluem as bordas, arestas e vértices, e os defeitos estruturais, como os degraus e vacâncias (Figuras 4 – b e 2). Estima-se que a quantidade de átomos nestes sítios represente menos de 20% do número total de átomos em partículas grandes (WANG; LI; ZHANG, 2018). Já em aglomerados metálicos de forma esférica e de tamanho em torno de 2,0 nm, esta fração pode exceder a 50% (HARUTA, 2002). Isso mostra, portanto, que quanto mais reduzido for o tamanho da partícula, menor o número de átomos altamente coordenados no interior da mesma, e que não estão expostos diretamente para a interação com as espécies adsorventes. Consequentemente, o aumento da quantidade de sítios de coordenação insaturados impacta no aumento da atividade catalítica devido à maior área específica disponível para que as reações ocorram (TYO; VAJDA, 2015).

Além da possibilidade de melhorar a atividade catalítica, a síntese de catalisadores suportados com aglomerados metálicos pequenos é interessante do ponto de vista econômico. Estima-se que a abundância na crosta terrestre de metais como paládio, platina, ouro e ródio seja de 15 ppb, 5 ppb, 4 ppb e 1 ppb, respectivamente. Atualmente, o custo destes metais por grama é de R\$ 434 (Pd), R\$ 187 (Pt), R\$ 301 (Au) e R\$ 3258 (Rh), os quais estão relacionados não somente às suas disponibilidades, mas também à dificuldade de obtenção, tempo em que vêm sendo explorados e importância industrial (CHEN; OSTROM, 2015; KITCO METAL INC., 2021). Estes dados mostram o quanto estes metais são escassos e o quão alto é o custo envolvido na produção de catalisadores à base de metais nobres.

Um dos grandes desafios enfrentados pelos experimentalistas na produção de catalisadores suportados com aglomerados pequenos, entretanto, deve-se ao fato de que à medida que os átomos metálicos se tornam mais finamente dispersos sobre o suporte, sítios com coordenação cada vez menor são formados. Tal processo provoca a diminuição da estabilidade termodinâmica da partícula devido ao aumento da

energia livre de superfície. Como consequência, os átomos vão se agregando, formando aglomerados cada vez maiores, fenômeno conhecido como *sinterização*, que ocorre tanto por coalescência² quanto pelo processo de envelhecimento de Ostwald³ (no inglês, *Ostwald ripening*) (KULKARNI; SHAW, 2016; ZHOU et al., 2020). Este efeito é muito mais agravado em altas temperaturas, sob condições reacionais, ou até mesmo durante o tempo de armazenamento em temperatura ambiente (QIAO et al., 2015a).

Boa parte dos estudos experimentais com catalisadores heterogêneos utilizam partículas metálicas suportadas de tamanho superior a 2,0 nm. Entretanto, há pelo menos duas décadas grande destaque vem sendo dado para o refinamento e desenvolvimento de equipamentos e de metodologias de síntese, estabilização e caracterização de aglomerados metálicos suportados de tamanhos cada vez menores, que pode variar de poucas dezenas de átomos até o caso limitante de espécies monoatômicas (CORTESE et al., 2018).

Os principais métodos de síntese destes agregados metálicos pequenos podem ser classificados quanto ao sentido em que ocorre a deposição sobre o suporte, sendo estes: a) *top-down* (no português, de cima para baixo); b) *bottom-up* (debaixo para cima); c) *ship-in-bottom* (navio na garrafa) (GUO; ZHANG, 2018).

Na técnica *top-down* um aglomerado metálico pré-organizado é decomposto em agregados menores por meio de métodos físicos ou químicos. É o princípio do Método de Deposição em Fase Gás (no inglês, *Gas-Phase Deposition Method*), no qual íons do aglomerado em fase gás são formados por *magnetron sputtering*,⁴ ablação a laser⁵ ou sublimação e, por espectrometria de massas, agregados de diferentes tamanhos podem ser selecionados para, posteriormente, serem direcionados à superfície do suporte. Outro método que trabalha com este mesmo tipo de deposição é a Adsorção em Fase Solução (no inglês, *Solution-Phase Adsorption Method*), no qual os aglomerados são formados sobre o suporte através de impregnação com precursores do metal mononucleares (sais inorgânicos e complexos

² Ocorre quando partículas da fase dispersa colidem para formar partículas de tamanho maior.

³ Ocorre quando partículas da fase dispersa colidem para formar uma partícula maior e outra menor. À medida que as colisões continuam, as partículas menores vão diminuindo de tamanho até serem completamente solubilizadas na fase contínua, enquanto a partícula menor continua a crescer.

⁴ Técnica de revestimento de alto vácuo que permite a deposição de materiais metálicos e cerâmicos por pulverização em substratos, através da geração de um campo magnético (JUHASZ; BEST, 2011).

⁵ Técnica onde partes de um material são quebradas e removidas, por meio da incidência de feixes de laser pulsados, para a formação de micropadrões no substrato (SERRA et al., 2010).

organometálicos) seguido de redução, por ancoramento de agregados já estabilizados ou por deposição de precipitados metálicos. Etapas posteriores de lavagem, centrifugação e tratamentos térmicos em atmosfera oxidativa ou redutora são necessárias para remover os ânions inorgânicos e facilitar a redispersão ou a agregação da fase metálica. No caso de precursor organometálico, a reação deve proceder em ambiente livre de água e ar, porém os tratamentos térmicos finais são mantidos. Um cuidado adicional deve ser tomado para sistemas em que ocorre o efeito SMSI, pois estas últimas etapas de exposição à diferentes atmosferas podem levar à encapsulação do metal pelo suporte ou a difusão do metal para a rede do suporte. A vantagem do método de adsorção por solução em relação à fase gás é o menor consumo da espécie precursora do metal, porém esta técnica pode levar a uma distribuição de tamanho de partícula menos uniforme. A não-uniformidade de tamanho dos aglomerados metálicos suportados pode afetar a atividade e a seletividade do catalisador (GUO; ZHANG, 2018; KULKARNI; LOBO-LAPIDUS; GATES, 2010).

No método *bottom-up* os átomos metálicos agregam-se e ligações metal-metal são formadas por redução. O Método de Adsorção em Fase Solução já citado pode envolver deposição neste sentido, dependendo da espécie precursora escolhida. Já no procedimento *ship-in-bottom* o crescimento do aglomerado metálico é restrito às cavidades formadas (naturalmente ou artificialmente) na superfície ou no *bulk* de suportes, o que faz com estes agregados sejam muito bem ordenados e uniformes. Este é o Método do *Template* (em português, modelo, gabarito), onde os precursores da fase metálica são encapsulados em poros ou em certos padrões superficiais de alguns tipos de suporte, de forma que o tamanho da partícula seja limitado pelo volume desta região que funciona como um *template*. Os precursores são posteriormente transformados em aglomerados metálicos via calcinação.

Chang, Chang e Lin, em 1997, sintetizaram um catalisador de platina suportada em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pelo método de impregnação, com tamanho de partícula metálica igual a 0,55 nm. Por meio da técnica de espectroscopia da estrutura fina de absorção de raios X estendida (EXAFS, no inglês, *Extended X-ray Absorption Fine Structure*) é mostrado que o número de coordenação (NC) médio para os átomos de platina é de 2,6, o que sugere uma média de 3 a 4 átomos por partícula. Em 2011, Qiao e colaboradores conseguiram produzir pela primeira vez um catalisador contendo apenas um átomo de platina suportado em FeO_x (Pt_1/FeO_x), pelo método de co-precipitação em condições muito bem controladas de temperatura e pH. Novamente pela análise

EXAFS foi mostrado que a platina se coordena a apenas átomos de oxigênio e ferro (NC = 1,9 e 0,9, respectivamente) na superfície do suporte, não sendo observadas contribuições Pt–Pt, o que confirma o ancoramento do átomo isoladamente.

Hackett e colaboradores (2007) estabilizaram centros de paládio sob a forma catiônica Pd^{2+} , com tamanho de partícula igual a 0,13 nm, sobre Al_2O_3 mesoporosa, o que caracteriza paládio atômicamente disperso. Alguns anos depois, partículas de paládio da ordem de 0,8 nm, 1,5 nm e 2,5 nm foram produzidas sobre o suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pela técnica de Deposição de Camada Atômica (ALD, no inglês, *Atomic Layer Deposition*). Por uma análise EXAFS foram verificados números de coordenação de paládio de 5,0, 6,0 e 7,7, respectivamente, nestas partículas (FENG et al., 2011). Mao e colaboradores (2013) depositaram aglomerados Pd_n de tamanho selecionado ($n = 4, 10$ e 17) sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pela técnica de vaporização a laser e seleção por espectrometria de massas. Sobre o suporte TiO_2 , Kaden e colaboradores (2009) produziram partículas Pd_n ($n = 1, 2, 4, 7, 10, 16, 20$ e 25) e, sobre CeO_2 , Zhang e colaboradores (2016) sintetizaram partículas de paládio de tamanho abaixo de 0,9 nm.

Cátion Au^{3+} disperso isoladamente também foi obtido sobre a superfície do suporte céria, com um processo de lixiviação por íons cianeto (CN^-) para a remoção de partículas de ouro de tamanho nanométrico (2,0–6,0 nm) (GUAN; HENSEN, 2009). Outros estudos apresentaram catalisadores monoatômicos de ouro sobre FeO_x (QIAO et al., 2015a), Co_3O_4 (QIAO et al., 2015b), ThO_2 (LONG; TANG; LI, 2016) e MO_2 ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) (TANG et al., 2016).

Kulkarni, Lobo-Lapidus e Gates (2010) relatam em seu trabalho de revisão a produção de diversos catalisadores, como os de Os_3 , Ir_4 , Ir_6 e Rh_6 suportados em MgO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e zeólitas, utilizando como precursores complexos com o ligante organometálico carbonil (CO). Adicionalmente, também foi relatada a síntese de catalisadores $\text{Ag}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (LEI et al., 2010), $\text{Cu}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (LIU et al., 2015b) e M/FeO_x ($M = \text{Ti, Co, Rh, Ir, Pd, Pt e Cu}$) (DUAN; WANG; LIU, 2018; LI et al., 2015; LIANG et al., 2014).

1.3 Interação Metal–Suporte *versus* Interação Metal–Metal (MSI x MMI)

A literatura também aponta a existência de interação dentro da partícula metálica, a interação metal–metal (MMI, no inglês, *Metal–Metal Interaction*), a qual ocorre simultaneamente e compete com a MSI. Estes efeitos concomitantes influenciam a magnitude e o sentido das transferências eletrônicas na interface metal–suporte, a morfologia e o processos de nucleação e crescimento das partículas metálicas e, conseqüentemente, a sua estabilidade à sinterização (AHMADI; MISTRY; CUENYA, 2016; CAMPBELL, 2013; CORTESE et al., 2018; CUENYA, 2013; HU et al., 2010; VAN DEELEN; MEJÍA; JONG, 2019).

Zhou e colaboradores (2007) apresentaram um estudo do crescimento de um aglomerado de platina Pt_n ($n=1-5$) sobre a superfície (0001) do suporte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, por meio de cálculos teóricos em nível DFT em condições periódicas de contorno (PBC, no inglês, *periodic boundary conditions*). Na metodologia adotada, os arranjos mais estáveis para cada Pd_n isoladamente foram aproximados e reotimizados sobre o suporte (crescimento partícula a partícula – pp). Os resultados apontam que a energia envolvida na interação $Pt/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é modificada de acordo com o sítio onde os átomos de platina ancoram e também varia com a geometria da partícula. À medida que o aglomerado metálico cresce, há a diminuição da MSI por átomo, sugerindo o favorecimento da MMI, efeito que impulsiona a sinterização.

No mesmo ano, Valero, Raybaud e Sautet estudaram o processo de crescimento átomo a átomo (aa) de um aglomerado de paládio Pd_n ($n=1-5$) nas superfícies (100) não-hidroxilada e (110) hidroxilada de um modelo não-espinélio de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, também por cálculos DFT/PBC. Os autores verificaram transição de um regime SMSI para WMSI ao longo do crescimento de Pd_n , ao passo que a partícula começava a assumir um arranjo tridimensional. Além disso, foi indicado que a nucleação de paládio passa a ser termodinamicamente favorável a partir da incorporação do quarto átomo. Comportamentos semelhantes são observados em ambas as superfícies não-hidroxilada e hidroxilada, entretanto nesta última são obtidos valores de energia de interação $Pd_n/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ menores que na primeira até $n=3$ e maiores em diante.

Sobre este mesmo modelo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Shi e Sholl (2012) investigaram o crescimento (aa e pp) de partícula de ródio (Rh_n , $n=1-5$). O processo de nucleação para o ródio, entretanto, torna-se exotérmico a partir do terceiro átomo para a superfície (100) não-hidroxilada e do segundo para a superfície (110) hidroxilada. Além disso, Rh_n apresenta carga líquida negativa no primeiro caso e positiva no segundo, indicando que tanto a nucleação quanto o sentido da transferência eletrônica dependem da superfície exposta pelo suporte e, conseqüentemente, dos tipos de sítios disponíveis para a adsorção do átomo metálico.

Estudos semelhantes em nível DFT/PBC foram reportados para o crescimento de partículas de Co_n ($n = 1-5$, pp) (YANG; EHARA, 2017), Cu_n ($n = 1-4$, pp) (LI; ZHANG; WANG, 2013), Ir_n ($n = 1-5$, pp) (WANG; SU; KANG, 2016) e Pt_n ($n = 1-8$, 13, aa) (WANG et al., 2017) sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ag_n ($n = 1-8$, pp) sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NIGAM; MAJUMDER, 2010), Pd_2 sobre MgO (GIORDANO et al., 2004), Pd_n ($n = 1-5$, pp) (ZHANG et al., 2008), Pt_n ($n \leq 37$, pp) (ÇAKÍR; GÜLSEREN, 2012; HAN; LIU; GE, 2007; ZHOU et al., 2012), Ru_n ($n = 1-10$, 20, 22, pp) (ZHANG et al., 2014) e Ni_n ($n = 1-6$, pp) (WANG et al., 2015) sobre TiO_2 e Pd_n ($n = 1-8$) sobre nitreto de boro (BN) em nível de cálculo QM/MM (no inglês, *Quantum Mechanics/Molecular Mechanics*, Mecânica Quântica/Mecânica Molecular) (SCHIMMENTI et al., 2016).

A interação do catalisador com espécies adsorvato também são influenciadas pela competição MSI/MMI (PRATES et al., 2017; WANG et al., 2014). Além das modificações na estrutura eletrônica, as mudanças na geometria da partícula metálica promovidas por estes efeitos simultâneos fazem com que faces distintas de adsorção ou átomos com número de coordenação diferentes sejam expostos, onde o adsorvato pode ancorar com maior ou menor intensidade (MISTRY et al., 2014; VAN DEELEN; MEJÍA; JONG, 2019).

Mistry e colaboradores (2014) estudaram o efeito do formato de partículas metálicas de tamanho selecionado ($\sim 1,0$ nm) em catalisadores $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reatividade frente à oxidação do 2-butanol. Eles verificaram que partículas metálicas com uma quantidade maior de átomos de superfície fracamente coordenados (como em bordas e esquinas, Figura 2, p. 33) são menos ativos para esta reação. Murata e colaboradores (2017) investigaram o efeito do tamanho de partícula na atividade de catalisadores de paládio suportado em diferentes fases metaestáveis (θ , α e γ) de Al_2O_3 para a combustão do metano. Foi observado que para as fases θ e α , a atividade

catalítica é superior para partículas de 1,5–7,3 nm, porém diminui gradualmente até o tamanho máximo avaliado de 19,0 nm. Para a fase γ , entretanto, a atividade catalítica aumenta com o crescimento da partícula, porém é sempre menor que nas demais fases. A estrutura da alumina também influencia na forma das partículas formadas. Para θ e α , são obtidas partículas esféricas até 7,3 nm e facetadas até 19 nm. Para a fase γ , as partículas formadas são amorfas. Tais resultados são atribuídos à intensidade da MSI, que varia de acordo com o suporte. Na γ -alumina, a presença de cátions Al^{3+} pentacoordenados promove uma interação mais forte com o metal, resulta na forma mais distorcida da partícula. Nas demais fases, que possuem pouco ou nenhum Al^{3+} , a MSI é mais fraca, resultando em partículas com formas mais bem definidas. A SMSI identificada nos catalisadores de γ -alumina é apontada como responsável pela menor atividade em comparação com as fases θ e α .

De forma inversa, a interação metal-adsorvato também pode influenciar a MSI e a MMI, como indica o trabalho de Li, Croiset e Ricardez-Sandoval (2013). Eles indicaram, por cálculos DFT, que a adsorção de CH_4 e H_2 em Ni_4 suportado em dois modelos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (espinélio e não-espinélio, ver seção seguinte) modifica a estrutura do aglomerado metálico e enfraquece a MSI. Já Bliem e colaboradores (2016) mostraram, por meio de experimentos de Microscopia de Varredura por Tunelamento (STM, no inglês, *Scanning Tunneling Microscope*), XPS e cálculos DFT+U, que a adsorção de CO em um átomo de platina favorece a sua mobilidade sobre a superfície (001) do suporte Fe_3O_4 , levando à formação de aglomerados entre 2–5 átomos. Este comportamento é provocado pelo enfraquecimento das ligações Pt–O, após o ancoramento de CO. Além disso, a presença da molécula estabiliza estes agregados metálicos pequenos, dificultando a continuação do crescimento.

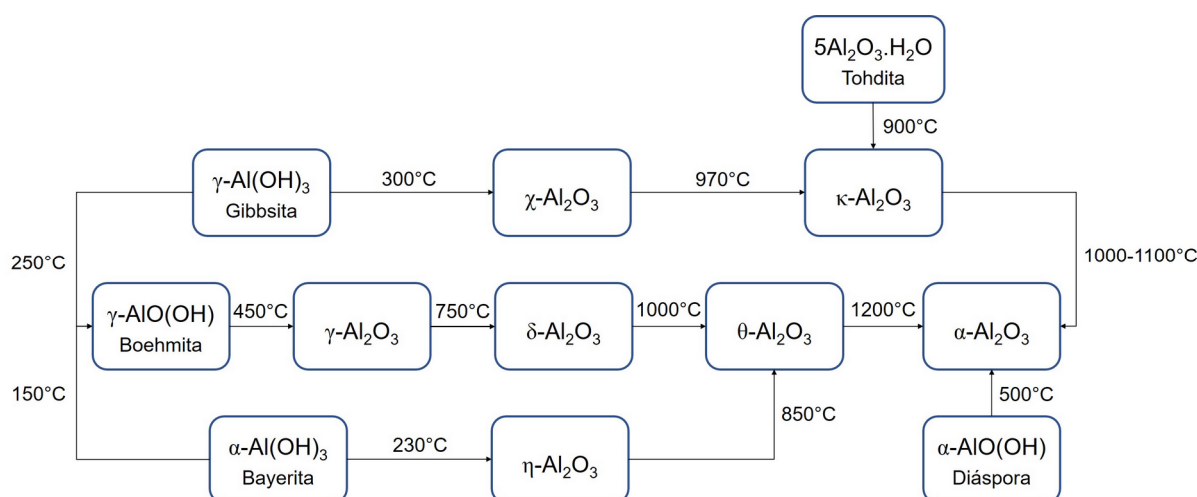
1.4 Alumina (Al_2O_3)

Alumina é o nome dado para o óxido de alumínio (Al_2O_3), um material cerâmico amplamente empregado na fabricação de dispositivos eletrônicos e ópticos, na biomedicina e nas engenharias, devido à características como alta dureza (~9 Mohs),

baixa condutividade elétrica ($10^{-12} \text{ S m}^{-1}$ à 20°C), resistência à corrosão e alto ponto de fusão ($\sim 2327 \text{ K}$) (GUTIÉRREZ; TAGA; JOHANSSON, 2001; PAGLIA et al., 2005).

O óxido de alumínio existe em várias fases metaestáveis (γ , δ , θ , χ , κ , η), conhecidas como aluminas transicionais, sendo a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum) a fase termodinamicamente mais estável. As diversas aluminas transicionais podem ser obtidas por meio da calcinação dos precursores, os oxi-hidróxidos de alumínio ($\text{AlO}(\text{OH})$, boehmita (γ -) e diáspora (α -)) e os hidróxidos de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$, gibbsita (γ -) e bayerita (α -)), e também pela conversão entre as diferentes fases com a decomposição em altas temperaturas, como mostrado na Figura 5. Todas estas fases são estáveis à temperatura ambiente, porém não são reversíveis à sua fase precursora ao serem submetidas à temperaturas mais baixas.

Figura 5 – Conversão entre as aluminas transicionais



Fonte: BUSCA, 2014; DIGNE et al., 2002a, adaptado.

A estrutura das aluminas transicionais, suas características morfológicas como área específica, grau de cristalinidade e acidez dependem fortemente da natureza dos materiais precursores e da temperatura aos quais estes são submetidos durante a transformação (KROKIDIS et al., 2001; ZHOU; SNYDER, 1991). As diferentes fases variam de acordo com o arranjo da sub-rede de oxigênio, *hcp* (empacotamento compacto hexagonal, no inglês, *hexagonal close-packing*) para α - e *ccp* (empacotamento compacto cúbico, *cubic close-packing*) para as demais, e com as posições ocupadas pelos átomos de alumínio nos interstícios, octaédricos ou tetraédricos, desta rede (BOUMAZA et al., 2009; BUSCA, 2014). O processo de

transformação dos oxi-hidróxidos e hidróxidos de alumínio nas aluminas transicionais confere a estas estruturas um caráter ácido. A presença de espécies na rede com baixo número de coordenação faz com que as aluminas possam se comportar como ácidos de Lewis, apresentando ao longo da rede sítios com deficiência de elétrons.

Destaque é dado à fase gama (γ - Al_2O_3) e sua eficiência como suporte catalítico, relatada como sendo consequência da existência de uma grande quantidade de defeitos em sua estrutura cristalina. Isto confere a este material alta área específica ($\approx 200\text{--}240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), tamanho de poro bem definido, estabilidade térmica e acidez moderada (BAZYARI et al., 2016; HU et al., 2010; KNÖZINGER; RATNASAMY, 1978; WANG et al., 1999). Dentre os principais processos catalíticos em que são empregadas estão as reações de hidrogenação e oxidação de hidrocarbonetos (HANSEN et al., 2017; KUSTOV et al., 2021), hidrotratamento, hidrocrackeamento e reforma de frações de petróleo (BEHNEJAD; ABDOUSS; TAVASOLI, 2019; MENEZES et al., 2020; SAKASHITA et al., 2011), reações WGS (PASTOR-PÉREZ et al., 2018), sínteses de Fischer-Tropsch (GAVRILOVIĆ et al., 2021) e em catalisadores TWC para o tratamento de gases automotivos (JING et al., 2020).

1.4.1 γ - Al_2O_3

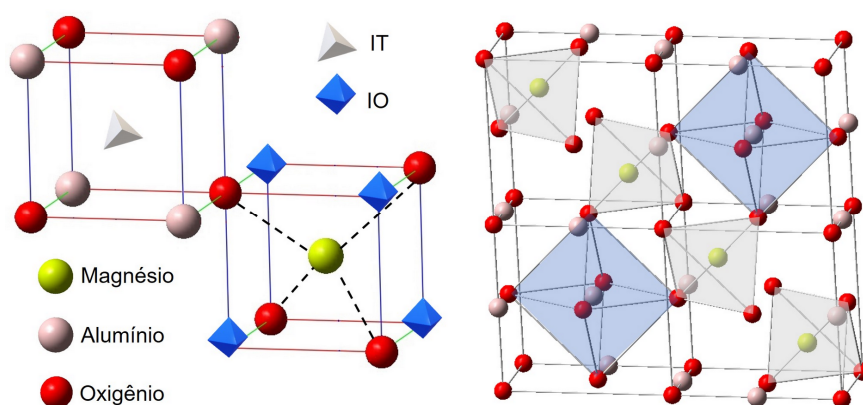
A fase γ - Al_2O_3 pode ser obtida pela desidratação da boehmita em torno de 450°C , como mostra a Figura 5. A boehmita apresenta uma estrutura ortorrômbica em camadas, cuja rede de ânions oxigênio é cúbica de face centrada (no inglês, *face centered cubic* - *fcc*). Suas camadas são interligadas por ligações de hidrogênio formadas pelos grupos hidroxila (OH^-) presentes (KROKIDIS et al., 2001).

A determinação da real estrutura da γ -alumina tem sido objeto de debate pelo menos desde a década de 1920. Tal complexidade quanto à sua caracterização estrutural existe devido ao seu caráter isolante, alta porosidade, baixa cristalinidade e ainda ao fato de que o tratamento térmico necessário para sua obtenção é altamente dependente do tipo de precursor e a determinação da temperatura que leva a uma estrutura com elevado grau de pureza também é difícil (VALERO; RAYBAUD; SAUTET, 2007). Outra razão, apontada por Prins (2020), é que ainda não foi possível

sintetizar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ macrocristalina, mas sim apenas nanocristalina. As discussões na literatura giram em torno de como é a rede cristalina deste material, como os cátions alumínio Al^{3+} e vacâncias estão distribuídos ao longo da estrutura, como é a composição das superfícies expostas e como as hidroxilas se posicionam na rede mediante a variação no grau de hidratação/hidroxilação. A seguir serão apresentados trabalhos disponíveis na literatura que se concentram principalmente nestes três primeiros pontos descritos.

Rinne (1928) observou por DRX que a estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possui uma rede cristalina similar à de um arranjo espinélio, grupo de minerais de fórmula geral AB_2O_4 , onde A e B são cátions e O é o ânion oxigênio. O nome espinélio refere-se ao mineral MgAl_2O_4 (RINNE, 1928 apud VERWEY, 1935). A célula unitária do espinélio pode ser representada por $\text{Mg}_8\text{Al}_{16}\text{O}_{32}$, onde os 32 ânions oxigênio apresentam um arranjo *fcc* e grupo espacial *Fd3m*, o qual fornece um total de 64 sítios de coordenação de cátions tetraédricos e 32 octaédricos (Figura 6). Nesta estrutura, apenas 24 destes sítios são ocupados, $\frac{1}{8}$ dos tetraédricos (8 cátions Mg^{2+}) e $\frac{1}{2}$ dos octaédricos (16 cátions Al^{3+}) (GANESH, 2013). A estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mantém a similaridade com o arranjo espinélio se for considerada a substituição dos cátions A e B por cátions Al^{3+} . Entretanto, devido à diferença na razão cátion/oxigênio (3:4 para MgAl_2O_4 e 2:3 para Al_2O_3), a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresenta vacâncias em sua estrutura, que correspondem a estas posições não ocupadas por cátions, para manter a estequiometria (SUN; NELSON; ADJAYE, 2006).

Figura 6 – Representação da estrutura do espinélio

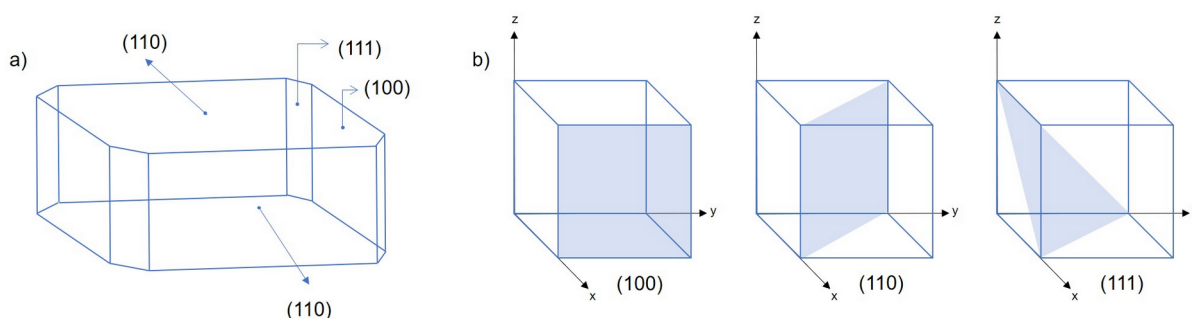


Legenda: IT = interstício tetraédrico e IO = interstício octaédrico.
Fonte: GANESH, 2013; SHUTTERSTOCK, 2018, adaptado.

As limitações da tecnologia da época, porém, não permitiam uma determinação precisa de como os cátions alumínio (e consequentemente as vacâncias) se distribuíam nos interstícios tetraédricos e octaédricos presentes na estrutura, e esta discussão perdurou por várias décadas. A primeira proposta de arranjo estrutural para a γ -alumina, baseada no modelo espinélio, foi publicada por Verwey (1935), que sugeriu que a sua célula unitária mantém os 32 ânions oxigênio em uma sub-rede *fcc*, onde apenas $21\frac{1}{3}$ dos interstícios são ocupados por cátions Al^{3+} . Os demais $2\frac{2}{3}$ sítios permanecem vacantes e distribuídos de forma estatística ao longo da rede.

Posteriormente um modelo mais detalhado para descrição da estrutura da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi desenvolvido por Lippens (1961). Por experimentos de difração de elétrons, ele propôs que a γ -alumina possui uma rede espinélio tetragonalmente deformada. Além disso, o trabalho mostra que no processo de desidratação da boehmita para transformação em γ -alumina, apenas metade das camadas de oxigênio da rede é desidratada, ou seja, apenas aquelas camadas que contêm grupos OH^- são quebradas, enquanto as demais são mantidas intactas. A partir desta estrutura pós-desidratação, a rede espinélio é reconstruída.

Figura 7 – Faces expostas na estrutura da γ -alumina (a) e representação dos índices de Miller para os planos cristalográficos expostos (b)

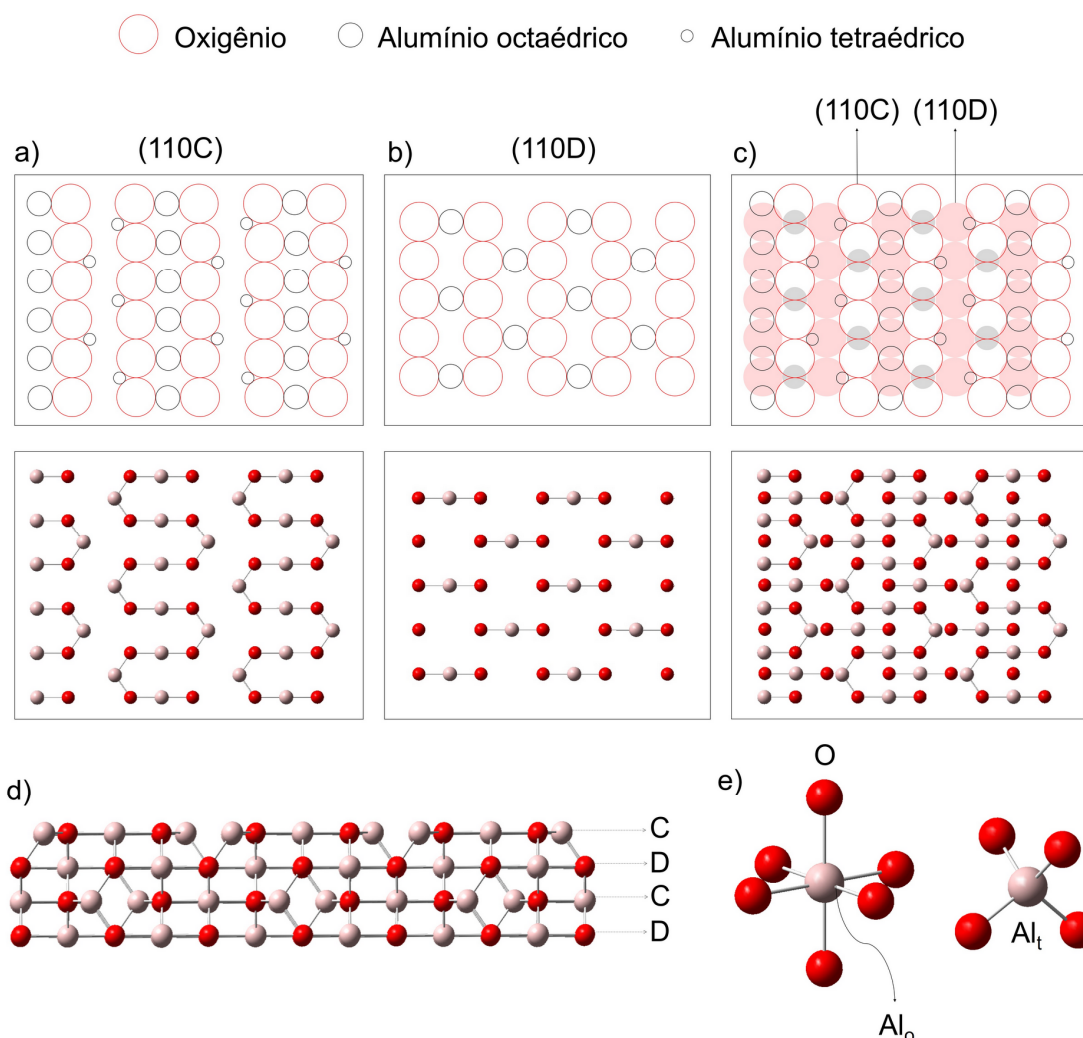


Fonte: O autor, 2021.

Este processo leva à formação de duas camadas distintas, considerando o plano cristalográfico (110) (Figura 7), que se diferenciam pelos arranjos espaciais dos cátions alumínio. A camada denominada (110C) apresenta cátions Al^{3+} em arranjos tetraédricos (Al_t) e octaédricos (Al_o) e a (110D) contém apenas Al_o . É importante destacar que quando esta camada é a superfície exposta, o alumínio tetraédrico torna-

se tricoordenado (Al_t^{tr}) e o octaédrico torna-se tetracoordenado (Al_o^{tt}) (ver Figura 18, p. 138). Todos os ânions oxigênio ao longo da rede apresentam arranjo tetraédrico, podendo ser di- (O_{di}) ou tricoordenados (O_{tr}) quando expostos na superfície. Desta forma, estes planos (110) são dispostos de forma intercalada, na ordem CDCD, como mostra a Figura 8.

Figura 8 – Vista superior dos planos cristalográficos (110C) (a) e (110D) (b) na estrutura da γ -alumina, em duas formas de visualização distintas. Vistas superior (c) e lateral (d) destes planos sobrepostos. Representação dos cátions alumínio com arranjo octaédrico (Al_o) e tetraédrico (Al_t) e do ânion oxigênio (O) (e)



Fonte: O autor, 2021.

Knözinger e Ratnasamy (1978), considerando a superfície da γ -alumina como uma extensão do *bulk* e baseando-se no modelo publicado por Lippens (1961),

propôs, além da terminação (110) já descrita, que a terminação (100) apresenta dois planos alternados, um contendo ânions oxigênio e cátions Al_o^{tt} e outro contendo apenas cátions Al_t^{tr} . A terminação (111) é também composta por dois planos, um com ambos os cátions Al_o^{tt} e Al_t^{tr} e outro com apenas Al_t^{tr} .

Ao longo dos anos, à medida que as técnicas experimentais, principalmente difração de raios X, de elétrons e de nêutrons e ressonância magnética nuclear (NMR, no inglês, *Nuclear Magnetic Resonance*), e computacionais avançavam, diversas hipóteses acerca das posições ocupadas pelos cátions alumínio continuaram sendo levantadas. Alguns trabalhos propuseram que as vacâncias na $\gamma-Al_2O_3$ estão distribuídas somente em sítios octaédricos (DUPREE; LEWIS; SMITH, 1986; GUTIÉRREZ; TAGA; JOHANSSON, 2001; KRYUKOVA et al., 2000; MO; XU; CHING, 1997; SAALFELD; JAGODZINSKI, 1957; SINHA; SINHA, 1957; STREITZ; MINTMIRE, 1999; VIJAY; MILLS; METIU, 2002; WANG et al., 1999, 1998; WILSON, 1979; WOLVERTON; HASS, 2001). Entretanto, outros pesquisadores defenderam que a ocupação dos interstícios tetraédricos dificilmente ocorre (ALVAREZ et al., 1993; JAYARAM; LEVI, 1989; PECHARROMÁN et al., 1999; SAALFELD, 1960).

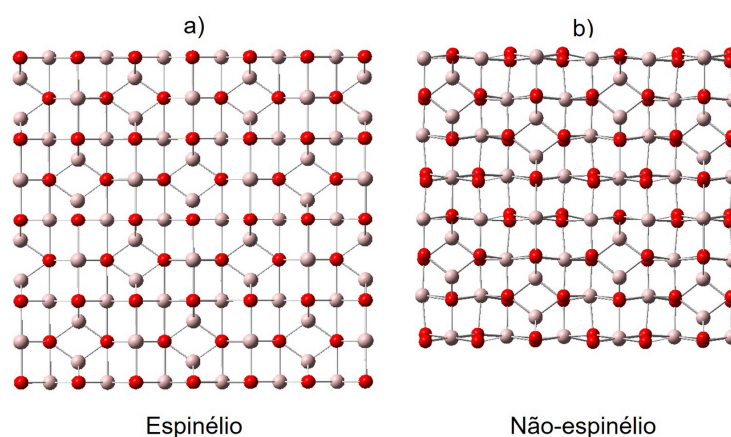
John, Alma e Hays (1983) determinaram por NMR de ^{27}Al de alta resolução acoplada à técnica de giro de ângulo mágico (no inglês, *magic angle spinning*, MAS NMR) que a estrutura da γ -alumina apresenta $25 \pm 4\%$ dos cátions alumínio com coordenação tetraédrica. Lee e colaboradores (1997) apontam na mesma direção, mostrando que $70 \pm 2\%$ dos cátions alumínio são octaédricos. Em um recente trabalho, Khivantsev e colaboradores (2021) mostraram, também por NMR, que o percentual de Al_o pode ser um pouco menor do que o reportado anteriormente. Para duas amostras de $\gamma-Al_2O_3$ sintetizadas por métodos diferentes, com áreas específicas de $70 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, as proporções de Al_o para Al_t são, respectivamente, 63% e 35% e 68% e 30%. Espécies Al^{3+} pentacoordenadas em menor quantidade também foram observadas.

É importante ressaltar que toda a discussão até o momento leva em consideração que a distribuição dos cátions alumínio ao longo da estrutura da γ -alumina segue o arranjo espinélio, ou seja, com Al^{3+} somente ocupando posições similares às ocupadas pelos cátions Mg^{2+} e Al^{3+} na rede. Entretanto, esta premissa também começou a ser questionada a partir do trabalho de Zhou e Snyder (1991), que

sugere que apenas 75% dos cátions alumínio ocupam sítios que correspondem à rede espinélio. Os demais 25% apresentam coordenação quase-octaédrica em sítios não-espinélio.

Com o objetivo de compreender o processo de desidratação da boehmita e do aparecimento das características do arranjo espinélio durante a transformação em γ -alumina, um estudo mecanístico teórico por DFT foi desenvolvido por Krokidis e colaboradores (2001). A primeira etapa do mecanismo proposto envolve múltiplas transferências de hidrogênio entre os grupos OH^- adjacentes nas camadas da estrutura da boehmita. Algumas destas transferências levam à presença de moléculas de água temporariamente adsorvidas nos espaços entre camadas. É assumido que as mesmas são liberadas da estrutura por um processo de difusão. Após a desidratação, há um colapso da estrutura devido à formação de ligações cruzadas entre as camadas, o que leva à diminuição da distância entre elas. Em seguida, ocorre migração de cátions alumínio para as vacâncias formadas com a liberação de água. A partir deste ponto, várias estruturas para a γ -alumina foram propostas, considerando diferentes distribuições dos cátions alumínio ao longo da rede, em composições que variam de 0 a 100% de ocupação em interstícios tetraédricos (y). O percentual y que leva ao mínimo de energia livre para este sistema é 25%, em acordo com os trabalhos de John, Alma e Hays (1983) e Lee et al. (1997). Além disso, os difratogramas DRX teóricos calculados para os modelos propostos para cada etapa da transformação boehmita $\rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ também apresentaram similaridade com os resultados experimentais.

Figura 9 – Comparação entre modelos de γ -alumina espinélio (a) e não-espinélio (b)



O modelo proposto (DIGNE et al., 2002b, 2004) apresenta uma estrutura que não segue a rede espinélio, como mostra a Figura 9 – b. Nesta estrutura é descrito que a terminação (100) apresenta cátions Al_o pentacoordenados (Al_o^{pt}) e ânions O_{tr} , a (110) apresenta Al_o^{tt} , Al_t^{tr} e ânions O_{di} e O_{tr} , e a (111) é composta por um empilhamento alternado de cátions alumínio e ânions oxigênio.

Tendo em vista a existência de duas vertentes (arranjo espinélio e não-espinélio) que poderiam explicar e reproduzir a estrutura da γ -alumina, alguns estudos se dedicaram a comparar ambos os modelos e elucidar qual destes apresenta maior correspondência com os resultados experimentais. Novamente, estes trabalhos apresentaram argumentos divergentes, favorecendo (DONG et al., 2017a; FERREIRA et al., 2011; GUTIÉRREZ; TAGA; JOHANSSON, 2001; LIU et al., 2014a; NELSON; SUN; ADJAYE, 2006; PINTO; NIEMINEN; ELLIOTT, 2004; SUN; NELSON; ADJAYE, 2006; TANIKE et al., 2006; VIJAY; MILLS; METIU, 2002; WANG et al., 1998) ou desfavorecendo (DIGNE et al., 2006; PAGLIA et al., 2003, 2005; PAGLIA; BOŽIN; BILLINGE, 2006; PAGLIA; BUCKLEY; ROHL, 2006) o modelo espinélio.

Paglia e colaboradores (2005) demonstraram através de um extensivo estudo teórico que todos os modelos espinélio testados para a γ - Al_2O_3 , considerando diferentes composições de cátions Al_o e Al_t , não reproduzem os padrões de difração de nêutrons experimentais. Foi proposto, então, que cerca de 40% dos cátions alumínio ocupam sítios não-espinélio. Já Smrčok, Langer e Křestan (2006) sugeriram que apenas 6% dos cátions Al^{3+} ocupam posições não-espinélio. Um estudo aplicando o refinamento PDF (Função de Distribuição de Par, no inglês, *Pair Distribution Function*) em dados de difração de raios X de pó com luz síncrotron (SXP, *Synchrotron X-ray Powder Diffraction*) de duas amostras de γ - Al_2O_3 , obtidas por precursores diferentes, mostra que a fração de cátions Al^{3+} em sítios não-espinélio aumenta conforme o tamanho de poro/área superficial específica cresce (SAMAIN et al., 2014).

O trabalho desenvolvido por Sun, Nelson e Adjaye (2006), entretanto, vai no sentido contrário destes citados. Pela técnica SXP com refinamento de Rietveld e cálculos DFT, três modelos espinélio desidratados foram testados e comparados com o modelo não-espinélio de DIGNE et al. (2002b) e KROKIDIS et al. (2001): *i* – com vacâncias somente em sítios octaédricos, *ii* – com vacâncias somente em sítios tetraédricos e *iii* – com vacâncias em sítios octaédricos e tetraédricos. Foi observado

que o modelo *i* é energeticamente mais estável, porém não reproduz a composição de cátions Al_t verificada experimentalmente (JOHN; ALMA; HAYS, 1983; LEE et al., 1997; PECHARROMÁN et al., 1999), apresentando valor de 37,5%. Além disso, esta estrutura também não apresenta boa correspondência com os resultados de SXPd. O segundo modelo mais estável entre as estruturas espinélio, *iii*, apresenta a melhor correspondência com os difratogramas SXPd e uma composição de cátions Al_t mais próxima da experimental (31,5%). Estas divergências de resultado para as diferentes estruturas propostas foram atribuídas à natureza metaestável da γ -alumina, que faz que com a estrutura mais estável calculada não necessariamente descreva a amostra que está sendo analisada. O modelo não-espinélio, entretanto, embora seja o segundo mais estável entre todas as estruturas avaliadas, não consegue reproduzir a reflexão SXPd proveniente do plano do alumínio tetraédrico na orientação (220). Os autores concluíram que o modelo espinélio consegue reproduzir melhor as características estruturais da γ -alumina.

Ferreira e colaboradores (2011) realizaram cálculos *ab initio* comparando ambos os modelos espinélio e não-espinélio com relação à estabilidade termodinâmica, modos vibracionais da rede e propriedades eletrônicas. Foi verificado que o espectro de infravermelho (IR, no inglês, *infrared*) teórico para o modelo espinélio apresenta maior similaridade com experimental deconvoluído (SANIGER, 1995) do que o não-espinélio. Além disso, o estudo aponta que o arranjo espinélio para a γ - Al_2O_3 é termodinamicamente mais estável (energia livre de Gibbs de formação da fase γ a partir da α , ΔG) que o não-espinélio em $4,6 \text{ kcal mol}^{-1}$. A variação de entalpia (ΔH) calculada, dentro de uma faixa de temperatura de 0–1000 K, para o modelo espinélio apresenta valor intermediário aos ΔH experimentais de transformação das fases $\alpha \rightarrow \gamma$ ($3,2 \text{ kcal mol}^{-1}$) e $\alpha \rightarrow \delta$ ($5,5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Para o modelo não-espinélio, os valores se encontram fora desta faixa. A avaliação da estrutura eletrônica por análise de densidade de estados total e parcial aponta resultados muito similares para ambos os modelos, exceto quanto à sub-rede de cátions alumínio. Mesma correspondência entre os espectros IR experimental e teórico para um modelo espinélio também é encontrada por LIU e colaboradores (2014).

Outro ponto de discussão na literatura é quanto à superfície exposta na estrutura da γ -alumina. Knözinger e Ratnasamy (1978) e Peri (1965) concluíram que as terminações (110) e (100) são as mais expostas na estrutura da γ - Al_2O_3 . Por

análise de difração de nêutrons, Beaufils e Barbaux (1981) contribuíram com estes apontamentos, estimando que cerca de 83% da superfície exposta da γ -alumina corresponde à face (110) e os 17% restantes à face (100). Nortier e colaboradores (1990) confirmaram a predominância na exposição da face (110), cerca de 70%, enquanto as faces (100) e (111) correspondem aos 30% restantes. Valores mais precisos foram sugeridos por Digne e colaboradores (2004), por meio de um modelo teórico desenvolvido para a estrutura da γ -alumina já proposto anteriormente pelo grupo (DIGNE et al., 2002b; KROKIDIS et al., 2001), no qual a superfície (110) predomina 74% e as faces (100) e (111) correspondem a 16% e 10%, respectivamente, o que é ilustrado na Figura 7 – a (p. 47).

Ao longo dos anos, entretanto, foram surgindo evidências de que as superfícies ao serem expostas podem sofrer algum tipo de transformação. Sohlberg, Pennycook e Pantelides (1999) reportaram, por cálculos teóricos em nível DFT, que quando o plano (110C) é exposto como superfície da γ - Al_2O_3 , ocorre um processo de reconstrução espontânea, que faz com que não seja observada a presença de cátions Al_t^{tr} nesta superfície (Figura 8). Esta transformação promove uma migração destes cátions para interstícios octaédricos vacantes na camada inferior, onde os mesmos passam a ser hexacoordenados (Al_o^{hx}), como no *bulk*. Tal observação é suportada por resultados de espectroscopia de IR e NMR. Pinto, Nieminen e Elliott (2004), por outro lado, observaram por meio de cálculos PBC/DFT que a superfície (110C) pode sofrer reconstrução, porém formando uma superfície não-plana, com microfacetas (111) e $(11\bar{1})$, a primeira expondo cátions Al_o^{pt} e a segunda Al_o^{tt} e Al_t^{tr} . Estes resultados também foram verificados por Kovarik e colaboradores (2013) por experimentos de tomografia e microscopia eletrônica de transmissão (TEM, no inglês, *Transmission Electron Microscopy*) de alta resolução.

Todas estas observações levam a uma questão fundamental para que se possa compreender a reatividade da γ -alumina quando atuando como suporte catalítico: quais coordenações os íons expostos nas superfícies apresentam? É conhecido na literatura que cátions alumínio com baixa coordenação são sítios ácidos de Lewis altamente reativos. O aparecimento das formas penta-, tetra- e tricoordenadas de Al^{3+} na estrutura da γ -alumina, é frequentemente relatado (JOUBERT et al., 2006; LIU, 2008; MEI et al., 2010), principalmente através de experimentos de MAS ^{27}Al NMR

(AHREM et al., 2017, 2018; CHEN; DAVIS; FRIPIAT, 1992; DONG et al., 2017b; SHI et al., 2018; WAGNER; FRY, 2009). Tais formas, quando presentes na superfície, são identificadas em alguns destes trabalhos pelo termo CUS (no inglês, *coordenatively unsaturated sites*, sítios coordenativamente não-saturados). Entretanto, embora este método seja amplamente empregado para a obtenção de informações acerca do ambiente de coordenação destes cátions, esta é uma técnica essencialmente de *bulk*, não tendo, portanto, sensibilidade para identificar quais destes sítios são superficiais. Para minimizar este problema, técnicas como as de polarização cruzada (CP, no inglês, *cross-polarization*) e polarização dinâmica nuclear (DNP SENS, *Dynamic Nuclear Polarization Surface-Enhanced NMR Spectroscopy*) são acopladas à NMR, além da combinação com resultados provenientes de métodos computacionais mecânico-quânticos (COSTER; BLUMENFELD; FRIPIAT, 1994; LEE et al., 2014; WISCHERT et al., 2014).

Outra falha do método NMR apontada é quanto à detecção de espécies com baixa coordenação muito distorcidas, as quais apresentam-se de forma “silenciosa” (ESCRIBANO et al., 2017). Este é o caso de cátions Al^{3+} tricoordenados, os quais admite-se serem possíveis de aparecer na superfície em condições de desidratação/desidroxilação parcial (AHREM et al., 2017; DONG et al., 2017b; FERREIRA et al., 2013; GRIBOV et al., 2010; JOUBERT et al., 2006; MEYET et al., 2021; WISCHERT et al., 2011a). Este sítio em especial é apontado como o de acidez de Lewis mais forte (LIU, 2008), tendo papel fundamental no ancoramento da partícula metálica (CARNEIRO; CRUZ, 2008; MÁRQUEZ; SANZ, 2004; PRATES et al., 2017; WANG et al., 2014) e ainda em alguns mecanismos reacionais. Valla e colaboradores (2016) propuseram uma estrutura $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para representar um catalisador de óxido de rênio suportado em γ -alumina, conhecido por ser ativo para reações de metátese de alcenos. Por meio de uma abordagem teórica-experimental eles observaram que o ancoramento dos grupos $-\text{CH}_2$ e $-\text{O}=\text{Re}$ a cátions $\text{Al}_\text{o}^{\text{tr}}$ e $\text{Al}_\text{t}^{\text{tr}}$, respectivamente, na superfície do suporte, formam os sítios precursores mais ativos para a reação desejada. Em reações de clivagem heterolítica de H_2 e CH_4 , o $\text{Al}_\text{t}^{\text{tr}}$ é também relatado com sendo um sítio bastante reativo (JOUBERT et al., 2006; WISCHERT et al., 2011b, 2012).

Este conjunto de trabalhos aqui destacados deixa claro a necessidade de se realizar investigações mais aprofundadas a respeito dos efeitos MSI e MMI e de como

eles atuam em conjunto, influenciando diretamente na estabilidade do catalisador e no seu desempenho frente a espécies adsorvato. Como mostrado, a complexidade de estudar este tema está principalmente na quantidade de variáveis interligadas envolvidas e na dificuldade de analisá-las separadamente. Sendo assim, neste estudo são feitas avaliações destes fenômenos em modelos de catalisadores de paládio suportado em γ -alumina, em nível atômico, através de cálculos computacionais mecânico-quânticos por DFT (Teoria do Funcional de Densidade). Com o uso de métodos como o NBO (Orbitais Naturais de Ligação) e LMOEDA (Análise de Decomposição de Energia por Orbitais Moleculares Localizados) é possível contribuir com informações mais detalhadas sobre este sistema, ainda escassas na literatura, quanto aos processos de transferência eletrônica nas interfaces suporte/metal/molécula, global e em cada sítio, e quanto à natureza dos sítios expostos na superfície da γ -alumina e das interações Pd-íon.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo central investigar o efeito causado pela topografia da superfície de γ -alumina sobre as interações metal–suporte (MSI), metal–metal (MMI) e metal–adsorvato por meio de modelos de catalisadores Pd_n/γ -alumina, frente à adsorção da molécula NO e no processo de crescimento de um aglomerado de paládio.

2.2 Objetivos específicos

- Implementação e validação de modelos teóricos para representar a estrutura do óxido de alumínio na fase gama (γ -alumina);
 - Otimização de um aglomerado Pd_4 sobre as superfícies (110D) e (110C) dos respectivos modelos de γ -alumina construídos, $\text{Al}_{13}\text{O}_{23}\text{H}_7$ e $\text{Al}_{14}\text{O}_{24}\text{H}_6$;
 - Otimização de um quinto átomo de paládio sobre os aglomerados Pd_4 , $\text{Pd}_4/\text{Al}_{13}\text{O}_{23}\text{H}_7$ e $\text{Pd}_4/\text{Al}_{14}\text{O}_{24}\text{H}_6$;
 - Adsorção de uma molécula de óxido nítrico (NO) sobre os aglomerados Pd_4 , $\text{Pd}_4/\text{Al}_{13}\text{O}_{23}\text{H}_7$ e $\text{Pd}_4/\text{Al}_{14}\text{O}_{24}\text{H}_6$;
 - Crescimento de um aglomerado metálico de paládio (Pd_n , $n=1-7$) por meio da deposição sequencial, átomo a átomo, sobre diferentes sítios presentes na superfície (110D) de um modelo nanoestruturado, $\text{Al}_{47}\text{O}_{77}\text{H}_{13}$;
 - Obtenção de parâmetros, por meio de cálculos DFT, nos complexos otimizados, tais como:
- ✓ **Energéticos:** Energias absolutas, de adsorção, de reorganização, de coesão, de ligação, de nucleação, de estabilização dos orbitais naturais de ligação (NBO's), de deleção (NBOdel) e análise de decomposição de energia (EDA);

- ✓ **Geométricos:** Modos de adsorção preferenciais para os átomos de paládio sobre a γ -alumina e para a molécula NO sobre os átomos de paládio, comprimentos de ligação Pd-Al, Pd-O, Pd-Pd, NO-Pd, N-O, ângulos de ligação e diedros;
- ✓ **Eletrônicos:** Cargas atômicas, densidade eletrônica e ocupação de elétrons nos orbitais híbridos envolvidos nas interações Pd-Al, Pd-O, Pd-Pd e NO-Pd.

3 MÉTODOS

3.1 A equação de Schrödinger

A mecânica quântica surge a partir da observação de que as propriedades de sistemas em escala microscópica não eram suficientemente bem descritas pelos modelos clássicos existentes para sistemas macroscópicos. O marco inicial da teoria quântica veio por meio dos estudos teóricos do físico alemão Max Planck, em 1900, o qual conseguiu reproduzir o espectro experimental de radiação de um corpo negro ao considerá-lo como um conjunto de osciladores harmônicos. Estes só poderiam emitir radiação em porções iguais de energia (E , *quantum*, no plural, *quanta*) proporcionais à frequência de vibração (ν) de um oscilador do corpo negro (Equação 1). A constante de proporcionalidade introduzida é a famosa constante de Planck ($h = 6,62607 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$), cuja ordem de grandeza por si só já expressa a distância entre o “mundo clássico” de Isaac Newton e o “mundo quântico” (CRAMER, 2004; PIELA, 2007).

$$E = h\nu \tag{1}$$

No decorrer do século XX, diversos outros trabalhos apontaram não somente a quantização da luz, mas também das partículas fundamentais que constituem a matéria. Cada vez mais evidências surgiam de que luz e matéria deveriam ser consideradas como tendo características de onda e partícula. Com destaque, em 1905, o físico alemão Albert Einstein propôs uma explicação para o efeito fotoelétrico,⁶ considerando que a luz incidente é composta por pacotes de energia quantizados como partículas, ou *fótons*, como nomeados por Gilbert Lewis. Louis de Broglie, um físico francês, em sua tese de doutorado, em 1923, introduziu o conceito de “ondas de matéria”, postulando que não somente os fótons, mas também qualquer partícula

⁶ Emissão de elétrons de um material metálico quando radiação eletromagnética é incidida sobre ele. Experimentos mostram que, ao contrário do esperado pela física clássica, os elétrons são ejetados apenas quando a luz incidida ultrapassa uma certa frequência, independentemente de sua intensidade e do tempo de exposição. Além disso, a quantidade de elétrons ejetados e a sua energia cinética são proporcionais à frequência da luz incidente (PIELA, 2007).

apresenta, além do caráter corpuscular, propriedades ondulatórias. Por meio da Equação 2 ele relacionou comprimento de onda (λ) com quantidade de movimento (momento, p) da partícula. O físico alemão Werner Heisenberg propôs, em 1927, o *Princípio da incerteza*,⁷ que diz que “ao tentar localizar qualquer partícula dentro de uma distância Δx , automaticamente é introduzida alguma incerteza no momento da partícula (Equação 3)” (CRAMER, 2004; MCQUARRIE, 2008; PIELA, 2007).

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (2)$$

$$\Delta x \Delta p = h \quad (3)$$

Através das diversas formulações teóricas propostas e experimentos realizados surgiram os postulados da mecânica quântica para a descrição da estrutura microscópica da matéria. Em especial, o primeiro postulado afirma que “o estado de um sistema mecânico-quântico é completamente especificado por uma função de onda matemática $\Psi(r,t)$, dependente das coordenadas da partícula (r) e do tempo (t)”. Uma função de onda por si só, porém, não possui significado físico, ou seja, não é um *observável*. Com a interpretação estatística de Max Born, em 1926, o quadrado da função de onda expressa a probabilidade de se encontrar uma partícula no elemento de volume $dx dy dz$ localizada em r e no tempo t . Para duas partículas, a probabilidade é dada por (MCQUARRIE, 2008):

$$\Psi^*(r_1, r_2, t) \Psi(r_1, r_2, t) dx_1 dy_1 dz_1 dx_2 dy_2 dz_2, \quad (4)$$

$$\iiint_{xyz} dx dy dz \Psi^*(r, t) \Psi(r, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \Psi^*(r, t) \Psi(r, t) = 1. \quad (5)$$

O sobrescrito “*” representa a notação para um complexo conjugado, indicando que Ψ pode ter uma parte imaginária. Quando a Equação 4, considerando o caso de apenas uma partícula, é integrada sobre a faixa total de variáveis (x, y, z , que podem

⁷ Para que se localize uma partícula, tal como um elétron, dentro de uma distância Δx é necessário um instrumento de medida com resolução menor que esta distância. Uma luz com $\lambda \approx \Delta x$ pode ser utilizada para este fim, de forma que para efetuar a medida um fóton deva interagir ou colidir com o elétron. Entretanto, durante a colisão uma parte do momento do fóton é transferido para o elétron, ou seja, ao tentar determinar a localização do elétron, o seu momento é alterado. Quanto maior a precisão desejada, menor o λ da luz a ser empregada, conseqüentemente maior o seu momento (Equação 2) e maior a alteração no momento do elétron (MCQUARRIE, 2008).

ser abreviadas por τ), esta deve ser igual à unidade, indicando que existe a probabilidade de se encontrar uma partícula naquele espaço total de coordenadas descrito (Equação 5). Uma função de onda que atenda a esta equação é dita *normalizada*. Entretanto, para que uma Ψ seja normalizável é preciso atender aos seguintes requisitos: ser finita em todos os pontos, contínua, unívoca e quadraticamente integrável (LEACH, 2001; MCQUARRIE, 2008).

A equação principal da teoria quântica foi proposta em 1926, pelo físico austríaco Erwin Schrödinger. A equação de Schrödinger, não relativística⁸ e dependente do tempo (Equação 6), descreve uma partícula de massa m movendo-se no espaço e tempo sob a influência de um campo externo V , conforme mostrado abaixo (LEACH, 2001):

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right\} \Psi(r,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t}, \quad (6)$$

sendo Ψ a função de onda que caracteriza o movimento da partícula e, por meio dela, é possível derivar várias propriedades desta partícula, $\hbar$ a constante de Planck dividida por 2π e i a raiz quadrada de -1 .

A função de onda total pode ser tratada como um produto de uma parte espacial com uma parte temporal (Equação 7), caso o potencial externo seja independente do tempo, o que permite também que a Equação 6 seja reescrita da seguinte forma (Equação 8):

$$\Psi(r,t) = \psi(r) T(t), \quad (7)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V \right\} \psi(r) = E \psi(r). \quad (8)$$

A energia da partícula é descrita por E e o termo ∇^2 é a forma abreviada de:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (9)$$

⁸ O efeito relativístico é, normalmente, desprezível para átomos com $Z < 36$. A partir daí, e para metais de transição, este efeito torna-se mais importante (JENSEN, 1999).

Por fim, o lado esquerdo da Equação 8 é substituído pelo termo $\hat{H}$, o qual refere-se a um *operador* (Equação 10). Quando um operador correspondente a uma determinada propriedade é aplicado sobre uma função de onda, permite a obtenção de um valor ou uma faixa de valores relacionados a esta propriedade. Neste caso, o operador formulado é o Hamiltoniano que fornece como propriedade a energia do sistema. Desta forma a equação de Schrödinger surge em sua forma mais contraída e independente do tempo (Equação 11) (CRAMER, 2004):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V, \quad (10)^9$$

$$\hat{H}\Psi(r) = E\Psi(r). \quad (11)$$

A Equação 11 é denominada de *equação de autovalor*, onde a energia é o *autovalor* do operador $\hat{H}$ e a função de onda é a sua *autofunção* e é diferente para cada autovalor. Para a resolução da equação de Schrödinger é necessário encontrar as autofunções e os autovalores para o operador Hamiltoniano (ATKINS; PAULA, 2006).

A primeira parte da Equação 10 corresponde à contribuição da energia cinética e a segunda parte (V) refere-se à uma expressão para a energia potencial que, para um sistema simples composto de apenas um elétron e um núcleo, assume a seguinte forma:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (12)^9$$

a qual refere-se à interação eletrostática entre o elétron e o núcleo. Para sistemas mais complexos, que contêm M núcleos e N elétrons, na ausência de campos elétricos ou magnéticos, o Hamiltoniano passa a apresentar mais termos, podendo ser descrito

⁹ Unidades no Sistema Internacional (SI) (SZABO; OSTLUND, 1996):

$\hbar = 1,0546 \times 10^{-34}$ J s; massa do elétron (m) = $9,1095 \times 10^{-31}$ kg;

carga do elétron (e) = $1,6022 \times 10^{-19}$ C; energia eletrônica (ϵ_0) = $4,3598 \times 10^{-18}$ J $\left(1 \text{ Hartree} = \frac{\hbar^2}{ma_0^2} \right)$;

comprimento (a_0) = $5,2918 \times 10^{-11}$ m $\left(1 \text{ Bohr} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{me^2} \right)$;

pela Equação 13. Por conveniência, a partir deste ponto as equações serão apresentadas em suas formas mais simplificadas, em unidades atômicas.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (13)$$

onde, i e j representam os N elétrons do sistema e A e B os M núcleos; ∇_i^2 e ∇_A^2 são os operadores Laplacianos referentes às coordenadas do i -ésimo elétron e do A -ésimo núcleo (∇_q^2 , Equação 9); M_A é a razão da massa do núcleo A pela massa de um elétron; Z_A e Z_B são as cargas nucleares de A e de B ; r_{pq} (e R_{pq}) é a distância entre as partículas p e q ($A-B$, $i-j$ e $A-i$, $r_{pq} = |r_p - r_q|$). Os primeiros dois termos estão relacionados às energias cinéticas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, e os três últimos, às energias potenciais de interação eletrostática atrativa elétron-núcleo e de repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001; SZABO; OSTLUND, 1996).

Desta forma, a energia do sistema pode ser calculada através da resolução da integral (LEACH, 2001):

$$E = \frac{\int \Psi^*(r) \hat{H} \Psi(r) d\tau}{\int \Psi^*(r) \Psi(r) d\tau}. \quad (14)$$

Uma notação muito comumente usada para a representação destas integrais é a de *bra-ket*, a qual foi introduzida por Paul Dirac, em 1939. O termo *bra* $\langle m |$ refere-se ao complexo conjugado da função de onda com número quântico m , posicionado à esquerda do operador, e o termo *ket* $| n \rangle$, à função de onda com número quântico n , à direita do operador. O bracket combinado é usado para a expressão inteira integrada ao longo de todas as coordenadas (Equações 15 e 16, JENSEN, 1999).

$$\int \Psi^*(r) \hat{H} \Psi(r) d\tau = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (15)$$

$$\int \Psi^*(r) \Psi(r) d\tau = \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (16)$$

Certos requisitos devem ser aplicados às funções de onda obtidas como soluções da equação de Schrödinger, tal como a imposição de condições de contorno, a normalização e a ortogonalidade, esta última expressa por (LEACH, 2001):

$$\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = 0 \quad (m \neq n) \quad (17)$$

$$= 1 \quad (m = n),$$

$$\int \Psi_m^* \Psi_n d\tau = \delta_{mn}, \quad (18)$$

onde δ_{mn} é o chamado delta de Kronecker, uma forma de expressar a ortogonalidade de funções de onda diferentes e as condições de normalização. Funções de onda normalizadas e ortogonais são chamadas de ortonormais.

A solução exata desta equação, porém, só é possível para alguns poucos sistemas, como para uma partícula em uma caixa, em um anel e em uma esfera, para um oscilador harmônico, rotor rígido, para o átomo de hidrogênio ou espécies hidrogenóides. Para sistemas com mais de um elétron surge um termo denominado *correlação eletrônica*, decorrente das interações elétron-elétron, que faz com que apenas soluções aproximadas possam ser obtidas.

Uma das possíveis aproximações foi proposta por Born e Oppenheimer (BO) (1927). Devido às massas dos núcleos serem muito maiores que a do elétron (o próton ^1H é cerca de 1836 vezes mais pesado que um elétron), estes primeiros movem-se muito mais lentamente. Assim sendo, os elétrons podem ser considerados como se movimentando, em uma molécula, num campo de núcleos fixos. Isto implica em uma modificação na Equação 13, onde o termo referente à energia cinética do núcleo pode ser desprezado e o termo de repulsão núcleo-núcleo passa a ser definido como constante (Equação 19). A inclusão de uma constante no operador adiciona apenas autovalores, não possuindo efeito nas suas autofunções. Ou seja, nesta simplificação o movimento dos núcleos é desacoplado do movimento dos elétrons. A equação com os termos restantes define o Hamiltoniano eletrônico ($\hat{H}_{\text{elet}}$, KOCH; HOLTHAUSEN, 2001; LEACH, 2001; SZABO; OSTLUND, 1996):

$$\hat{H}_{\text{elet}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{Ne}} + \hat{V}_{\text{ee}}. \quad (19)$$

A solução para a equação de Schrödinger com o Hamiltoniano eletrônico (Equação 20) é a função de onda eletrônica ($\Psi_{\text{elet}}(r_i, R_A)$) e a energia eletrônica ($E_{\text{elet}}(R_A)$), as quais dependem explicitamente das coordenadas dos elétrons e parametricamente das coordenadas nucleares, ou seja, para arranjos diferentes dos núcleos, Ψ_{elet} é uma função diferente das coordenadas eletrônicas.

$$\hat{H}_{\text{elet}} \Psi_{\text{elet}} = E_{\text{elet}} \Psi_{\text{elet}} \quad (20)$$

Assim, a energia total (E_T) para núcleos fixos é a soma da energia eletrônica com o termo de repulsão nuclear constante (E_{nuc}), como mostram as Equações 21 e 22:

$$E_T = E_{\text{elet}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (21)$$

$$E_T = E_{\text{elet}} + E_{\text{nuc}}. \quad (22)$$

De forma similar, o movimento nuclear pode ser resolvido substituindo as coordenadas eletrônicas pelos seus valores médios, já que os elétrons se movem muito mais rapidamente que os núcleos. Rearranjando a Equação 13 e substituindo alguns termos pelas Equações 21 e 22, é possível descrever o Hamiltoniano nuclear ($\hat{H}_{\text{nuc}}$) para o movimento dos núcleos num campo médio de elétrons tal como (SZABO; OSTLUND, 1996):

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{nuc}} &= -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + E_{\text{elet}}(R_A) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 + E_{\text{tot}}(R_A). \end{aligned} \quad (23)$$

Nesta equação, o termo $E_{\text{tot}}(R_A)$ fornece um potencial para o movimento nuclear, conhecido como a *superfície de energia potencial* (PES, no inglês, *Potential Energy Surface*). A equação de Schrödinger nuclear, na aproximação BO, descreve os movimentos de vibração, rotação e translação da molécula e a energia total contém, além do termo eletrônico, os termos referentes a estes movimentos (Equação 24). A

aproximação para a função de onda total é dada pela Equação 25. A partir deste ponto do texto, o subscrito “elet” será omitido e todas as considerações estarão relacionadas ao Hamiltoniano e função de onda eletrônicos.

$$\hat{H}_{\text{nud}} \Psi_{\text{nud}} = E_{\text{nud}} \Psi_{\text{nud}} \quad (24)$$

$$\Psi(r_i, R_A) = \Psi_{\text{elet}}(r_i, R_A) \Psi_{\text{nud}}(R_A) \quad (25)$$

Para resolver a equação de Schrödinger para uma determinada molécula é primeiramente necessária a construção de um operador Hamiltoniano específico para o sistema. Como mostra a Equação 19, $\hat{H}_{\text{elet}}$ é composto pelos termos referentes à energia cinética dos elétrons ($\hat{T}$) e às energias potenciais de atração elétron-núcleo ($\hat{V}_{\text{Ne}}$) e de repulsão elétron-elétron ($\hat{V}_{\text{ee}}$). Dentre estes termos, as propriedades que dependem apenas do sistema estudado são o número total de elétrons e $\hat{V}_{\text{Ne}}$, o qual é calculado a partir da carga nuclear e das posições de todos os núcleos. A partir do Hamiltoniano construído, a segunda etapa é a obtenção das Ψ e dos autovalores E . Com a determinação da função de onda, qualquer propriedade de interesse pode ser calculada desde que seja utilizado um operador específico para ela. Entretanto, como não há uma forma de resolução exata da equação de Schrödinger para átomos polieletrônicos e moléculas, torna-se necessária uma estratégia para aproximar a função de onda àquela do estado fundamental (Ψ_0), cuja energia é a mais baixa (E_0). Isto é feito aplicando-se o *Princípio Variacional*, o qual afirma que “a energia calculada (segundo a Equação 14) como autovalor do operador Hamiltoniano (E_{teste}), a partir de uma função de onda teste (Ψ_{teste}), será maior ou igual à energia real do estado fundamental (E_0)”, tal como mostra a Equação 26, para uma função de onda normalizada e que satisfaz as condições de contorno (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001; SZABO; OSTLUND, 1996):

$$\langle \Psi_{\text{teste}} | \hat{H} | \Psi_{\text{teste}} \rangle = E_{\text{teste}} \geq E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle, \quad (26)$$

$$E_0 = \min_{\Psi \rightarrow N} E[\Psi] = \min_{\Psi \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{Ne}} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle. \quad (27)$$

A igualdade nesta equação é alcançada se, e somente se, $\Psi_{\text{teste}} = \Psi_0$, e o critério utilizado para julgar a qualidade das funções de onda teste são as suas energias associadas, ou o quanto o valor de energia obtido pelas integrais na Equação 14 é minimizado. Ou seja, a estratégia para encontrar a energia do estado fundamental é a minimização do *funcional*¹⁰ $E[\Psi]$ através da busca dentre todas as funções de N -elétrons *aceitáveis* ($\Psi \rightarrow N$), ou seja, que atendam aos requisitos já mostrados anteriormente (Equação 27). A busca por todas as funções de onda aceitáveis, porém, não é possível, sendo o Princípio variacional aplicado à subconjuntos de funções de onda possíveis, onde não é garantido que Ψ_0 esteja incluída. Os métodos de aproximação para a resolução da equação de Schrödinger possuem estratégias para produzir estes subconjuntos, conforma será descrito adiante (CRAMER, 2004; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).

Um resumo das etapas descritas acima pode ser descrito pela Equação 28. Através de N e $\hat{V}_{N\bar{e}}$ (dependente de Z_A e R_A) o Hamiltoniano é construído. Aplicando o método variacional é possível, pelo menos em princípio, a obtenção de Ψ_0 e, a partir dela, determina-se E_0 e qualquer outra propriedade do sistema, desde que se utilize um operador apropriado para ela.

$$N, Z_A, R_A \Rightarrow \hat{H} \Rightarrow \Psi_0 \Rightarrow E_0 \text{ (e outras propriedades)} \quad (28)$$

3.2 Teoria Hartree-Fock (HF)

Encontrar uma função de onda que possa descrever corretamente todos os N elétrons de um sistema é uma tarefa árdua, visto que cada elétron necessita de mais uma coordenada para a sua caracterização no espaço. Desta forma, é preciso algum tipo de aproximação que torne mais simples a resolução das equações.

¹⁰ Funcional (F) é uma função cujo argumento é também uma função ($f(x)$), tal como: $f(x) \xrightarrow{F[f(x)]} y$. Ou seja, um funcional tem como entrada uma função e como saída um número (y), diferentemente de uma função, cuja entrada e saída são números (x, y), $x \xrightarrow{f(x)} y$ (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).

Em 1927, o físico e matemático inglês Douglas Hartree propôs um método de aproximação da equação de Schrödinger para sistemas polieletrônicos, onde, ao invés da utilização de uma função de onda de N elétrons, esta é substituída por um produto de N funções de um elétron.

O termo *orbital* é o nome dado às funções de onda obtidas como soluções da equação de Schrödinger para um sistema monoeletrônico. A distribuição espacial de um elétron é descrita por um *orbital espacial* ($\psi(r)$), o qual é uma função do vetor posição r . Para a descrição completa de um elétron, porém, é preciso, além das suas coordenadas espaciais, considerar o seu spin. Na abordagem não-relativística, a inclusão do spin é feita pela introdução de duas funções de spin $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$, as quais devem ser ortonormais, ou seja,

$$\begin{aligned}\langle \alpha | \alpha \rangle &= \langle \beta | \beta \rangle = 1, \\ \langle \alpha | \beta \rangle &= \langle \beta | \alpha \rangle = 0.\end{aligned}\tag{29}$$

As quatro coordenadas que passam a descrever um elétron, três espaciais (r) e uma de spin (ω), podem ser agrupadas em coordenadas x e a função de onda para um elétron que descreve a distribuição espacial e o seu spin passa a ser chamada de *orbital de spin* ($\chi(x)$, Equação 30, LEACH, 2001; SZABO; OSTLUND, 1996).

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi(r)\beta(\omega) \end{cases}\tag{30}$$

Considerando inicialmente um sistema de n elétrons não-interagentes, o Hamiltoniano eletrônico assume a seguinte forma (SZABO; OSTLUND, 1996):

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i,\tag{31}$$

onde $\hat{h}_i$ é o operador Hamiltoniano que descreve apenas a energia cinética e potencial elétron-núcleo de um elétron i . Da mesma forma, a função de onda total de

N elétrons interagentes pode ser reescrita como um produto de n orbitais de spin não-interagentes:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_i(x_1) \chi_j(x_2) \dots \chi_k(x_N). \quad (32)$$

A Equação 32 é denominada *Produto de Hartree* e descreve uma função de onda eletrônica não-correlacionada. Substituindo as Equações 31 e 32 na Equação 20, temos:

$$\hat{H}\Psi = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i \chi_i \chi_j \dots \chi_k, \quad (33)$$

$$\hat{H}\Psi = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \chi_i \chi_j \dots \chi_k, \quad (34)$$

$$\hat{H}\Psi = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \Psi. \quad (35)$$

O Hamiltoniano de um elétron ($\hat{h}_i$) mostrado acima, porém, não inclui a interação repulsiva elétron-elétron e é justamente neste ponto onde entra a principal aproximação proposta nesta teoria. O Hamiltoniano de Hartree ($\hat{h}_i^H$) descreve a repulsão intereletrônica de uma forma média ($V_i\{j\}$), tal como (CRAMER, 2004):

$$\hat{h}_i^H = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + V_i\{j\}, \quad (36)$$

$$V_i\{j\} = \sum_{j \neq i} \int \frac{\rho_j}{r_{ij}} dr, \quad (37)$$

onde o termo $V_i\{j\}$ representa a interação de um elétron i com todos os demais elétrons ocupando orbitais $\{j\}$, sendo $\rho_j = |\psi_j|^2$ a densidade de carga (probabilidade) associada a j.

Uma vez conhecidos os termos contidos no operador de Hartree, o próximo passo é determinar quais funções de onda serão utilizadas para montar o Hamiltoniano $\hat{h}_i^H$. Hartree propôs um esquema iterativo denominado Campo Autoconsistente (no *inglês*, Self Consistent Field, SCF), onde funções de onda teste,

que descrevem orbitais atômicos, são usadas como ponto de partida para a solução das Equações 38:

$$\hat{h}_i^H \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (38)$$

Novas funções de onda são obtidas como resultado, as quais espera-se serem diferentes das iniciais. Este novo conjunto de funções de ondas é, então, utilizado para construir novos Hamiltonianos de um elétron. Este processo é repetido até que o conjunto de funções de onda obtido não varie ou varie dentro de um critério pré-estabelecido (como por exemplo, a variação da energia eletrônica total).

É importante enfatizar, porém, que o Hamiltoniano $\hat{h}_i^H$ relaciona-se a um sistema de elétrons não-interagentes, pois o potencial elétron-elétron é calculado apenas de maneira média, considerando a repulsão de um elétron de referência i com todos os demais. Desta forma, a repulsão instantânea existente entre eles, causada pelos seus movimentos correlacionados, não é considerada.

Neste ponto, porém, é importante destacar que elétrons são partículas indistinguíveis e, portanto, a troca nas coordenadas de dois elétrons i e j não deveria mudar a probabilidade de encontrá-los em um determinado elemento de volume. Visto que elétrons são férmions, partículas que possuem spin fracionário ($s=1/2$), a troca entre quaisquer coordenadas de dois elétrons (dois férmions iguais) leva a uma mudança no sinal da função de onda, o que caracteriza uma função de onda antissimétrica (Equação 39). Como o operador Hamiltoniano não faz nenhuma referência ao spin, a função de onda de N elétrons deve atender também ao requisito de “manter-se antissimétrica à troca entre duas coordenadas x (r e ω) de quaisquer dois elétrons”. Esta condição é chamada de *Princípio da antissimetria*, sendo a sua principal consequência o *Princípio de exclusão de Pauli* (1925), que afirma que dois elétrons não podem estar em um mesmo estado quântico (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001; SZABO; OSTLUND, 1996).

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N) \quad (39)$$

Tal questão leva a um dos problemas do método desenvolvido por Hartree, conforme apontado de forma independente, em 1930, por dois cientistas: o físico

russo Vladimir Fock e pelo físico e químico americano John Slater. Eles mostraram que a descrição da função de onda eletrônica pelo produto de Hartree não respeita o Princípio da antissimetria, por não considerar a indistinguibilidade dos elétrons, ou seja, o elétron 1 ocupa especificamente o orbital de spin χ_1 , o elétron 2 ocupa χ_2 e assim por diante, e ainda devido à permuta entre as coordenadas de dois elétrons não levar a uma mudança de sinal da função de onda (Equação 40, CRAMER, 2004; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001; SZABO; OSTLUND, 1996).

$$\chi_1(x_1)\chi_2(x_2)\dots\chi_i(x_i)\chi_j(x_j)\dots\chi_N(x_N) \neq -\chi_1(x_1)\chi_2(x_2)\dots\chi_i(x_j)\chi_j(x_i)\dots\chi_N(x_N) \quad (40)$$

Existe uma forma, entretanto, de se obter uma função de onda onde os elétrons sejam indistinguíveis e que satisfaça o requerimento da antissimetria. Tal função pode ser representada por um determinante, proposto por Slater (Φ_{SD} , Equação 41):

$$\Psi_0 \approx \Phi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix}, \quad (41)$$

onde o termo $(N!)^{-1/2}$ é um fator de normalização. Na notação de um determinante de Slater (SD, no inglês, *Slater determinant*) os N elétrons do sistema ocupam N orbitais de spin sem que seja especificado qual elétron ocupa cada orbital. A matriz é construída de forma que as coordenadas iguais dos elétrons localizam-se nas linhas e os orbitais de spin iguais nas colunas. Assim, ao trocar as coordenadas de dois elétrons, duas linhas trocam de posição, o que muda o sinal do determinante, e se dois elétrons ocuparem o mesmo orbital de spin, duas colunas se igualam, o que leva o determinante a zero, ou seja, ambos os Princípios da antissimetria e de Exclusão de Pauli são respeitados.

Para simplificar a representação do Φ_{SD} , incluindo o fator de normalização, a notação de Dirac pode ser utilizada:

$$\Phi_{SD} = |\chi_1\chi_2\chi_3\dots\chi_N\rangle. \quad (42)$$

Conhecida a forma da função de onda, o objetivo é encontrar o conjunto de orbitais de spin que forme o determinante de Slater correspondente à melhor aproximação para o estado fundamental do sistema de N elétrons, por meio do Princípio variacional (Equações 26 e 27). O valor esperado do Hamiltoniano com Φ_{SD} pode ser obtido pela expansão do determinante e construção dos termos individuais relacionadas às várias partes de $\hat{H}$, tal como:

$$E_{HF} = \langle \Phi_{SD} | \hat{H} | \Phi_{SD} \rangle = \sum_i^N (i | \hat{h} | i) + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N (ii | jj) - (ij | ji), \quad (43)$$

onde $(i | \hat{h} | i)$ refere-se à energia cinética do elétron e à atração elétron-núcleo e os termos $(ii | jj)$ e $(ij | ji)$ às integrais de Coulomb e de Troca, respectivamente. Os orbitais de spin variam sob a restrição de permanecerem ortonormais durante o processo de minimização de energia com o Φ_{SD} . Tal restrição é garantida pela introdução de multiplicadores de Lagrange ε_i nas equações resultantes. Assim sendo, as equações de Hartree-Fock assumem a seguinte forma (CRUZ, 2008; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001):

$$\hat{f}\chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (i = 1, 2, \dots, N), \quad (44)$$

$$\hat{f}(x_1) = \hat{h}(x_1) + V_{HF}(x_1), \quad (45)$$

$$\hat{h}(x_1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (46)$$

$$V_{HF}(x_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(x_1) - \hat{K}_j(x_1)). \quad (47)$$

$\hat{f}$ é o operador de um elétron de Fock. O multiplicador lagrangiano ε_i , autovalor do operador de Fock, possui a interpretação de energia dos orbitais. O termo $\hat{h}(x_1)$ refere-se às energias cinética e potencial elétron-núcleo para um elétron escolhido para ser o número 1 (Equação 46). Já o termo $V_{HF}(x_1)$ (Equação 47) é chamado de potencial Hartree-Fock e o mesmo representa as interações elétron-elétron. Dentro deste potencial encontram-se as contribuições de *Coulomb* e de *troca*, as quais serão explicitadas a seguir:

$$\hat{J}_j(x_1) = \int |\chi_j(x_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dx_2, \quad (48)$$

$$\hat{K}_j(x_1)\chi_i(x_1) = \int \chi_j^*(x_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(x_2) dx_2 \chi_j(x_1). \quad (49)$$

O operador de Coulomb ($\hat{J}$) (Equação 48) representa o potencial que um elétron na posição x_1 sente devido à distribuição de carga média de um outro elétron no orbital de spin χ_j . O potencial de dois elétrons r_{12}^{-1} sentido pelo elétron 1 associado à posição instantânea do elétron 2 é substituído pelo potencial de um elétron, obtido pela média da interação r_{12}^{-1} de 1 com 2, sobre todas as coordenadas de espaço e de spin x_2 de 2. Esta quantidade é, então, ponderada pela probabilidade $|\chi_j(x_2)|^2$ de que o elétron 2 ocupe o elemento de volume dx_2 em x_2 . O somatório sobre todos os $j \neq i$ (Equação 47) permite a obtenção do potencial médio total que atua sobre o elétron 1 em χ_i , resultante de todos os $N - 1$ elétrons nos outros orbitais de spin. O operador $\hat{J}$ e seu respectivo potencial são chamados de locais.

O termo de troca, ao contrário do anterior, não tem uma interpretação clássica e surge da antissimetria do Φ_{SD} . O operador de troca $\hat{K}$ só pode ser definido quando opera em um orbital de spin. Como é mostrado na Equação 49, quando $\hat{K}_j(x_1)$ opera em $\chi_i(x_1)$, o resultado é a troca entre as variáveis de dois orbitais de spin. Como esta operação depende dos valores de χ_i em todos os pontos do espaço, pois χ_i passou a estar relacionado a x_2 , tanto o operador quanto o potencial de troca são chamados de não-locais. É importante reforçar que o termo de troca é consequência exclusivamente da antissimetria do Φ_{SD} e existe apenas para elétrons de mesmo spin. Uma vez que funções de spin são ortonormais, spins antiparalelos gerariam fatores $\langle \alpha(s_2) | \beta(s_2) \rangle$ ou $\langle \beta(s_2) | \alpha(s_2) \rangle$, os quais são iguais a zero e anulariam toda a integral 49.

Cada um dos orbitais de spin χ_i , soluções das Equações 44, possui uma energia ε_i . Os N orbitais de spin com energias mais baixas são os *orbitais de spin ocupados* em Ψ_0 . Os demais infinitos orbitais de spin com energias mais altas são chamados de *orbitais de spin virtuais* ou *desocupados*. A soma dos N operadores $\hat{f}$ individuais define um operador total que tem como autofunção Ψ_0 . Entretanto, esta não é uma boa aproximação do operador total verdadeiro pois as interações aos pares de

elétrons são duplamente contabilizadas, ou seja, em $\hat{f}(x_1)$ há as interações de Coulomb e de troca entre o elétron 1 e 2, por exemplo, e em $\hat{f}(x_2)$ as interações entre 2 e 1 também aparecem. Isso faz com que a energia total não possa ser calculada pelo somatório dos autovalores ε_i , sendo necessário descontar o termo em excesso da energia total Hartree-Fock (E_{HF}), pela inclusão de um fator $\frac{1}{2}$, conforme mostra a Equação 50 (CRAMER, 2004; SZABO; OSTLUND, 1996):

$$E_{HF} = \sum_i \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \iint \frac{|\psi_i|^2 |\psi_j|^2}{r_{ij}} d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j. \quad (50)$$

Sabendo que a soma das energias dos orbitais não é igual à energia total, é importante fornecer um significado físico à ε_i . Tal correlação é dada pelo Teorema de Koopmans (1934), que associa a energia necessária para remover um elétron de um orbital de spin, ou seja, o potencial de ionização (PI), com o negativo da energia do orbital, tal como (SZABO; OSTLUND, 1996):

$$PI = {}^{N-1}E_c - {}^N E_0 = -\varepsilon_c \quad (51)$$

A comparação entre os potenciais de ionização calculados pela aplicação do Teorema de Koopmans e experimentais deve, entretanto, levar em consideração alguns pontos. O primeiro deles é que na Equação 51 assume-se que os orbitais no estado ionizado são os mesmos que no estado não ionizado, ou seja, são considerados como não relaxados ou “congelados”. O termo ${}^{N-1}E_c$, portanto, tende a ter um valor superestimado, fornecendo um potencial de ionização maior do que deveria. O segundo ponto refere-se ao fato de que o método Hartree-Fock não inclui os efeitos da correlação eletrônica de forma explícita (ver p. 78), sendo estes maiores para o estado não ionizado devido à maior quantidade de elétrons. Como o efeito da correlação eletrônica se opõe ao efeito dos orbitais não relaxados, na prática observa-se que os valores experimentais e teóricos do potencial de ionização apresentam boa correspondência, o que não acontece para a afinidade eletrônica. Neste caso, os resultados para afinidade eletrônica calculados por Hartree-Fock apresentam sempre valores positivos, pois considera-se que esta é a energia necessária para colocar um

elétron em um orbital molecular (MO, no inglês, *molecular orbital*) desocupado, chamado de virtual, o qual possui energia positiva. Entretanto, experimentalmente é verificado que muitas moléculas neutras apresentam afinidade eletrônica negativa e tal divergência de resultados ocorre pois neste cálculo o efeito de correlação se soma ao efeito da não relaxação dos orbitais (LEACH, 2001).

A solução da equação de Hartree-Fock para um sistema com N elétrons foi possível somente mais tarde, com os trabalhos independentes de Roothaan (1951) e Hall (1951). Ao contrário de Hartree e Fock, que utilizaram um formalismo íntegro-diferencial, as chamadas equações Roothaan-Hall são na forma matricial e aplicam a aproximação LCAO (no inglês, *Linear Combination of Atomic Orbitals*, ou Combinação Linear de Orbitais Atômicos) para a representação de cada orbital de spin, a partir da combinação de orbitais de um elétron (denominados de funções de base, ver Seção 3.2.1, p. 79) (CRAMER, 2004; LEACH, 2001).

$$\psi_i = \sum_{v=1}^K c_{vi} \phi_v \quad (52)$$

A Equação 44 pode ser reescrita como:

$$\hat{f} \sum_{v=1}^K c_{vi} \phi_v = \epsilon_i \sum_{v=1}^K c_{vi} \phi_v, \quad (53)$$

onde os orbitais de spin χ_i são substituídos pela expansão mostrada na Equação 52. Multiplicando por ϕ_μ e integrando os dois lados da equação e rearranjando os termos, temos:

$$\sum_{v=1}^K c_{vi} \int dV \phi_\mu \hat{f} \phi_v = \epsilon_i \sum_{v=1}^K c_{vi} \int dV \phi_\mu \phi_v. \quad (54)$$

A integral do lado direito da equação acima recebe o nome de *integral de sobreposição* ($S_{\mu\nu}$) entre as funções de base ϕ_μ e ϕ_ν (Equação 55) e a do lado esquerdo é chamada de *matriz de Fock* ($F_{\mu\nu}$, Equação 56).

$$S_{\mu\nu} = \int dV \phi_\mu \phi_\nu \quad (55)$$

$$F_{\mu\nu} = \int dv_1 \varphi_\mu \hat{f} \varphi_\nu \quad (56)$$

Para um sistema com *configuração eletrônica de camada fechada* (RHF, no inglês, *Restrict HF*, ou HF Restrito), o qual contém N elétrons em $N/2$ orbitais, ou seja, dois orbitais de spin são associados a cada orbital espacial ψ_i ($\psi_i\alpha$ e $\psi_i\beta$), o operador de Fock assume a forma da Equação 57, e pode ser substituído dentro da Equação 56, tal como:

$$\hat{f}(x_1) = \hat{h}(x_1) + \sum_j^{N/2} (2\hat{J}_j(x_1) - \hat{K}_j(x_1)), \quad (57)$$

$$F_{\mu\nu} = \int dv_1 \varphi_\mu(x_1) \hat{f}(x_1) \varphi_\nu(x_1) + \sum_{j=1}^{N/2} \int dv_1 \varphi_\mu(x_1) [2\hat{J}_j(x_1) - \hat{K}_j(x_1)] \varphi_\nu(x_1). \quad (58)$$

Desta forma, a matriz de Fock pode ser dividida nas suas contribuições de *caroço* ($\hat{h}_{\mu\nu}^{\text{caroço}}$, Equação 59), de *Coulomb* (Equação 60) e de *troca* (Equação 61):

$$\int dv_1 \varphi_\mu(x_1) \hat{h}(x_1) \varphi_\nu(x_1) \equiv \hat{h}_{\mu\nu}^{\text{caroço}}, \quad (59)$$

$$\hat{J}(x_1) = \int dx_2 \sum_{\sigma=1}^K c_{\sigma j} \varphi_\sigma(x_2) \frac{1}{r_{12}} \sum_{\lambda=1}^K c_{\lambda j} \varphi_\lambda(x_2), \quad (60)$$

$$\hat{K}_j(x_1) \chi_i(x_1) = \left[\int dx_2 \sum_{\sigma=1}^K c_{\sigma j} \varphi_\sigma(x_2) \frac{1}{r_{12}} \chi_i(x_2) \right] \sum_{\lambda=1}^K c_{\lambda j} \varphi_\lambda(x_2). \quad (61)$$

Quando os operadores de Coulomb e de troca são expressos em termos de funções de base e a expansão do orbital é substituída por χ_i , então suas contribuições para a matriz de Fock (Equação 58) assumem a seguinte forma:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{N/2} \int dv_1 \varphi_\mu(x_1) [2\hat{J}_j(x_1) - \hat{K}_j(x_1)] \varphi_\nu(x_1) &= \sum_{j=1}^{N/2} \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K c_{\lambda j} c_{\sigma j} \left[\begin{aligned} &2 \int dv_1 dv_2 \varphi_\mu(x_1) \varphi_\nu(x_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\lambda(x_2) \varphi_\sigma(x_2) \\ &- \int dv_1 dv_2 \varphi_\mu(x_1) \varphi_\lambda(x_1) \frac{1}{r_{12}} \varphi_\nu(x_2) \varphi_\sigma(x_2) \end{aligned} \right] \\ &\equiv \sum_{j=1}^{N/2} \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K c_{\lambda j} c_{\sigma j} [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma)]. \end{aligned} \quad (62)$$

Para simplificar a Equação 62, o termo *matriz de densidade de carga* (P) é introduzido:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\mu i} c_{\nu i}, \quad (63)$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} c_{\lambda i} c_{\sigma i}, \quad (64)$$

e a equação que descreve a matriz de Fock passa a ter seguinte forma:

$$F_{\mu\nu} = \hat{h}_{\mu\nu}^{\text{caroço}} + \sum_{\lambda=1}^K \sum_{\sigma=1}^K P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right]. \quad (65)$$

Assim sendo, a equação de Roothaan-Hall (54) pode ser reescrita na notação matricial:

$$FC = SCE \quad (66)$$

Por se tratar de uma equação matricial, a sua resolução requer a utilização de métodos para a obtenção dos seus autovalores. Segundo o Princípio variacional, a minimização de energia de um determinante de Slater é alcançada pela escolha de valores adequados para os coeficientes dos conjuntos base, sob a restrição destes conjuntos base permanecerem ortonormais. Isto só é alcançado se a derivada da energia em relação a estes coeficientes for igual a zero. Isto resulta num total de N equações com N incógnitas (os coeficientes c_i).¹¹ Estas equações são denominadas de equações seculares que, no formalismo Hartree-Fock-Roothaan, assumem a forma mostra na Equação 67 (CRAMER, 2004; JENSEN, 1999):

$$\begin{vmatrix} F_{11} - ES_{11} & F_{12} - ES_{12} & \cdots & F_{1N} - ES_{1N} \\ F_{21} - ES_{21} & F_{22} - ES_{22} & \cdots & F_{2N} - ES_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F_{N1} - ES_{N1} & F_{N2} - ES_{N2} & \cdots & F_{NN} - ES_{NN} \end{vmatrix} = 0 \quad (67)$$

¹¹ $\frac{\partial E}{\partial c_k} = 0 \quad \forall k \Rightarrow \sum_i c_i (H_{ki} - ES_{ki}) = 0$

Entretanto, os métodos de solução padrões somente poderiam ser aplicados a uma equação do tipo $FC=CE$, a qual seria obtida caso a matriz S fosse unitária (I , identidade, onde todos os elementos na diagonal são iguais a 1 e os elementos fora da diagonal são iguais a zero). Como as funções de base não são necessariamente ortogonais, S invariavelmente possuirá elementos diferentes de zero e, portanto, a Equação 66 torna-se um problema de pseudoautovalor. Para resolvê-lo são necessárias algumas transformações (as quais não serão descritas em detalhes aqui), a fim de tornar ortonormais as funções de base. Desta forma, a rotina SCF para a resolução das equações de Roothaan-Hall pode ser descrita pelas etapas do Quadro 1 (LEACH, 2001).

Quadro 1 – Etapas da rotina SCF HF

- | | |
|-------|--|
| I) | Escolher a geometria inicial; |
| II) | Escolher as funções de base; |
| III) | Calcular as integrais de um ($\hat{h}_{\mu\nu}^{\text{caroço}}$) e dois elétrons ($\mu\lambda \nu\sigma$) e de sobreposição ($S_{\mu\nu}$); |
| IV) | Diagonalizar $S_{\mu\nu}$; |
| V) | Propor a matriz de densidade (P_I) inicial; |
| VI) | Montar e resolver a equação secular; |
| VII) | Obter uma nova matriz de densidade (P_{II}); |
| VIII) | Comparar P_{II} com P_I . Se $P_{II} = P_I$, dentro de um critério específico, o cálculo convergiu. Caso contrário, usar P_{II} e repetir a etapa VI até que o cálculo atinja a convergência; |
| IX) | Ao alcançar a convergência, a solução resultante pode ser utilizada para calcular a energia do sistema ou outra propriedade de interesse. |

Fonte: CRAMER, 2004; LEACH, 2001.

O formalismo Roothaan-Hall descrito até aqui só é aplicável a sistemas de camada fechada. Para espécies que apresentam número ímpar de elétrons (camada aberta) duas abordagens podem ser empregadas. Uma possibilidade é o esquema ROHF (no inglês, *Restricted Open-shell* HF, HF restrito de camada aberta), onde todos os orbitais espaciais são duplamente ocupados, exceto aqueles explicitamente ocupados por um elétron. Outra opção é o método UHF (*Unrestricted* HF, HF irrestrito) (POPLE; NESBET, 1954), onde os orbitais α e β diferem nos potenciais sentidos (V_{HF}^{α}

e V_{HF}^{β} , respectivamente), nas suas partes espaciais e também em energia (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).

A representação da correlação eletrônica pela teoria Hartree-Fock é falha, uma vez que os elétrons são considerados como se movendo em um potencial médio dos demais elétrons, fazendo com que a posição instantânea de um elétron não seja influenciada pelo elétron vizinho. Esta aproximação não considera o movimento correlacionado de cada elétron com todos os outros. Tal efeito de curto alcance é denominado de *correlação dinâmica*. Outro efeito é o de *correlação não-dinâmica ou estática*, que se origina do fato de que nem sempre o determinante de Slater do estado fundamental é uma boa aproximação do estado fundamental verdadeiro, pois podem existir determinantes com energias comparáveis (CRAMER, 2004; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001; LEACH, 2001).

A energia calculada por este método pode alcançar um limite, denominado de limite HF, que corresponde à resolução das equações com um conjunto base infinito e sem aproximações adicionais. Uma vez alcançado, é possível calcular o erro associado à aproximação do método, a chamada *energia de correlação* (E_C^{HF}), que é a diferença entre a energia real do sistema eletrônico (E_0) e a energia HF (E_{HF}), tal como descrito por Löwdin (1959):

$$E_C^{\text{HF}} = E_0 - E_{\text{HF}} \quad (68)$$

O tratamento inadequado do efeito de correlação eletrônica pela teoria Hartree-Fock leva à obtenção de alguns resultados bastante errôneos, como para a energia de dissociação da molécula H_2 , por exemplo. Ainda assim, para o cálculo de geometria e de energias relativas para estruturas em equilíbrio, os resultados obtidos por este método apresentam, em geral, boa correspondência com os dados experimentais. Entretanto, quando são necessárias informações mais qualitativas ou para a avaliação de efeitos de dispersão, importante no estudo de interações intermoleculares, uma melhor descrição da correlação eletrônica é requerida (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001; LEACH, 2001).

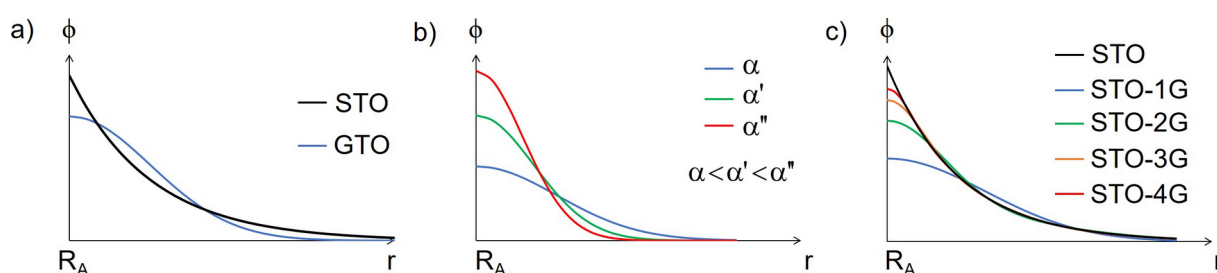
O uso de métodos mecânico-quânticos de cálculo de orbitais moleculares *ab initio* são alternativas para lidar com o problema da correlação eletrônica. O termo *ab initio* significa “do início” ou “dos primeiros princípios”. Isto implica em métodos de

cálculo que empregam apenas constantes físicas, ou seja, somente as equações Hartree-Fock/Roothaan-Hall sem quaisquer aproximações de integrais ou de termos no Hamiltoniano. Dentre estes pode-se destacar os métodos pós-Hartree-Fock de Teoria de Perturbação de Segunda e Quarta Ordem de Møller-Plesset (MP2 e MP4), Interação de Configuração (CI, no inglês, *Configuration Interaction*), CI Quadrática (QCI, *Quadratic CI*) e *Coupled Cluster* (CC).

3.2.1 Funções de base

Os conjuntos de funções de base (ϕ), introduzidos pela teoria Hartree-Fock-Roothaan para o cálculo de sistemas moleculares, envolvem mais comumente dois tipos de funções: os Orbitais do Tipo Slater (no inglês, *Slater Type Orbitals*, STO's) e os Orbitais do tipo Gaussianas (no inglês, *Gaussian Type Orbitals*, GTO's), mostrados no Gráfico 1 – a, cujas formas normalizadas para $1s$ centradas em R_A são descritas pelas Equações 69 e 70 (SZABO; OSTLUND, 1996).

Gráfico 1 – Representação de uma Função do Tipo Slater (STO) e de uma Função do Tipo Gaussianas (GTO) (a), variação da forma da função de acordo com a mudança do coeficiente (b) e conjuntos base STO-LG (L = 1-4) para a representação de um STO ($1s$, $\xi = 1$) (c)



Legenda: Dados em (c) obtidos em Hehre, Stewart e Pople (1969).
Fonte: O autor, 2021.

$$\phi_{1s}^{FS}(\zeta, r - R_A) = \left(\frac{\zeta^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\zeta|r-R_A|} \quad (69)$$

$$\phi_{1s}^{GS}(\alpha, r - R_A) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha|r-R_A|^2} \quad (70)$$

Onde, ξ e α são os *exponentes* dos orbitais de Slater e gaussiano, respectivamente. Tais expoentes são números positivos maiores que zero que determinam a extensão radial ou a difusividade da função de base. Um expoente grande gera uma função de maior amplitude e que não se “estende” a longas distâncias r , sendo mais centrada em R_A , e um expoente pequeno gera uma função de menor amplitude e mais extensa em r , tal como mostra o Gráfico 1 – b. As funções para os demais orbitais ($2p$, $3d$, etc) são formas generalizadas das Equações 69 e 70, que possuem polinomiais nas componentes de $r - R_A$ multiplicando os mesmos exponenciais. Os GTO's diferem dos STO's pelos termos $e^{-\xi r}$ e $e^{-\alpha r^2}$, que fazem com que as gaussianas não apresentem uma cúspide na origem ($r=0$) e, à medida que r aumenta tendendo ao infinito, ou seja, para maiores distâncias do núcleo do átomo, o seu decaimento exponencial é muito mais rápido (Gráfico 1 – a) (LEACH, 2001; SZABO; OSTLUND, 1996).

Na prática, os GTO's, introduzidos por Boys (1950), são os mais empregados, pois os cálculos SCF envolvem uma quantidade muito grande (da ordem de $K^4/8$) de integrais de dois elétrons, cuja resolução é muito mais custosa com STO's, principalmente para três ou quatro centros ($\mu\nu|\lambda\sigma$). Apesar disso, as funções de Slater descrevem mais corretamente as características qualitativas dos orbitais moleculares, cujo decaimento a longas distâncias é aproximado a $e^{-a|r|}$, ou seja, mais similar ao padrão dos STOs do que dos GTOs. Uma alternativa para este impasse é usar uma combinação linear, ou uma *contração*, de funções gaussianas, chamadas de *funções primitivas*, para a representação do comportamento de um orbital de Slater. A este conjunto de GTO's combinados é dado o nome de Funções Gaussianas Contraídas (no inglês, *Contracted Gaussian Functions*, CGF's, Equação 71).

$$\phi_{\mu}^{\text{CGF}}(r-R_A) = \sum_{p=1}^L d_{p\mu} \phi_p^{\text{GF}}(\alpha_{p\mu}, r-R_A), \quad (71)$$

onde L é o número de funções na expansão ou o *comprimento da contração*, $d_{p\mu}$ é o *coeficiente de expansão* e ϕ_p^{GF} é uma das p -ésimas funções gaussianas primitivas normalizadas, a qual depende de um *expoente de contração* $\alpha_{p\mu}$. Pela combinação adequada do comprimento e expoentes de contração e dos coeficientes de expansão é possível, portanto, gerar uma CGF com qualquer forma funcional consistente com as funções primitivas empregadas. Desta forma, Hehre, Stewart e Pople (1969)

propuseram conjuntos base, a partir da combinação de L GTOs ($L = 1-6$) por ajuste dos mínimos quadrados, para a representação de um STO, as chamadas bases STO-LG, cujas formas para $L = 1-4$ são mostradas no Gráfico 1 – c.

Os conjuntos base podem ser mínimos, ou seja, serem compostos apenas pelo número mínimo de funções de base necessários para comportar todos os orbitais ocupados dos átomos. Em cálculos de orbitais moleculares *ab initio* um mínimo de três gaussianas é necessário para representar corretamente um STO, sendo, portanto, STO-3G o conjunto base mínimo absoluto.

Para sistemas grandes e/ou que contenham átomos mais pesados, entretanto, estes conjuntos base não fornecem bons resultados. Um dos problemas é o fato de que uma base mínima apenas contém uma contração por orbital e os expoentes não podem variar durante o curso do cálculo, não se adequando, portanto, ao ambiente molecular. Além disso a descrição para átomos de final de período é falha, bem como para as componentes radiais de funções como $2p$, que dependem de direção, porém não são diferenciadas com uma base STO-3G, por exemplo.

Uma forma de atenuar os problemas encontrados com os conjuntos base mínimos é a utilização de mais de uma CGF para representar cada orbital. É possível ainda separar na descrição os elétrons mais internos, chamados de caroço, daqueles da valência, levando em consideração que durante os processos químicos estes últimos estão mais envolvidos. Estes são os conjuntos base conhecidos como *split valence*, onde os elétrons de caroço são descritos de forma mais simplificada, com um conjunto base mínimo, e os elétrons de valência com duas ou mais CGF's. As bases *split valence* muito comumente usadas de Pople, tais como 3-21G, 6-21G, 4-31G, 6-31G (BINKLEY; POPLÉ, 1977; BINKLEY; POPLÉ; HEHRE, 1980; DILL; POPLÉ, 1975; DITCHFIELD; HEHRE; POPLÉ, 1971; DOBBS; HEHRE, 1986, 1987b, 1987a; FRANCL et al., 1982; FRISCH et al., 2009; GLENDENING; FELLER, 1995; GORDON et al., 1982; HEHRE; DITCHFIELD; POPLÉ, 1972; HEHRE; LATHAN, 1972; HEHRE; POPLÉ, 1972; RASSOLOV et al., 1998, 2001) são chamadas de *double zeta* (DZ) por usar dois CGF's para descrever os elétrons de valência, enquanto uma base como a 6-311G (BLAUDEAU et al., 1997; CURTISS et al., 1995; FRISCH et al., 2009; GLUKHOVTSEV et al., 1995; KRISHNAN et al., 1980; MCLEAN; CHANDLER, 1980) é chamada de *triple zeta* (TZ), por usar três CGF's. Nesta nomenclatura, o primeiro número representa a quantidade de gaussianas utilizadas para descrever cada orbital interno e os números após o traço referem-se o número

de gaussianas em cada CGF que descreve os orbitais de valência. Para conjuntos base desenvolvidos por outros pesquisadores são adotadas outras formas de identificação.

O uso de conjuntos base com mais de uma CGF, porém, não resolve todos os problemas. Sistemas moleculares com distribuição de carga muito anisotrópica podem ter sua descrição bastante afetada devido à estas bases usarem funções centradas nos núcleos atômicos. É preciso considerar que a distribuição de carga em um átomo na molécula é diferente daquela para o mesmo átomo isolado, sendo necessária, portanto, a inclusão de alguma flexibilização que permita uma melhor descrição destes sistemas, o que é feito com a adição de *funções de polarização* nos conjuntos base. Estas funções possuem um momento angular maior, ou seja, para o átomo de hidrogênio é adicionado uma função *p* e para os demais átomos funções *d*, *f* ou outras. Nas bases de Pople, a identificação das funções de base polarizadas é feita por asteriscos, um primeiro para a adição de funções *d* para átomos mais pesados e o segundo para funções *p* em átomos de hidrogênio, como por exemplo, a base 6-311G**, a qual também pode ser escrita como 6-311G(d,p) (BLAUDEAU et al., 1997; CURTISS et al., 1995; FRANCL et al., 1982; FRISCH et al., 2009; GLUKHOVTSEV et al., 1995; KRISHNAN et al., 1980; MCLEAN; CHANDLER, 1980).

Outra possível deficiência dos conjuntos base é o tratamento de espécies que contenham pares isolados ou ânions, os quais apresentam densidade eletrônica longe dos centros nucleares. Isto acontece, pois, a amplitude das funções de base é muito pequena longe do núcleo, sendo necessária então uma forma de ampliar estes “limites”. Com a adição de *funções difusas* aos conjuntos bases, a descrição destes sistemas, cuja densidade eletrônica se estende para longas distâncias do núcleo, é significativamente melhorada. Novamente tendo como exemplo as bases de Pople, a notação para a inclusão destas funções é o termo “+”, que significa a adição de um único conjunto de funções gaussianas difusas *s* e *p* para átomos pesados e um segundo “+” para incluir também o hidrogênio, como em 6-311++G(d,p) (BLAUDEAU et al., 1997; CLARK et al., 1983; FRANCL et al., 1982; GILL et al., 1992; KRISHNAN et al., 1980; MCLEAN; CHANDLER, 1980; SPITZNAGEL et al., 1987).

3.2.2 Potencial Efetivo de Caroço (ECP)

A descrição dos elétrons de átomos mais pesados apresenta algumas particularidades. Quanto maior a quantidade de elétrons, maior o número de funções de base necessárias para a sua descrição, o que aumenta o custo computacional. Um número grande de elétrons também implica em uma maior energia associada à correlação eletrônica. Além disso, nos elementos mais pesados, especialmente aqueles localizados na metade inferior da tabela periódica, os elétrons de caroço, mais próximos ao núcleo, atingem velocidades próximas à da luz, fazendo com que manifestem efeitos relativísticos, o que não é levado em consideração em um Hamiltoniano não-relativístico (CRAMER, 2004; JENSEN, 1999).

Uma forma de resolver estes problemas foi proposta primeiramente por Hellmann (1935) através da substituição das funções de base que descrevem os elétrons mais internos por termos potenciais no Hamiltoniano, chamados de Potenciais Efetivos de Caroço (ECP) ou pseudopotenciais, enquanto que os elétrons de valência são tratados explicitamente. O desenvolvimento de ECP's envolve quatro etapas principais, sendo elas: *i* – Gerar uma função de onda de boa qualidade (com todos os elétrons, AA, no inglês, *all-electron*) para um determinado átomo; *ii* – Substituir os orbitais de valência por pseudo-orbitais sem nós radiais na região de caroço; *iii* – Substituir os elétrons de caroço por um potencial parametrizado por expansão em um conjunto adequado de funções analíticas da distância elétron-núcleo. Este potencial pode incluir a relatividade e deve ser diferente para cada momento angular; *iv* – Ajustar os parâmetros do potencial de forma que as soluções da equação de Schrödinger produzam pseudo-orbitais que estejam de acordo com os orbitais de valência AA.

Os ECP's se diferenciam quanto ao número de elétrons que consideram como caroço e como valência. Os ECP's de *large-core* (no português, grande-caroço) contém todos os elétrons, exceto os de valência. Já naqueles do tipo *small-core* (pequeno-caroço), a valência inclui também os elétrons da camada interna mais próxima a ela. Embora para este último tipo haja um aumento do custo computacional envolvido, o seu uso é favorável do ponto de vista energético, principalmente para metais mais pesados. Um dos grupos de ECP's mais populares é conhecido como LANL (*Los Alamos National Laboratory*) ECP's. Com destaque, os ECP's LANL2DZ

(a maioria do tipo *large-core*) compreendem elementos dos blocos *s* e *p* (H, Li–Bi) (DUNNING JR; HAY, 1977; HAY; WADT, 1985a; WADT; HAY, 1985), *d* (Sc–Hg) (HAY; WADT, 1985a, 1985b) e *f* (La, U–Pu) (HAY, 1983; HAY; WADT, 1985b; ORTIZ; HAY; MARTIN, 1992) da tabela periódica. Para os elementos H–Ne os elétrons são descritos com o conjunto base D95V (DUNNING JR; HAY, 1977) e, para os demais, o caroço é tratado com os LANL ECP's e a valência com conjuntos base DZ.

3.3 Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A Teoria do Funcional de Densidade (DFT, no inglês, *Density Functional Theory*) surge da necessidade da descrição de sistemas atômicos ou moleculares por uma “entidade” mais simples que uma função de onda Ψ , a qual por si só não tem significado físico e, para cada elétron (considerando a aproximação BO), depende de três coordenadas espaciais e uma de spin. A simplificação do problema é feita pela introdução de um observável que permite a determinação da energia e/ou outras propriedades de sistema, a variável *densidade eletrônica* (ρ), obtida através da interpretação probabilística da função de onda, mostrada pela Equação 72.

$$\rho(r) = N \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 d\omega_1 dx_2 \dots dx_N \quad (72)$$

Esta equação representa a probabilidade de encontrar quaisquer dos N elétrons com um determinado spin arbitrário dentro do elemento de volume dr_1 , enquanto os demais $N-1$ elétrons possuem spins e posições arbitrárias no estado representado por Ψ . O termo $\rho(r)$ é na realidade uma densidade de probabilidade, mas por praticidade é chamado de densidade eletrônica (CRAMER, 2004; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).

O uso da densidade simplifica a descrição de um determinado sistema, pois é uma função positiva representada por um conjunto de apenas três coordenadas e que independe do número de elétrons. Outra vantagem é que, ao contrário da função de onda, a densidade eletrônica pode ser medida experimentalmente, por DRX, por exemplo (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001; TRZESNIAK, 2002).

Conforme já visto, para a montagem do operador Hamiltoniano (Equação 28, p. 66) são necessários o número de elétrons e as posições e cargas dos núcleos, ou seja, três variáveis possíveis de se obter através da densidade. O número total de elétrons pode ser calculado por meio da integração de ρ sobre todo o espaço de coordenadas, tal como:

$$N = \int \rho(r) dr. \quad (73)$$

Devido à interação eletrostática de atração elétron-núcleo em um átomo, $\rho(r)$ apresenta um máximo local nas proximidades do núcleo, chamado de cúspide, o que permite, através da sua forma, a obtenção das cargas nucleares e de suas respectivas posições (Equação 74):

$$\lim_{r_A \rightarrow 0} \left| \frac{\partial}{\partial r} + 2Z_A \right| \bar{\rho}(r) = 0, \quad (74)$$

onde r é a distância radial do núcleo A , Z_A é o número atômico e $\bar{\rho}$ é a média esférica de $\rho(r)$ (CRAMER, 2004).

Um conceito importante a ser considerado, que permite a obtenção de todas as informações acerca da correlação eletrônica, é o da densidade de par ($\rho_2(x_1, x_2)$, Equação 75) (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001):

$$\rho_2(x_1, x_2) = N(N-1) \int \dots \int |\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)|^2 dx_3 \dots dx_N. \quad (75)$$

Este termo descreve a probabilidade de encontrar um par de elétrons com spins ω_1 e ω_2 simultaneamente dentro de dois elementos de volume dr_1 e dr_2 , enquanto os demais $N-2$ elétrons possuem posições e spins arbitrários.

Para começar a avaliar a natureza da correlação eletrônica, é preciso relembrar que elétrons são férmions e, portanto, deve-se considerar a antissimetria da função de onda, e que eles são partículas carregadas e interagem entre si por repulsão de Coulomb. Primeiramente, para analisar as consequências da antissimetria será apresentada a matriz de densidade reduzida para dois elétrons (γ_2), que é uma outra forma de expressar ρ_2 :

$$\gamma_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = N(N-1) \int \dots \int \Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N) \Psi^*(x'_1, x'_2, x_3, \dots, x_N) dx_3 \dots dx_N. \quad (76)$$

Se as variáveis x_1 e x_2 ou x'_1 e x'_2 forem trocadas de posição, γ_2 mudará de sinal devido ao caráter antissimétrico de Ψ :

$$\gamma_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = -\gamma_2(x_2, x_1; x'_1, x'_2). \quad (77)$$

Se agora for considerada a probabilidade de que dois elétrons com o mesmo spin ($x_1=x_2$) estejam dentro do mesmo elemento de volume, lembrando que para retornar à quantidade ρ_2 , basta que $x_1 = x'_1$ e $x_2 = x'_2$, então:

$$\rho_2(x_1, x_1) = -\rho_2(x_1, x_1). \quad (78)$$

Tal situação só é válida se $\rho_2(x_1, x_2)=0$, portanto a conclusão é que a probabilidade de encontrar dois elétrons com o mesmo spin no mesmo ponto do espaço é zero, tal como dita o Princípio de exclusão de Pauli já mencionado anteriormente. Isso significa que elétrons com mesmo spin não se movimentam de forma independente, efeito conhecido como *correlação de troca* ou *correlação de Fermi*. Esta correlação é incluída na teoria Hartree-Fock pela antissimetria do determinante de Slater.

A consequência da carga dos elétrons na densidade de par provém da repulsão eletrostática, incluída no Hamiltoniano pelo termo r_{ij}^{-1} (Equação 19, p. 63), o qual evita que os elétrons se aproximem muito uns dos outros (quanto mais curta a distância $\bar{e}-\bar{e}$, maior a contribuição do potencial positivo repulsivo). Este efeito é independente do spin e é comumente chamado de *correlação eletrônica* ou *correlação de Coulomb*. Ao contrário da correlação de Fermi, esta contribuição de Coulomb não está presente no modelo Hartree-Fock.

Para expressar as contribuições das correlações de Fermi e de Coulomb na densidade de par, a mesma deve ser separada em duas partes, tal como:

$$\rho_2(x_1, x_2) = \rho(x_1)\rho(x_2)[1 + f(x_1, x_2)]. \quad (79)$$

O termo $f(x_1; x_2)$ é chamado de *fator de correlação*. Para o caso $f(x_1; x_2)=0$, é descrita a *probabilidade não-correlacionada*. Porém nesta situação o termo $\rho_2(x_1, x_2)$ seria normalizado para uma quantidade errada de pares, N^2 , e não $N(N-1)$. Isto significa que, sem a correlação, existe a probabilidade de um elétron estar ocupando ao mesmo tempo x_1 e x_2 , o que é fisicamente impossível, condição chamada de *autointeração*.

Um outro termo ainda precisa ser introduzido, a *probabilidade condicional* ($\Omega(x_2, x_1)$), a qual refere-se à probabilidade de encontrar um elétron no espaço de coordenada-spin x_2 se já houver um outro elétron ocupando x_1 (Equação 80):

$$\Omega(x_2, x_1) = \frac{\rho_2(x_1, x_2)}{\rho(x_1)}. \quad (80)$$

Este termo normaliza a $N-1$ elétrons, contendo todos os elétrons menos o de referência em x_1 :

$$\int \Omega(x_2, x_1) dx_2 = N-1. \quad (81)$$

Pela diferença entre a probabilidade condicional e a probabilidade não-correlacionada de encontrar um elétron em x_2 ($\rho(x_2)$), é descrita a mudança em $\Omega(x_2, x_1)$ devido à correção da autointeração e as correlações de Fermi e de Coulomb, comparada ao caso completamente não-correlacionado:

$$h_{xc}(x_1; x_2) = \frac{\rho_2(x_1, x_2)}{\rho(x_1)} - \rho(x_2) = \rho(x_2) f(x_1; x_2), \quad (82)$$

onde, $h_{xc}(x_1; x_2)$ é o termo chamado de *buraco de troca-correlação*, o qual possui sinal negativo na vizinhança do elétron de referência, e surge do fato de que a correlação causa uma depleção da densidade eletrônica em x_2 quando comparado à situação para a partícula independente. Pela integração da Equação 82 (combinação das Equações 81 e 73) pode-se verificar que h_{xc} apresenta a carga de um elétron, -1 :

$$\begin{aligned}
\int h_{xc}(x_1; x_2) dx_2 &= \underbrace{\int \Omega(x_2, x_1) dx_2}_{(81)} - \underbrace{\int \rho(x_2) dx_2}_{(73)} \\
&= N - 1 - N \\
&= -1.
\end{aligned} \tag{83}$$

O buraco de troca-correlação pode ser associado à ideia de uma região no entorno do elétron, como um “buraco cavado ao redor”, onde a probabilidade de encontrar um segundo elétron é muito diminuída. Como esta região é negativa (carga -1), a interação do buraco de troca-correlação com a densidade eletrônica positiva em uma determinada posição é atrativa.

Analizando agora o termo referente ao potencial repulsivo E_{ee} contido no Hamiltoniano e escrevendo-o em função da densidade de par:

$$E_{ee} = \left\langle \Psi \left| \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}} \right| \Psi \right\rangle = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_2(r_1, r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2. \tag{84}$$

Considerando $\rho_2(r_1, r_2) = \rho(r_1)\rho(r_2) + \rho(r_1)h_{xc}(r_1; r_2)$, E_{ee} pode ser dividido em duas contribuições:

$$E_{ee} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)h_{xc}(r_1; r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2. \tag{85}$$

O primeiro termo desta equação refere-se à contribuição eletrostática clássica ($J[\rho]$), a qual contém também o efeito da autointeração. O segundo termo está relacionado à interação atrativa da densidade eletrônica positiva com o buraco de troca-correlação negativo. Neste termo também estão contidas a correção para a autointeração e todas as contribuições mecânico-quânticas para a correlação.

O buraco de troca-correlação pode ser então dividido em dois:

$$h_{xc}(r_1; r_2) = h_x^{\omega_1=\omega_2}(r_1; r_2) + h_c^{\omega_1, \omega_2}(r_1; r_2) \tag{86}$$

O *buraco de Fermi* ($h_x^{\omega_1=\omega_2}(r_1; r_2)$) é resultante da antissimetria da função de onda e, consequentemente do Princípio de exclusão de Pauli, e é considerado apenas para elétrons de mesmo spin. A sua integração sobre todo o espaço de coordenadas é

igual a -1 , assim como o buraco de troca-correlação (Equação 87). Já o *buraco de Coulomb* ($h_C^{\omega_1, \omega_2}(r_1, r_2)$) é consequência da interação eletrostática dependente de r_{12}^{-1} e é aplicado a elétrons de ambos os spins. A sua integração é igual a zero (Equação 88). Embora h_{xc} possa ser dividido nestas duas contribuições, apenas o *buraco total* possui sentido físico real.

$$h_X^{\omega_1 = \omega_2}(r_1; r_2) dr_2 = -1 \quad (87)$$

$$h_C^{\omega_1, \omega_2}(r_1, r_2) dr_2 = 0 \quad (88)$$

Conhecidas as contribuições para o efeito de correlação eletrônica, é preciso voltar para objeto central desta teoria, a densidade eletrônica. A primeira tentativa de usar a densidade eletrônica como variável básica para a descrição de sistemas eletrônicos data de 1900, três anos após a descoberta do elétron por Thomson, com a Teoria de Drude para metais (DRUDE, 1900a, 1900b). Neste trabalho, Drude desenvolveu uma teoria sobre condução térmica e elétrica a partir da adaptação da teoria cinética dos gases a um metal, o qual foi considerado como um gás homogêneo de elétrons. Mais tarde este modelo foi reformulado por Sommerfeld, o qual substituiu na distribuição da velocidade eletrônica a abordagem clássica de Maxwell-Boltzman pela quântica de Fermi-Dirac (SOMMERFELD; BETHE, 1933). Apesar disto, este modelo possuía várias simplificações que não permitiam a descrição precisa de um sólido (DUARTE, 2001).

Uma segunda tentativa para o uso da densidade eletrônica, que propôs uma melhora no modelo de Drude-Sommerfeld, foi feita por Thomas e Fermi, em 1927 (FERMI, 1927; THOMAS, 1927). Através da aplicação da mecânica estatística de férmions eles derivaram a energia cinética de um sistema composto por um gás de elétrons uniforme de densidade constante. Combinada com o tratamento clássico do potencial atrativo elétron-núcleo e repulsivo elétron-elétron, é descrita a expressão Thomas-Fermi para a energia de um átomo:

$$E_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2. \quad (89)$$

A importância desta equação não está exatamente na precisão com a qual descreve a energia de um átomo, mas sim no fato de que a energia é obtida completamente em função da densidade, sem que fosse necessário recorrer à função de onda. Desta forma então foi proposto o primeiro funcional (ver definição em p. 66) de densidade para a energia ($E_{TF}[\rho(r)]$). O próximo passo, portanto, foi determinar uma estratégia para encontrar a densidade correta a ser inserida na Equação 89. Neste modelo empregou-se o princípio variacional, assumindo que o estado fundamental do sistema está relacionado à densidade eletrônica para qual a energia em (89) é minimizada, sob a restrição de que $\int \rho(r_1) dr_1 = N$ (CRUZ, 2008; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).

Slater, em 1951, também explorou o uso da densidade eletrônica, porém para simplificar a descrição do termo referente à contribuição de troca não-local na teoria Hartree-Fock (SLATER, 1951). No modelo conhecido como Hartree-Fock-Slater (ou X_α) é proposto que a energia de troca (E_x) possa ser expressa apenas em função de valores locais de densidade eletrônica, tal como mostra a Equação 90:

$$E_{x\alpha}[\rho] = - \underbrace{\frac{9}{8} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}}}_{C_x} \alpha \int \rho(r_1)^{\frac{4}{3}} dr_1, \quad (90)$$

onde C_x é um pré-fator e α é um parâmetro semiempírico.

O modelo de Thomas-Fermi foi ainda aprimorado por Dirac, com a adição na Equação 89 do termo de troca para um gás de elétrons, cuja forma é semelhante à Equação 90, porém com $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$ (e sem o parâmetro α) (DIRAC, 1930). Apesar disso, este novo modelo de Thomas-Fermi-Dirac e também o seu predecessor não eram tão precisos quanto os métodos autoconsistentes da época, como o Hartree-Fock, e falhavam em pontos cruciais como a predição de ligações químicas (DUARTE, 2001; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).

A consolidação da densidade como variável básica para a descrição de sistemas eletrônicos veio a partir de 1964 com o artigo publicado pelo físico norte-americano Pierre Hohenberg e pelo químico austríaco Walter Kohn, onde as bases da

Teoria do Funcional de Densidade, como é conhecida hoje, foram apresentadas (HOHENBERG; KOHN, 1964).

Em seu primeiro Teorema (da existência), Hohenberg e Kohn mostram que a densidade eletrônica determina de maneira única o operador Hamiltoniano e, conseqüentemente, todas as propriedades do sistema. No DFT, o termo dentro do Hamiltoniano referente ao potencial atrativo núcleo-elétron ($V_{N\bar{e}}$) é denominado de *potencial externo* (V_{ext}). Especificamente este teorema afirma que “o potencial externo $V_{\text{ext}}(r)$ é (dentro de uma constante) um funcional único de $\rho(r)$; uma vez que V_{ext} conserta $\hat{H}$, vemos que o estado fundamental de muitas partículas é um funcional único de $\rho(r)$ ”.

Para comprovar este teorema são propostos dois sistemas fictícios no estado fundamental: 1) $V_{\text{ext}(1)}$, $\hat{H}_{(1)}$, $\Psi_{(1)}$ e 2) $V_{\text{ext}(2)}$, $\hat{H}_{(2)}$, $\Psi_{(2)}$, onde os potenciais externos diferem por apenas uma constante e $\Psi_{(1)}$ e $\Psi_{(2)}$ geram uma mesma densidade eletrônica $\rho(r)$. Conseqüentemente, a energia do estado fundamental de ambos os sistemas é diferente ($E_{0(1)} \neq E_{0(2)}$). Se $\Psi_{(2)}$ for utilizada como função de onda teste para $\hat{H}_{(1)}$, considerando o princípio variacional, temos que:

$$\hat{H}_{(1)} = \hat{H}_{(2)} + (\hat{H}_{(1)} - \hat{H}_{(2)}), \quad (91)$$

$$E_{0(1)} < \langle \Psi_{(2)} | \hat{H}_{(1)} | \Psi_{(2)} \rangle = \langle \Psi_{(2)} | \hat{H}_{(2)} | \Psi_{(2)} \rangle + \langle \Psi_{(2)} | \hat{H}_{(1)} - \hat{H}_{(2)} | \Psi_{(2)} \rangle. \quad (92)$$

Como os dois Hamiltonianos se diferenciam pelos seus potenciais externos:

$$E_{0(1)} < E_{0(2)} + \langle \Psi_{(2)} | \hat{T}_{(1)} + V_{\bar{e}\bar{e}(1)} + V_{\text{ext}(1)} - \hat{T}_{(2)} - V_{\bar{e}\bar{e}(2)} - V_{\text{ext}(2)} | \Psi_{(2)} \rangle, \quad (93)$$

$$E_{0(1)} < E_{0(2)} + \int \rho(r) \{ V_{\text{ext}(1)} - V_{\text{ext}(2)} \} dr. \quad (94)$$

Reorganizando (93) e (94), temos:

$$E_{0(2)} < E_{0(1)} - \int \rho(r) \{ V_{\text{ext}(1)} - V_{\text{ext}(2)} \} dr, \quad (95)$$

e somando as Equações (94) e (95):

$$E_{0(1)} + E_{0(2)} < E_{0(2)} + E_{0(1)}, \quad (96)$$

o que é um resultado impossível, indicando que a hipótese inicial é incorreta. Dois potenciais externos distintos não podem produzir a mesma densidade eletrônica para o estado fundamental, ou seja, a densidade do estado fundamental somente produz um potencial externo V_{ext} . Portanto, a Equação 28 (p. 66) torna-se:

$$\rho(r) \rightarrow \{V_{\text{ext}}(r), N\} \rightarrow \hat{H} \rightarrow \Psi_0 \rightarrow E_0 \quad (\text{e outras propriedades}). \quad (97)$$

Assim como a energia total do estado fundamental pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental (ρ_0), as suas componentes também podem, tal como mostra a Equação 98.

$$E_0[\rho_0] = T[\rho_0] + V_{\text{ee}}[\rho_0] + V_{\text{ext}}[\rho_0] \quad (98)$$

Como mostrado anteriormente, o único termo dependente do sistema é o que contém o potencial externo ($V_{\text{ext}}[\rho_0]$). Por este motivo, os demais termos que contém a energia cinética eletrônica ($T[\rho_0]$) e o potencial de repulsão elétron-elétron ($V_{\text{ee}}[\rho_0]$) podem ser separados em um termo independente chamado de Funcional universal de Hohenberg-Kohn ($F_{\text{HK}}[\rho_0]$) (Equação 99).

$$E_0[\rho_0] = F_{\text{HK}}[\rho_0] + \int \rho_0(r) V_{\text{ext}} dr \quad (99)$$

Ou seja, toda a parte independente do sistema e desconhecida é agrupada dentro de um funcional. Determinando-se corretamente as partes que compõem este funcional, a equação de Schrödinger é resolvida não de forma aproximada, mas exatamente, o que é um dos maiores desafios na Teoria do Funcional de Densidade até a atualidade, como será mostrado mais adiante. O termo referente à repulsão elétron-elétron pode ser subdividido em outros dois, um que descreve a forma clássica da interação de Coulomb ($J[\rho]$) e outro que descreve a contribuição não-clássica dos efeitos de troca e de Coulomb e a correção da autointeração ($E_{\text{ncI}}[\rho]$) (Equação 100):

$$V_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ncl}[\rho] = J[\rho] + E_{ncl}[\rho]. \quad (100)$$

Até este ponto sabe-se que a partir da densidade do estado fundamental é possível a obtenção de todas as propriedades do sistema. Entretanto como pode-se ter certeza se uma determinada densidade corresponde àquela para o estado fundamental? A resposta é dada através do Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964), o qual aplica o princípio variacional para comprovar que o funcional $F_{HK}[\rho_0]$ fornece a energia do estado fundamental se, e somente se, a densidade eletrônica testada ($\tilde{\rho}$) for a densidade do estado fundamental (Equação 101):

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + V_{ext}[\tilde{\rho}] \quad (101)$$

Qualquer densidade teste que satisfaça as condições de contorno, tais como ser positiva, atender à Equação 73 (p. 85) e que seja associada a algum $\tilde{V}_{ext}$, fornece uma energia ($\tilde{E}$), através do funcional $F_{HK}[\rho_0]$, sempre maior que E_0 , a menos que $\tilde{\rho}$ seja aquela correspondente ao estado fundamental.

$$\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle = T[\tilde{\rho}] + V_{ee}[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r) V_{ext} dr = E[\tilde{\rho}] \geq E_0[\rho_0] = \langle \tilde{\Psi}_0 | \hat{H} | \tilde{\Psi}_0 \rangle \quad (102)$$

É importante ressaltar que estas definições são válidas apenas para o estado fundamental, não sendo possível estender para a obtenção de propriedades em estados eletrônicos excitados. Alguns métodos foram desenvolvidos para este fim, como por exemplo o TDDFT (no inglês, *Time Dependent* DFT, ou DFT Dependente do Tempo, RUNGE; GROSS, 1984), o qual não será abordado aqui.

Um ponto importante de ser destacado é que uma das condições de contorno que restringem as densidades aceitas no procedimento variacional é a de que as mesmas devem ser associadas a algum potencial externo. Esta restrição refere-se ao problema da V_{ext} -representabilidade. A questão é: como é possível garantir que uma densidade teste $\tilde{\rho}$ seja V_{ext} -representável, ou seja, que forneça um potencial externo fisicamente razoável? Este problema é um tanto complexo, pois não há conhecimento

sobre quais condições as densidades deveriam obedecer para que sejam V_{ext} -representáveis. Entretanto, do ponto de vista da aplicabilidade do teorema de Hohenberg-Kohn, esta questão tem menor relevância, podendo ser substituída por outra condição, a da N-representabilidade. Uma densidade N-representável é aquela que pode ser obtida através de uma função de onda antissimétrica. Gilbert mostrou que para que esta condição seja atendida, a densidade deve ser positiva, normalizar ao número total de elétrons N do sistema e $\int |\rho(r)^{1/2}|^2 dr < \infty$ (DUARTE, 2001; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001):

Para contornar o problema da V_{ext} -representabilidade, a Teoria do Funcional de Densidade foi reformulada pelo procedimento chamado de busca restrita de Levy (LEVY, 1979). Nesta formulação, a Equação 27 (p. 65) para a busca variacional já descrita anteriormente é dividida em duas partes. A primeira etapa consiste na busca por funções de onda antissimétricas Ψ^X , cujo quadrado resulte em uma determinada densidade ρ_X , mantendo a restrição dada pela Equação 73. O resultado é uma função de onda $\Psi_{\min}^X$ que resulta na energia mais baixa para a densidade ρ_X . Na segunda etapa, a restrição a uma densidade em particular é aberta à busca por todas as densidades ρ_Γ ($\Gamma = A, B, \dots, X$), onde uma é identificada com a densidade correspondente ao estado fundamental, para a qual a função de onda $\Psi_{\min}^\Gamma$ caracterizada na primeira etapa fornece a energia mais baixa de todas (Equação 103).

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(\min_{\Psi \rightarrow \rho} \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{N\bar{e}} + \hat{V}_{\bar{e}\bar{e}} \right| \Psi \right\rangle \right) \quad (103)$$

Os termos de fora e de dentro dos parênteses referem-se à primeira e segunda etapas, respectivamente. Como o potencial externo é dependente somente da densidade e não da função de onda que gera esta densidade, o termo $V_{N\bar{e}}$ pode ser separado dos demais dentro do Hamiltoniano:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(\min_{\Psi \rightarrow \rho} \left\langle \Psi \left| \hat{T} + \hat{V}_{\bar{e}\bar{e}} \right| \Psi \right\rangle + \int \rho(r) V_{N\bar{e}} dr \right). \quad (104)$$

Igualando o termo remanescente na minimização interna ao funcional universal (Equação 105) e substituindo-se na Equação 104:

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle, \quad (105)$$

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(F[\rho] + \int \rho(r) V_{\text{ext}} dr \right) \quad (106)$$

O funcional $F[\rho]$ difere de $F_{\text{HK}}[\rho]$ pelo fato de que o primeiro é definido para todas as densidades N -representáveis. Porém, obviamente, se a densidade teste pertencer ao grupo de densidades V_{ext} -representáveis, como é o caso da densidade do estado fundamental que pertence ao potencial externo Hamiltoniano, os dois funcionais tornam-se idênticos ($F[\rho] = F_{\text{HK}}[\rho]$). Dessa forma, a Equação 105 contorna o problema da restrição da V_{ext} -representabilidade no Princípio variacional de Hohenberg-Kohn (CRUZ, 2008; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001; PARR; YANG, 1989).

Em 1965, Kohn e Sham desenvolveram equações com o objetivo elucidar os termos contidos dentro do funcional universal, principalmente a energia cinética do elétron em um sistema multieletrônico, o que continuava a ser um problema para a aplicabilidade do DFT (KOHN; SHAM, 1965). Para entender a sua proposta, é preciso retornar ao formalismo da teoria Hartree-Fock. O determinante de Slater (Φ_{SD}) é usado no método HF como uma aproximação para a função de onda verdadeira de N elétrons. Uma outra forma de enxergar Φ_{SD} é considerando-o como a função de onda exata para um sistema fictício de N elétrons não-interagentes, ou seja, que se comportam como férmions não-carregados e que não interagem entre si pela repulsão de Coulomb. Para este sistema fictício, a energia cinética pode ser calculada como:

$$T_{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \chi_i | \nabla^2 | \chi_i \rangle \quad (107)$$

e o Hamiltoniano pode ser expresso por:

$$\hat{H}_s = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_i^N V_s(r_i) \quad (108)$$

onde é introduzido um potencial efetivo local ($V_s(r_i)$). De forma análoga ao modelo Hartree-Fock, o sistema de N -elétrons independentes pode ser descrito através de um único determinante (Θ_s) (Equação 109):

$$\Theta_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \phi_2(x_1) & \cdots & \phi_N(x_1) \\ \phi_1(x_2) & \phi_2(x_2) & \cdots & \phi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(x_N) & \phi_2(x_N) & \cdots & \phi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (109)$$

onde, ϕ é uma nova representação para os orbitais de spin, chamados agora de orbitais Kohn-Sham (KS), obtidos pelas equações também semelhantes à de Hartree-Fock (Equações 110 e 111):

$$\hat{f}^{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (110)$$

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_S(r) \quad (111)$$

$\hat{f}^{KS}$ é o operador de Kohn-Sham e V_S é o potencial efetivo que interliga o sistema fictício de N-elétrons independentes com o sistema real. O potencial efetivo escolhido deve produzir a densidade do estado fundamental, que se iguala ao somatório do módulo do quadrado dos orbitais de spin, autofunções de $\hat{f}^{KS}$, cuja construção depende de V_S (Equação 112).

$$\rho_S(r) = \sum_i^N \sum_s |\phi_i(r, \omega)|^2 = \rho_0(r) \quad (112)$$

A grande percepção de Kohn e Sham foi a de que se a energia cinética real não pode ser determinada por um funcional explícito, é preciso então se concentrar em calcular o máximo possível da energia cinética de forma exata. A parte residual deve ser, portanto, obtida de forma aproximada. Eles sugeriram usar a Equação 107 para calcular a energia cinética do sistema de elétrons não-interagentes (T_S), porém considerando que este tenha a mesma densidade do sistema real:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (113)$$

Apesar de ambos os sistemas real e fictício terem a mesma densidade, as suas energias cinéticas são diferentes ($T_S \neq T$). Para tentar resolver isso, Kohn e Sham

desmembraram o funcional de densidade universal ($F[\rho]$) para a energia de um sistema real da seguinte forma:

$$F[\rho(r)] = T_s[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (114)$$

A parte residual da energia cinética (T_C), proveniente da diferença entre T e T_s , é colocada dentro de um funcional de troca-correlação ($E_{xc}[\rho]$, X de troca, no inglês *exchange*, e C de correlação), que também contém os termos de correlação de Coulomb e de troca e a correção da autointeração dentro do funcional não clássico (E_{ncl}) (Equação 115).

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) = T_C[\rho] + E_{ncl}[\rho] \quad (115)$$

Ou seja, $E_{xc}[\rho]$ é um funcional onde é colocado tudo o que não se conhece do sistema e que não pode ser calculado explicitamente. Mostrada a forma geral do funcional universal, o próximo desafio é determinar os orbitais no sistema fictício, ou melhor dizendo, definir um potencial efetivo local que forneça um determinante de Slater caracterizado exatamente pela densidade do sistema real. Para isso é preciso explicitar a expressão completa para o funcional de densidade para a energia de um sistema real:

$$\begin{aligned} E[\rho(r)] &= T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] + E_{Ne}[\rho] \\ &= T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho] + \int V_{Ne}\rho(r) dr \\ &= -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i^N \sum_j^N \iint |\phi_i(r_1)|^2 \frac{1}{r_{12}} |\phi_j(r_2)|^2 dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(r)] \\ &\quad - \sum_i^N \int \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} |\phi_i(r_1)|^2 dr_1 \end{aligned} \quad (116)$$

De todos os termos, o único que não é explícito é o funcional de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$. Aplicando o princípio variacional para encontrar o autovalor que corresponde à energia mais baixa para o sistema, é obtida a Equação 117 resultante:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + \left(\int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1) - \sum_A^{\text{núcleo}} \frac{Z_A}{r_{iA}} \right) \right] \phi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(r_1) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (117)$$

$$V_{ef}(r) \equiv V_s(r) = \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{xc}(r_1) - \sum_A^{\text{núcleo}} \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (118)$$

Com a definição de V_s (Equação 118), o qual é inserido nas equações de um elétron (111), obtém-se os orbitais e, consequentemente, a densidade do estado fundamental e a energia E_0 . Como o potencial V_{ef} depende da densidade (e, portanto, dos orbitais) pelo termo de Coulomb, as equações de Kohn-Sham também são resolvidas de maneira iterativa.

Toda a parte desconhecida do sistema está incluída no termo potencial de troca-correlação. Como este potencial não tem uma forma explícita, pode ser definido como um funcional derivado de E_{xc} (Equação 119).

$$V_{xc}(r) \equiv \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (119)$$

Se a forma exata de ambos os termos V_{xc} e E_{xc} fosse conhecida, as equações Kohn-Sham levariam à energia exata do sistema, o autovalor correto de $\hat{H}$ na equação de Schrödinger. Diferentemente do método Hartree-Fock, onde a aproximação já começa no início com o determinante de Slater sendo usado para representar a função de onda, o que não levaria à solução exata, o formalismo Kohn-Sham é em princípio exato, com a aproximação entrando apenas na parte final dentro do funcional de troca-correlação. Devido à complexidade deste termo, que está em constante desenvolvimento dentro do DFT, é necessária a inclusão de formas de aproximação, muitas vezes por parâmetros empíricos. A eficiência de um determinado funcional no tratamento de um sistema geralmente é avaliada por sua capacidade de reproduzir a energia de correlação e/ou propriedades observadas experimentalmente. Os funcionais que vêm sendo desenvolvidos ao longo dos anos podem ser agrupados em várias classes, as quais serão mostradas nos próximos tópicos.

A rotina SCF KS apresenta uma forma geral similar à mostrada para o método HF (Quadro 1, p. 77), porém algumas diferenças importantes devem ser destacadas. No formalismo DFT, o conjunto base que forma os orbitais KS difere e a densidade pode ser expandida em conjuntos base auxiliares (Etapa II). Em seguida, a partir de

uma geometria molecular inicial escolhida (Etapa I), as integrais são calculadas (Etapa III). Após, deve-se propor uma matriz de densidade inicial, tal como é feito em HF e, a partir dela, construir V_{XC} (Etapa V). Novos orbitais são obtidos como soluções da equação secular (Etapa VI) e uma nova densidade é determinada a partir destes orbitais (Etapa VII) e comparada com a densidade da iteração anterior (Etapa VII). Quando a convergência é alcançada, a energia é calculada pela inserção da densidade final na Equação 116 (Etapa VIII). Tal etapa se diferencia de HF, onde a energia é avaliada como um valor esperado do operador Hamiltoniano (CRAMER, 2004).

O potencial efetivo nas equações KS não tem nenhuma referência ao spin eletrônico. Mesmo que o número total de elétrons do sistema seja ímpar, o que implica em densidades diferentes para os elétrons α e β , a variável decisiva continua sendo a densidade total ($\rho(r) = \rho_{\alpha}(r) + \rho_{\beta}(r)$). Desta forma, a energia só será um funcional das densidades de spin individuais caso o potencial contenha partes dependentes do spin, com um campo magnético externo. Isto implica que o formalismo DFT é, em princípio, adequado tanto para sistemas de camada fechada quanto de camada aberta. Entretanto, pode acontecer de alguns funcionais não fornecerem a flexibilidade que estes últimos sistemas requerem. Neste caso, funcionais que dependem explicitamente das densidades de spin α e β podem ser empregados (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).

Um Φ_{SD} construído a partir de orbitais KS originados de um funcional de troca-correlação irrestrito não é uma autofunção do operador de spin total ($\hat{S}^2$), assim como em UHF. O valor esperado para $\langle \hat{S}^2 \rangle^{12}$ é comumente usado como prova da qualidade dos resultados UHF e UKS. Entretanto, enquanto em HF o Φ_{SD} é uma aproximação da função de onda real do sistema, no DFT o Φ_{SD} KS não é a função de onda real e não é conhecido o quanto a contaminação de spin a afeta. Técnicas de projeção e aniquilação de spin podem ser empregadas para corrigir funções de onda ou Φ_{SD} KS irrestritos de spin contaminado. A sua aplicação remove as contribuições indesejadas para a energia provenientes de outros estados que não o desejado $\langle \hat{S}^2 \rangle$, através de

¹² $S(S+1)$, onde S é o número quântico de spin, o qual representa o spin total do sistema.

operadores de projeção de spin ou da expressão da função de onda em termos de estados de spin puros e posterior subtração das energias dos estados de spin mais altos indesejados.

3.3.1 Aproximação da Densidade Local (LDA)

Os funcionais que utilizam a Aproximação da Densidade Local (LDA, no inglês, *Local Density Approximation*) para descrever a energia de troca-correlação, consideram um modelo com um sistema hipotético de um gás de elétrons uniforme, onde os elétrons se movem em um meio positivamente carregado de forma que a carga sobre o conjunto seja neutra. O número de elétrons (N) e o volume do gás (V) são considerados próximos ao infinito e a densidade eletrônica permanece constante ($N/V = \rho$). Esta aproximação é válida para sistemas que se comportam como um gás de elétrons uniforme, cuja densidade de carga pouco varia. A ideia original deste modelo surgiu já no artigo de Kohn e Sham publicado em 1965 (KOHN; SHAM, 1965). A expressão para este funcional pode ser escrita de acordo com a Equação 120:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr, \quad (120)$$

onde ε_{XC} representa a energia de troca-correlação por partícula do gás uniforme de elétrons com densidade ρ . Esta energia é ponderada pela probabilidade $\rho(r)$ de que o elétron esteja naquela posição e pode ser separada nas contribuições de troca e correlação (Equação 121).

$$\varepsilon_{XC}(\rho(r)) = \varepsilon_X(\rho(r)) + \varepsilon_C(\rho(r)) \quad (121)$$

ε_X é a energia de troca para um elétron no gás uniforme de elétrons a uma dada densidade, a qual possui uma forma similar à aproximação de Slater para o termo de troca no modelo Hartree-Fock (Equação 90, p. 90):

$$\varepsilon_x(\rho(r)) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (122)$$

Já para a energia de correlação (ε_C), não é conhecida uma forma explícita. Dentre as mais conhecidas e empregadas descrições para ε_C estão aquelas propostas por Vosko, Wilk e Nusair (1980), funcionais de correlação denominados de VWN, e por Perdew e Wang (1992), o funcional PW92. Ambas as implementações utilizam a interpolação de resultados para energia de correlação de um gás homogêneo de elétrons calculados pelo método Monte Carlo e por Ceperley e Alder (1980).

Como visto nos exemplos acima, a nomenclatura para funcionais muito comumente usa as iniciais dos nomes dos autores, com a adição do ano de desenvolvimento, caso os mesmos autores tenham proposto mais de um funcional, e na ordem XC: X para a parte de troca e C de correlação. Quando ambas as contribuições de troca e correlação são propostas pelas mesmas pessoas, apenas uma sigla é utilizada.

Os funcionais LDA também podem ser descritos para o formalismo irrestrito, utilizando-se duas densidades de spin ($\rho(r) = \rho_\alpha(r) + \rho_\beta(r)$), na chamada Aproximação de Densidade de Spin Local (no inglês, *Local Spin-Density Approximation*, LSDA):

$$E_{XC}^{LSA}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho_\alpha(r), \rho_\beta(r)) dr. \quad (123)$$

Ainda que o funcional exato não dependa das densidades de spin, o uso de duas variáveis tem como vantagem adicionar uma flexibilidade à esta aproximação, levando à melhores resultados. Adicionalmente, para casos em que há polarização, ou seja, $\rho_\alpha(r) \neq \rho_\beta(r)$, a mesma pode ser mensurada por um parâmetro de polarização de spin (ξ , Equação 124), o qual assume valores de 0, quando há compensação de spin, a 1, para um sistema totalmente polarizado, com os elétrons possuindo apenas um tipo de spin.

$$\xi = \frac{\rho_\alpha(r) - \rho_\beta(r)}{\rho(r)} \quad (124)$$

Apesar desta aproximação ser considerada drástica, devido à maioria dos sistemas não possuírem uma densidade que possa ser considerada como constante, os resultados apresentados por funcionais LDA/LSDA são bastante razoáveis, muitas vezes comparáveis aos obtidos pela teoria Hartree-Fock ou até melhores. Estes funcionais, em geral, fornecem bons resultados para estruturas de equilíbrio, frequências harmônicas e momentos de carga. Entretanto, em situações em que estes funcionais não podem ser utilizados, podem ser aplicadas correções para a variação da densidade ou a não-homogeneidade do sistema, utilizando um gradiente da densidade, o que dá origem a uma segunda classe de funcionais.

3.3.2 Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA)

É um modelo de correção para sistemas não homogêneos (no inglês, *Generalized Gradient Approximation*), onde à informação da densidade em um determinado ponto (r) no funcional $E_{xc}[\rho]$, é também adicionada uma expressão para o gradiente da densidade de carga $\nabla\rho(r)$ (Equação 125).

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_a, \rho_b] = \int f(\rho_a, \rho_b, \nabla\rho_a, \nabla\rho_b) dr \quad (125)$$

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (126)$$

Existem várias propostas para a dependência explícita do integrando f com as densidades e seus gradientes na Equação 125, utilizando inclusive funcionais semiempíricos com parâmetros calibrados por valores de referência. Os funcionais GGA também podem ser divididos em termos para troca (E_x^{GGA}) e correlação (E_c^{GGA} , Equação 126), sendo propostas formas de aproximação para ambos.

O termo de troca GGA pode ser escrito como:

$$E_x^{GGA} = E_x^{LDA} - \sum_{\sigma} \int F(s_{\sigma}) \rho_{\sigma}^{4/3}(r) dr, \quad (127)$$

$$s_{\sigma}(r) = \frac{|\nabla\rho_{\sigma}(r)|}{\rho_{\sigma}^{4/3}(r)}, \quad (128)$$

onde o argumento da função $F(s_\omega(r))$ chama-se *gradiente de densidade reduzido* para o spin σ (Equação 128) e tem a interpretação de um parâmetro local de não-homogeneidade. Este parâmetro assume valores grandes para grandes gradientes e em regiões de baixa densidade, assim como valores pequenos são observados para pequenos gradientes, como regiões ligantes, e em regiões de grande densidade.

Dentre os principais funcionais GGA descritos na literatura estão os de Becke (B86, BECKE, 1986a, 1986b, e B ou B88, BECKE, 1988), os de Perdew e colaboradores (P86, PERDEW, 1986, PW91, PERDEW, 1991; PERDEW et al., 1992, e PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), o de Lee, Yang e Parr (LYP, LEE; YANG; PARR, 1988) e CAM(A) e CAM(B) (LAMING; TERMATH; HANDY, 1993). Existem ainda os funcionais formados por combinações de alguns destes funcionais de troca e correlação citados, tais como BP86, BLYP, BPW91, entre outros.

3.3.3 Funcionais híbridos

Os funcionais híbridos incorporam o Método de Conexão Adiabática (no inglês, *Adiabatic Connection Method*, ACM) para fornecer uma melhor aproximação do funcional exato de troca-correlação. Este método considera a ideia de que dois sistemas, um não-interagente e outro real, se comunicam por meio de um *parâmetro de força de acoplamento* (λ) que aumenta gradualmente de 0 a 1, tal como:

$$\hat{H}_\lambda = T + V_{\text{ext}}^\lambda + \lambda \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (129)$$

onde, T é a energia cinética eletrônica real e o potencial externo V_{ext}^λ se adapta a cada λ de forma que a densidade seja sempre igual à do sistema completamente interagente. Para $\lambda=0$, o Hamiltoniano é igual ao do sistema não-interagente, sendo $V_{\text{ext}}^{\lambda=0} = V_s$, e para $\lambda=1$, a Equação 129 se igual àquela para o sistema real. A expressão final para a energia do sistema real, considerando o ACM, é igual a:

$$E_{\lambda=1} = T_S + \int \rho(r) V_{\text{eff}} dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + \underbrace{\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\bar{h}_{XC}(r_1;r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2}_{E_{XC}}. \quad (130)$$

$$\bar{h}_{XC}(r_1;r_2) = \int_0^1 h_{XC}^{\lambda}(r_1;r_2) d\lambda \quad (131)$$

Nesta equação o buraco de troca-correlação é incorporado em sua forma integrada em relação à λ ($\bar{h}_{XC}$, Equação 131) e a diferença entre a energia cinética real e a do sistema não-interagente ($T-T_S$) é colocada dentro de $\bar{h}_{XC}$. Isso significa que conhecendo a forma de $\bar{h}_{XC}$, a energia de troca-correlação pode ser calculada (Equação 130).

De forma análoga à Equação 131, a contribuição não-clássica para a interação $\bar{e}-\bar{e}$, incluindo tanto a parte potencial como a cinética, pode ser obtida pela integração de E_{ncl} ao longo de λ (Equação 132):

$$E_{XC} = \int_0^1 E_{ncl}^{\lambda} d\lambda. \quad (132)$$

Considerando os casos limites, $\lambda=0$ significa apenas a contribuição de troca proveniente do determinante de Slater composto por orbitais Kohn-Sham, que pode ser calculada de forma exata, e em $\lambda=1$ todas as contribuições não-clássicas estão presentes, tanto para a parte de troca quanto de correlação, e este caso pode ser calculado de forma aproximada. Entretanto, para que a Equação 132 possa ser resolvida, são necessários valores intermediários de λ , e é justamente o que os funcionais híbridos fornecem. A aproximação mais simples para esta equação é dada pela expressão abaixo, proposta por (BECKE, 1993a):

$$E_{XC}^{HH} = \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=0} + \frac{1}{2} E_{XC}^{\lambda=1}, \quad (133)$$

onde o primeiro termo é igual à energia de troca fornecida pelo método Hartree-Fock (o sobrescrito $\lambda=0$ pode ser substituído por HF) e o segundo é um funcional LSDA de troca-correlação. A Equação 133 descreve um funcional híbrido *half-and-half* (HH, no

português, metade-metade). O nome híbrido é devido à incorporação de funcionais de densidade puros de troca e correlação e do termo exato de troca Hartree-Fock (JENSEN, 1999; KOCH; HOLTHAUSEN, 2001).

Em seu artigo posterior, Becke introduziu coeficientes semiempíricos, atribuindo diferentes pesos à estes termos, tal como (BECKE, 1993b):

$$E_{XC}^{B3} = E_{XC}^{LSDA} + a(E_{XC}^{HF} - E_X^{LSDA}) + bE_X^{B88} + cE_C^{PW91}. \quad (134)$$

Este funcional incorpora os funcionais de troca B88 e correlação PW91, com os parâmetros $a=0,20$, $b=0,72$ e $c=0,81$.

Um funcional híbrido muito popular pela sua boa resposta em muitas aplicações químicas, o B3LYP, é uma variação da Equação 134, descrita por Stephens e colaboradores (1994):

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSDA} + aE_X^{HF} + b\Delta E_X^{B88} + (1-c)E_C^{LSDA} + c\Delta E_C^{LYP}, \quad (135)$$

onde, o funcional PW91 é substituído pelo LYP.

3.3.4 Correção de efeitos de autointeração, de longa distância e de descontinuidade derivativa

Um problema não considerado pelos funcionais descritos até este ponto está relacionado à existência de um efeito de autointeração que provoca a inexatidão de densidades de um elétron. O termo clássico para a repulsão eletrostática $J[\rho]$ (contido na Equação 100, p. 93) não necessariamente zera em sistemas monoelétrônicos devido ao aparecimento de um efeito sem sentido físico de interação da densidade com ela própria. Desta forma, para que a energia calculada pelo método DFT seja correta, cancelando a autointeração, seria necessário que $J[\rho]$ se igualasse ao negativo do funcional de troca-correlação $E_{xc}[\rho]$. No método Hartree-Fock, a própria forma do termo de troca anula esta porção de $J[\rho]$, sendo os resultados calculados por HF para sistemas de um elétron livres deste problema. Entretanto, no método DFT

são necessárias aproximações no funcional de troca-correlação que independem de $J[\rho]$ (KOCH; HOLTHAUSEN, 2001; VYDROV; SCUSERIA, 2006).

Outra consequência do efeito de autointeração é o tratamento incorreto nos funcionais do comportamento do potencial de troca-correlação (V_{XC}) à longas distâncias do átomo ou da molécula. A forma assintótica exata de V_{XC} é $-r^{-1}$. Entretanto, muitos funcionais não conseguem reproduzir este padrão, levando ao invés disso a um decaimento exponencial, ou seja, fazendo com que o potencial aproximado seja menos atrativo do que o exato em r maiores. Este problema é particularmente grave para obtenção de propriedade que dependam da descrição de orbitais virtuais, como por exemplo, afinidade eletrônica e polarizabilidade, e ainda para a obtenção de barreiras energéticas de reações, distâncias intermoleculares e processos de transferência de carga à longas distâncias.

Além disso, os funcionais em geral têm dificuldade em descrever sistemas com número fracionário de elétrons (N), como mostrado num trabalho de extensão do método DFT por Perdew e colaboradores (1982). O comportamento esperado para um gráfico $E \times N$ seria uma série de segmentos de linha reta com declives descontínuos em cada N inteiro. Entretanto, o resultado aproximado é uma suavização desta descontinuidade, predizendo uma dependência altamente não linear de N com E . Isto gera energias muito mais baixas que o esperado para sistemas com N não-inteiros (VYDROV; SCUSERIA, 2006).

Uma alternativa para melhorar a descrição de sistemas afetados por estes efeitos é misturar uma porção do termo de troca Hartree-Fock no funcional de troca-correlação. Para isto é feita uma separação do operador de repulsão eletrônica, por uma função de erro padrão (erf, no inglês, *standard error function*) em duas partes: uma de curto alcance (SR) e outra de longo alcance (LR) (*short range* e *long range*, respectivamente) (Equação 136).

$$\frac{1}{r_{12}} = \underbrace{\frac{1 - \text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}}_{\text{SR}} + \underbrace{\frac{\text{erf}(\omega r_{12})}{r_{12}}}_{\text{LR}} \quad (136)$$

O parâmetro ω serve para determinar o alcance desta separação. Para garantir então o comportamento assintótico, a parte de longo alcance é substituída pelo termo de troca Hartree-Fock e a parte de curto alcance utiliza um funcional de densidade local

ou semi-local, como mostra a Equação 137 (GERBER et al., 2007; VYDROV; SCUSERIA, 2006):

$$E_{XC}^{LC-DFT} = E_X^{SR-DFT}(\omega) + E_X^{LR-HF}(\omega) + E_C^{DFT} \quad (137)$$

Dentre os funcionais híbridos com correção de longo alcance mais utilizados está o LC- ω PBE (LC de *long-range-corrected*, no inglês), o qual utiliza o funcional PBE no lugar do termo E_X^{SR-DFT} e $\omega=0,4 \text{ bohr}^{-1}$ (VYDROV; SCUSERIA, 2006).

O funcional CAM-B3LYP utiliza uma variação da Equação 136, denominada de Método Atenuante de Coulomb (CAM, no inglês *Coulomb-Attenuating Method*), no conhecido funcional híbrido B3LYP, gerando a expressão (138), onde $\alpha=0,2$, $c^{B88}=0,72$ e $\omega=0,33 \text{ bohr}^{-1}$ (YANAI; TEW; HANDY, 2004).

$$E_X^{B3} = (1-\alpha)E_X^{\text{Slater}} + \alpha E_X^{\text{HF}} + c^{B88} \Delta E_X^{B88} \quad (138)$$

Aos funcionais híbridos com correção de longo alcance podem ainda ser adicionados parâmetros para melhorar a descrição das interações do tipo van der Waals (vdW), no chamado DFT-D (DFT com correções empíricas de dispersão, no inglês, *DFT with empirical dispersion corrections*). Como exemplo, o funcional híbrido ω B97X (CHAI; HEAD-GORDON, 2008a), o qual inclui o funcional B97 (BECKE, 1997) e $\omega=0,3 \text{ bohr}^{-1}$, tem a adição de um termo de correção empírico de dispersão dentro da expressão (139), gerando assim o funcional denominado ω B97X-D (CHAI; HEAD-GORDON, 2008b):

$$E_{XC}^{\omega B97X-D} = \underbrace{E_X^{LR-HF} + c_X E_X^{SR-HF} + E_X^{SR-B97} + E_C^{B97}}_{\omega B97X} + \underbrace{\sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{C_{ij}^6}{R_{ij}^6} f_{\text{damp}}(R_{ij})}_D, \quad (139)$$

$$f_{\text{damp}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + a(R_{ij}/R_r)^{-12}}. \quad (140)$$

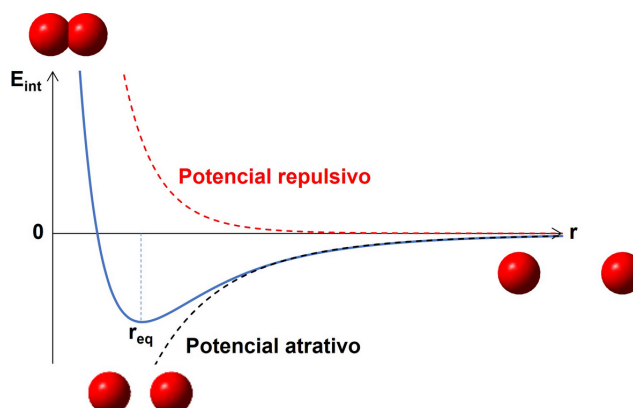
Dentro do termo D na Equação 139, N_{at} é o número de átomos do sistema, C_{ij}^6 é o coeficiente de dispersão para o par de átomos ij , R_{ij}^6 é a distância interatômica e f_{damp} é uma função que ajuda a reforçar as condições de correção nula de dispersão a

distâncias interatômicas curtas e a assintótica correta dos potenciais vdW (Equação 140). Nesta equação, R_r é a soma dos raios de vdW do par ij e a é um parâmetro não-linear que controla a força das correções de dispersão.

3.4 Erro de Superposição de Base (BSSE)

A energia envolvida na interação entre duas espécies químicas A e B (E_{int}^R) para a formação de um complexo AB é definida pela Equação 141, onde E_{AB}^R , E_A e E_B são as energias absolutas de AB, A e B, respectivamente, calculadas por meio da resolução aproximada da equação de Schrödinger e R é a distância entre A e B. Para grandes valores R , E_{AB}^R é considerada como sendo igual à soma $E_A + E_B$, ou seja, E_{int}^R é nula, pois as espécies A e B não interagem. Entretanto, à medida que R encurta do infinito até uma distância de equilíbrio R_{eq} , é esperado um abaixamento de E_{AB}^R , devido a um efeito de estabilização provocado pela formação da interação entre A e B, até um valor mínimo $E_{\text{AB}(\text{min})}^R$ (Gráfico 2) (DUIJNEVELDT; RIJDT; LENTHE, 1994). Detalhes sobre as componentes envolvidas em E_{int}^R são mostrados no tópico a seguir (Seção 3.5).

Gráfico 2 – Esquema representativo da variação da energia de interação (E_{int}) entre duas espécies com a distância (r) e suas componentes atrativa e repulsiva



Fonte: O autor, 2021.

$$E_{\text{int}}^R = E_{\text{AB}}^R - E_A - E_B \quad (141)$$

Um problema no cálculo da E_{int}^R por métodos mecânico-quânticos ocorre, porém, fazendo com que o valor obtido seja mais negativo do que seria esperado. A sua origem está na possibilidade de que a espécie A use funções de base da unidade vizinha B, da mesma forma que B use as de A, introduzindo, portanto, uma estabilidade extra ao sistema, a qual é denominada de Erro de Superposição de Base (BSSE). Um dos métodos mais utilizados para a correção deste erro é o *counterpoise* (Equação 142), desenvolvido por Boys e Bernardi (1970). Neste método, as energias de ambas as espécies A ($E_{A(\text{AB})}$) e B ($E_{B(\text{AB})}$) passam a ser calculadas com o mesmo número de funções de bases que descrevem o complexo AB. Funções de base de A são adicionadas a B (sem os núcleos e os elétrons) e vice-versa são chamadas de “orbitais fantasmas” (no inglês, *ghost orbitals*). Desta forma, a energia de interação corrigida ($E_{\text{int}(\text{CP})}^R$) é menos negativa que a calculada sem a correção. A magnitude do BSSE (E_{BSSE}) pode ser mensurada pela Equação 143, através da diferença entre as energias corrigida e não-corrigida (DUIJNEVELDT; RIJDT; LENTHE, 1994; SIMON; DURAN; DANNENBERG, 1996).

$$E_{\text{int}(\text{CP})}^R = E_{\text{AB}}^R - E_{A(\text{AB})} - E_{B(\text{AB})} \quad (142)$$

$$E_{\text{BSSE}} = E_{\text{int}(\text{CP})}^R - E_{\text{int}}^R \quad (143)$$

3.5 Análise de Decomposição de Energia (EDA)

A análise de decomposição de energia (EDA, no inglês, *Energy Decomposition Analysis*) é uma ferramenta que permite a investigação da origem física das interações intra e intermoleculares. Este método foi primeiramente descrito em Morokuma (1971) e Kitaura e Morokuma (1976) (denominado KM-EDA), baseado em observações de Coulson (1957) e Grahns (1959).

Nos métodos EDA, a energia de interação entre duas espécies A e B, descrita pela Equação 141, é fragmentada em suas componentes, considerando que o processo de formação da interação A-B envolve algumas etapas. Na primeira, os

fragmentos A^0 e B^0 (0 = espécies em seus estados fundamentais descritos por Ψ_A^0 e Ψ_B^0 e energias E_A^0 e E_B^0) são distorcidos para estados Ψ_A e Ψ_B , com as suas respectivas energias E_A e E_B , os quais são os mesmos assumidos na supermolécula AB. A energia necessária para esta distorção de geometria e excitação eletrônica é chamada de *energia de preparação* (ΔE_{prep} , Equação 144) (HOPFFGARTEN; FRENKING, 2012):

$$\Delta E_{\text{prep}} = E_A - E_A^0 + E_B - E_B^0. \quad (144)$$

Durante a formação da interação é considerado que os fragmentos distorcidos A e B com suas densidades de carga fixas são trazidos de uma distância de separação infinita até a posição que ocupam dentro da molécula. Este estado possui energia E_{AB}^0 e é descrito pelo produto de funções de onda $\Psi_A \Psi_B$. A interação de A e B até a geometria de equilíbrio AB fornece a definição para o termo de *interação eletrostática* quasi-clássico *de Coulomb* (ΔE_{elets} , Equação 145), o qual é atrativo (negativo) na maioria dos casos (Gráfico 2).

$$\Delta E_{\text{elets}} = \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}} + \int dr V_B(r) \rho_A(r) + \int dr V_A(r) \rho_B(r) + \iint dr_1 dr_2 \frac{\rho_A(r_1) \rho_B(r_2)}{r_{12}} \quad (145)$$

Outra definição para o termo eletrostático é que o mesmo descreve a interação de campo médio de Coulomb entre os elétrons e núcleos de cada fragmento com os elétrons e núcleos dos demais, considerando que a estrutura eletrônica de cada espécie não foi permitida relaxar devido à presença das demais. Entretanto, a interação elétron-elétron entre os fragmentos não é completamente descrita, visto que esta abordagem negligencia o movimento correlacionado dos elétrons. Esta parte é descrita pelo termo de *dispersão*. A dependência assintótica da distância com a energia de correlação é igual à R^{-6} . A componente dispersão é atrativa e, geralmente, apresenta pequena magnitude quando pequenos fragmentos estão envolvidos (HORN; MAO; HEAD-GORDON, 2016).

Na segunda etapa, o produto de funções de onda $\Psi_A \Psi_B$, que é normalizado mas viola o princípio de exclusão de Pauli, é antisimetrizado e renormalizado gerando o estado intermediário Ψ^0 , com energia E^0 (Equação 146). A diferença de energia

entre E_{AB}^0 e E^0 fornece o termo de *troca-repulsão de Pauli* (ΔE_{Pauli} , Equação 147) (HOPFFGARTEN; FRENKING, 2012).

$$\Psi^0 = N\hat{A}\{\Psi_A\Psi_B\}, \quad (146)$$

$$\Delta E_{\text{Pauli}} = E_{AB}^0 - E^0. \quad (147)$$

A *repulsão* provoca um aumento da energia do sistema, sendo portanto uma componente desestabilizante (positiva, Gráfico 2). Isso acontece pois o volume efetivo dos átomos é consequência da “pressão da energia cinética” exercida pelos elétrons. Cada elétron pode ser visto como ocupando um volume finito devido a elétrons de mesmo spin não poderem ocupar a mesma posição. Quando dois átomos não ligados encontram-se em contato, o volume médio disponível para cada elétron diminui e quanto menor o volume disponível, maior a energia cinética total dos elétrons ali contidos. Já o termo de *troca*, como já descrito nas seções anteriores, é consequência da antissimetria da função de onda que permite a troca de elétrons de mesmo spin entre os monômeros, o que contribui para estabilização do sistema, ou seja, possui sinal negativo. Dependendo do método EDA, estes dois efeitos são descritos dentro de apenas um termo (de Pauli) ou podem estar separados nos respectivos termos de repulsão e troca (HORN; MAO; HEAD-GORDON, 2016; THELLAMUREGE; HIRAO, 2013).

Na terceira etapa, Ψ^0 é relaxada até o estado final Ψ_{AB} da molécula AB com energia E_{AB} . Este processo, que leva a um abaixamento da energia, provém da mistura de orbitais e pode ser associado à contribuição covalente da ligação química, denominada *interação orbital* (ΔE_{orb} , Equação 148), a qual é sempre atrativa. O termo *polarização* também é usado para descrever este efeito (HOPFFGARTEN; FRENKING, 2012; THELLAMUREGE; HIRAO, 2013).

$$\Delta E_{\text{orb}} = E_{AB} - E_{AB}^0 \quad (148)$$

No método Kitaura–Morokuma o efeito de dispersão e ainda um termo denominado de *contribuição intermolecular de transferência de carga* aparecem dentro da componente de interação orbital. Este segundo provém da deslocalização

eletrônica entre os fragmentos (HORN; MAO; HEAD-GORDON, 2016; LATHAN; PACK; MOROKUMA, 1975; THELLAMUREGE; HIRAO, 2013).

A soma dos termos eletrostático, de Pauli e orbital fornece a energia de interação (E_{int} , Equação 149):

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elets}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{orb}} \quad (149)$$

Dentre os diversos métodos EDA, neste trabalho destaca-se a Análise da Decomposição da Energia por Orbital Molecular Localizado (LMOEDA, no inglês, *Localized Molecular Orbital EDA*) proposta por Su e Li (2009), com base nos trabalhos de Kitaura e Morokuma (1976), Ziegler e Rauk (1979) e Hayes e Stone (1984). Por este modelo a energia de interação é fragmentada nas componentes eletrostática (ΔE_{elets}), troca e repulsão (ΔE_{Pauli} separado), polarização (ΔE_{orb}) e dispersão. Em cálculos HF, para mensurar este último termo são utilizados métodos de correlação pós-HF MP2 ou CCSD-T (*Coupled Cluster single-double and triple*) e, por via DFT, o cálculo dos termos de troca e dispersão dependem de mudanças nos funcionais de troca e correlação.

3.6 Métodos de cálculo de cargas atômicas

Conforme mostrado nos tópicos anteriores, na mecânica-quântica as moléculas são descritas em termos de núcleos e elétrons. Assim sendo, torna-se necessária a criação de formas de particionar moléculas em átomos para o cálculo de certas propriedades, como as cargas atômicas. Além disso deve-se considerar que a molécula é uma entidade diferente de seus átomos constituintes e, consequentemente, que os átomos em uma molécula não apresentam as mesmas características que teriam isoladamente. Entretanto, cargas atômicas não são observáveis mecânico-quânticos, ou seja, não existe um operador para esta propriedade, o que implica que qualquer método de cálculo de carga é, invariavelmente, arbitrário (BACHRACH, 1994; POLITZER; HARRIS, 1970; SAHA; ROY; AYERS, 2008).

Basicamente existem quatro tipos de abordagem para a obtenção de cargas atômicas (BACHRACH, 1994; SAHA; ROY; AYERS, 2008): *i* – *Métodos baseados no orbital*, os quais consideram a distribuição dos elétrons pelos átomos em uma molécula através da ocupação dos orbitais atômicos. O espaço de Hilbert¹³ é subdividido com base nas posições onde os orbitais estão centrados. Fazem parte deste grupo as análises populacionais de Mulliken (1955) e de Löwdin (1950) e as análises de Morokuma (1971) e NBO (REED; WEINSTOCK; WEINHOLD, 1985, Seção 3.7, p. 118); *ii* – *Métodos baseados no espaço*, onde o espaço físico é subdividido em regiões que definem o volume ocupado por cada átomo em uma molécula. Todos os elétrons contidos neste volume são associados ao átomo. Este grupo inclui o método AIM (BADER, 1990) e a análise populacional de Hirshfeld (1977); *iii* – Método que envolve o cálculo do tensor polar atômico e *iv* – Métodos que envolvem um ajuste do potencial eletrostático à uma expansão de cargas no núcleo atômico, tal como as análises CHELP (CHIRLIAN; FRANCL, 1987) e MKS (BESLER; MERZ; KOLLMAN, 1990; SINGH; KOLLMAN, 1984).

3.6.1 Mulliken

Robert Mulliken, em 1955, utilizou o método SCF LCAO-MO de Roothaan (1951), que permite a obtenção da função de onda eletrônica molecular, para investigar a distribuição da “população” eletrônica pelos átomos dentro de uma molécula e pelos orbitais em um átomo. A partir disso ele pôde calcular valores para as cargas atômicas dentro do ambiente molecular.

Um MO Θ pode ser descrito pela combinação linear de orbitais dos átomos A (φ_A) e B (φ_B) (puros ou híbridos), tal como (MULLIKEN, 1955; POLITZER; HARRIS, 1970):

$$\Theta = C_A \varphi_A + C_B \varphi_B. \quad (150)$$

¹³ É um espaço vetorial abstrato que possui estrutura de um produto interno, permitindo a medição de comprimento e ângulo. Ele estende os métodos de álgebra vetorial e cálculo de planos bidimensionais Euclidianos e espaços tridimensionais à espaços com número finito ou infinito de dimensões. O estado de um sistema físico na mecânica-quântica é representado por um vetor em um espaço de Hilbert (HELMBERG, 1969).

O número de elétrons N que ocupa Θ pode ser escrito pela Equação 151, quando considerando as funções φ como normalizadas:

$$N = N(C_A^2 + 2C_A C_B S_{AB} + C_B^2), \quad (151)$$

onde os termos dentro dos parênteses multiplicados por N são denominados de subpopulações: NC_A^2 e NC_B^2 são as *populações líquidas atômicas* em A e B e $2NC_A C_B S_{AB}$ é a *população de sobreposição*, sendo S_{AB} a integral de sobreposição entre φ_A e φ_B .

A partir da Equação 151, é possível obter uma equação generalizada para vários MO's (Θ_i) que descreve a chamada *população atômica bruta* (N_r), que é a soma da população atômica líquida em r com metade das populações de sobreposição com todos os outros átomos. O modelo de Mulliken define arbitrariamente que a população de sobreposição deve ser dividida igualmente entre dois átomos, não levando em consideração a natureza dos átomos envolvidos (BACHRACH, 1994; POLITZER; HARRIS, 1970):

$$\Theta_i = \sum_{r,m} C_{im} \varphi_m \quad (152)$$

$$N_r = \sum_i N_i \left[\sum_m \left(C_{im}^2 + \sum_{s,n} C_{im} C_{in} S_{mn} \right) \right]. \quad (153)$$

onde, N_i refere-se ao número de elétrons nos MO's Θ_i e m e n são os respectivos orbitais dos átomos r e s.

A carga no átomo r (q_r) pode ser então calculada como:

$$q_r = Z_r - N_r, \quad (154)$$

sendo Z_r a carga nuclear.

Outra definição proposta por Mulliken é a da *população do orbital atômico bruta* (N_m), que define o número de elétrons em um determinado orbital atômico (Equação 155):

$$N_m = \sum_i N_i \left(C_{im}^2 + \sum_{s,n} C_{im} C_{in} S_{mn} \right). \quad (155)$$

Este método é amplamente empregado por ser conceitualmente simples e direto, além de ser de fácil implementação nos pacotes computacionais de cálculos quânticos. Apesar disso, algumas falhas deste modelo podem ser apontadas, tais como: *i* – Considerar que a população de sobreposição seja dividida igualmente entre dois átomos, o que não é real visto que esta distribuição geralmente não é simétrica, a menos que φ_A e φ_B sejam idênticos; *ii* – A população de orbital atômico bruta pode apresentar valores negativos ou ainda maiores que 2, erros que podem ter alta magnitude dependendo da molécula; *iii* – O termo NC_A^2 é associado totalmente ao átomo A, mesmo que ψ_A tenha seu máximo a uma distância longa do núcleo A; *iv* – Má descrição da distribuição de carga para em sistemas com alto caráter iônico; *v* – Os resultados de carga obtidos por este modelo são dependentes do conjunto base escolhido. Mulliken sugeriu que resultados mais acurados poderiam ser obtidos por conjuntos base balanceados. Isto significa que eles devem ter flexibilidade para descrever os elétrons de todos os átomos de forma que algumas propriedades físicas das moléculas, como momento dipolo, sejam calculadas com boa precisão. Entretanto, o uso de conjuntos base grandes não garante resultados de carga razoáveis, pois mesmo que haja êxito no cálculo de propriedades da molécula, ainda assim pode haver erros na distribuição populacional. Na prática não há um algoritmo que permita a criação de funções de base balanceadas (BACHRACH, 1994; MULLIKEN, 1962; POLITZER; HARRIS, 1970; REED; WEINSTOCK; WEINHOLD, 1985).

3.6.2 Hirshfeld

O método de cálculo de cargas atômicas proposto por Hirshfeld (1977), diferente de Mulliken, considera a distribuição de densidade eletrônica, quantidade que possui sentido físico e não varia conforme transformações unitárias na função de onda, como já visto anteriormente. Este modelo é baseado no processo de particionamento descrito por Politzer e Harris (1970), o qual propõe que a molécula

seja dividida em regiões atômicas, de forma que, no caso limitante de que não haja interação entre os átomos, a carga eletrônica associada a cada uma destas regiões é igual à do átomo livre. Isto é equivalente à sobreposição das densidades eletrônicas dos átomos livres ocupando as mesmas posições que ocupariam na molécula, estrutura chamada de promolécula. A densidade da promolécula no ponto r ($\rho_{\text{mol}}^0(r)$) é a soma de contribuições bem definidas de todos os átomos constituintes, como mostra a Equação 156:

$$\rho_{\text{mol}}^0(r) = \sum_A \rho_A^0(r), \quad (156)$$

onde, $\rho_A^0(r)$ é a densidade eletrônica em um átomo isolado A.

Para cada átomo, então, é definida uma função de ponderação ($w_A(r)$, Equação 157), em relação à densidade da promolécula (BULTINCK et al., 2007):

$$w_A(r) = \frac{\rho_A^0(r)}{\rho_{\text{mol}}^0(r)}. \quad (157)$$

Todas as funções $w_A(r)$ são positivas e a sua soma é igual à unidade em toda parte.

Assim sendo, a densidade no átomo A ligado é dada pela Equação 158:

$$\rho_A(r) = w_A(r) \rho_{\text{mol}}(r), \quad (158)$$

onde $\rho_{\text{mol}}(r)$ é a densidade da molécula real.

A partir daqui, a densidade de deformação atômica ($\delta\rho_A(r)$), que mede a variação da densidade eletrônica no átomo A nas formas ligada e livre, pode ser obtida pela Equação 159 ou pela densidade de deformação molecular $\Delta\rho(r)$, ponderada pela função $w_A(r)$ (Equações 160 e 161):

$$\delta\rho_A(r) = \rho_A(r) - \rho_A^0(r), \quad (159)$$

$$\Delta\rho(r) = \rho_{\text{mol}}(r) - \rho_{\text{mol}}^0(r), \quad (160)$$

$$\delta\rho_A(r) = w_A(r) \Delta\rho(r). \quad (161)$$

Como $w_A(r)$ varia entre 0 e 1, $\delta\rho_A(r)$ e $\Delta\rho(r)$ possuem sempre o mesmo sinal e pequena magnitude, assim como a carga atômica calculada por este método (Equação 164).

A carga eletrônica total no átomo ligado A (Q_A) é calculada pela Equação 162:

$$Q_A = -\int \rho_A(r) dv. \quad (162)$$

Adicionando a carga nuclear (Z_A), é obtida a carga atômica (q_A) (Equação 163):

$$q_A = Q_A + Z_A. \quad (163)$$

Entretanto, como o integrando $\rho_A(r)$ varia muito abruptamente, é mais conveniente integrar a densidade de deformação atômica diretamente para a obtenção da carga (Equação 164):

$$q_A = -\int \delta\rho_A(r) dv. \quad (164)$$

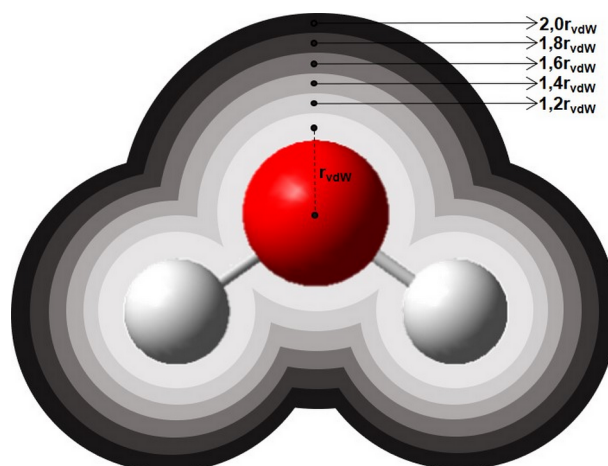
3.6.3 Merz-Singh-Kollman (MSK)

É um modelo, desenvolvido pelos trabalhos de Singh e Kollman (1984) e Besler, Merz e Kollman (1990), de cálculo de cargas atômicas através de um ajuste para reproduzir o potencial eletrostático molecular (MEP, no inglês, *Molecular Electrostatic Potential*), obtido por meio de pontos distribuído no espaço no entorno da molécula. Para isto são construídas camadas (superfícies) em volta da molécula, à distâncias específicas, onde estão localizados conjuntos de pontos. Para determinar as distâncias destas camadas é utilizado o raio de van der Waals (r_{vdW}) e alguns de seus múltiplos (1,2, 1,4, 1,6, 1,8 e 2,0 r_{vdW}) (Figura 10).

A densidade de pontos em cada camada depende do tamanho da molécula, sendo utilizado em geral em torno de 1–5 pontos/Å. O potencial eletrostático é então calculado nestes pontos localizados nas camadas. Com a obtenção do MEP em todos os pontos válidos em todas as camadas, as cargas atômicas são calculadas de forma

a reproduzir o MEP o mais próximo possível. A restrição imposta neste processo é a de que a soma de todas as cargas atômicas deve ser igual à carga total do sistema.

Figura 10 – Esquema bidimensional das camadas no modelo MSK



Fonte: O autor, 2021.

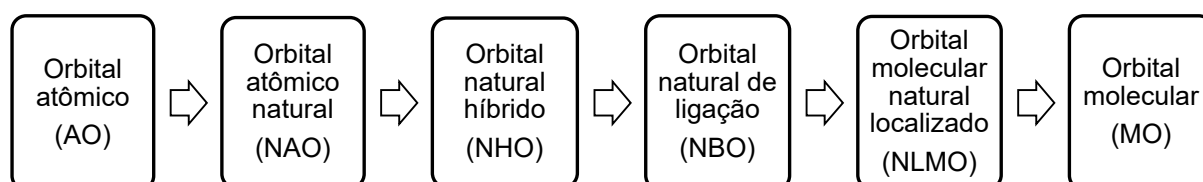
3.7 Análise dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO)

Orbitais naturais são orbitais moleculares ortonormais com ocupação máxima para uma determinada função de onda, obtidos como autofunções da matriz de densidade molecular de primeira-ordem (REED; WEINSTOCK; WEINHOLD, 1985). Tal definição foi proposta por Löwdin (1955) como uma forma de atribuir um sentido físico à complexa função de onda (aproximada) para sistemas de muitas partículas, através da sua descrição por matrizes de densidade. Com base neste estudo, Weinhold e colaboradores propuseram uma sequência de transformações de orbitais atômicos (AO's, no inglês, *Atomic Orbitals*) para MO's (Figura 11), a qual possibilita a quebra da densidade total de elétrons para uma dada estrutura em contribuições localizadas (FOSTER; WEINHOLD, 1980; REED; WEINHOLD, 1983, 1985; REED; WEINSTOCK; WEINHOLD, 1985).

Nestes processos primeiramente blocos de um-centro da matriz de densidade eletrônica de uma estrutura são diagonalizados para a obtenção de AO's ordenados por ocupação. Desta etapa surgem dois conjuntos de *pré-orbitais atômicos naturais* (NAO's, no inglês, *Natural AO's*) ortonormais para cada átomo no ambiente molecular:

i – o conjunto mínimo, que engloba todas as subcamadas atômicas com ocupação diferente de zero para a configuração eletrônica do estado fundamental do átomo; *ii* – o conjunto Rydberg, composto por todos os orbitais remanescentes que estariam desocupados no átomo isolado, mas que no ambiente da molécula apresentam uma pequena ocupação. Estes pré-NAO's de um-centro se sobrepõem aos outros centros e, portanto, estas interações de sobreposições devem ser removidas, o que é feito por uma nova etapa de *ortogonalização simétrica ponderada por ocupação* para preservar ao máximo o “caráter atômico” destes orbitais e levar em consideração as diferentes ocupações de ambos os conjuntos. Após estes procedimentos são obtidos os NAO's (orbitais localizados no átomo no ambiente molecular) de fato, como autofunções dos blocos da matriz de densidade de um-centro, e a *população NAO* como autovalores. Esta população é composta pela *base mínima natural* (NMB, *Natural Minimal Basis*) e pela *base mínima de Rydberg* (NRB, *Natural Rydberg Basis*), as quais estão associadas às *cargas atômicas naturais* (REED; WEINHOLD, 1983; REED; WEINSTOCK; WEINHOLD, 1985).

Figura 11 – Processo de transformação de orbital atômico para orbital molecular



Fonte: O autor, 2021.

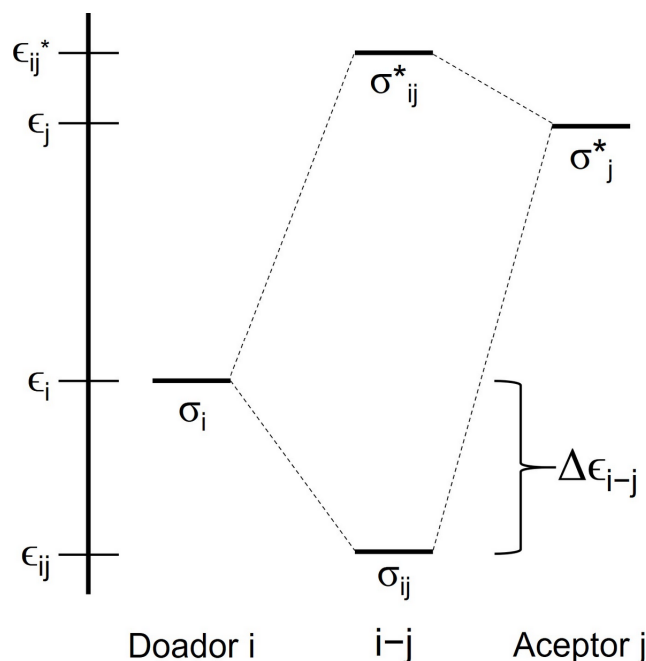
Procedimentos similares são feitos no caminho de transformações até os MO's, sendo aqui destacada a formação dos Orbitais Naturais de Ligação (NBO's, no inglês, *Natural Bond Orbitals*), cuja avaliação constitui um método eficiente de investigação de interações intra- e intermoleculares. Além disso, os NBO's possuem uma boa correspondência com o conceito de estrutura de Lewis (LEWIS, 1916). Um NBO ocupado σ_{AB} para uma ligação entre os átomos A e B é formado pela combinação de orbitais naturais híbridos (NHO's, *Natural Hybrid Orbitals*) ortonormais h_A e h_B , como mostra a Equação 165. O processo de transformação de NHO's em NBO's também pode levar à formação de orbitais que estariam desocupados em uma estrutura de Lewis convencional (mas que apresentam baixa ocupação no ambiente molecular),

sendo os mais importantes os orbitais antiligantes σ_{AB}^* (Equação 166). Os NBO's ligantes ocupados σ_{AB} geram, portanto, a chamada *estrutura de Lewis natural*, a qual é associada ao efeito de covalência nas moléculas. Já os NBO's σ_{AB}^* servem como uma medida (através das suas contribuições energéticas para a estabilidade do sistema, $\Delta\epsilon_{i-j}$) do desvio da estrutura de Lewis ou da não-covalência da molécula, a qual é geralmente menor que 1%. O termo genérico σ representa de fato orbitais ocupados em uma estrutura de Lewis como os de caroço, pares ligados (σ , π etc) e isolados, enquanto σ^* relaciona-se ao orbitais que estariam desocupados, como os antiligantes (σ^* , π^* etc) e orbitais de mais alta energia de camada extra-valência (Rydberg) (CHANDRASEKARAN; KUMAR, 2015; REED; CURTISS; WEINHOLD, 1988).

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (165)$$

$$\sigma_{AB}^* = c_B h_A - c_A h_B \quad (166)$$

Gráfico 3 – Diagrama de nível de energia para a formação da interação doador→aceptor ($i \rightarrow j$)



Legenda: ϵ_i e ϵ_j – níveis de energia para os NBO's σ_i e σ_j ; ϵ_{ij} e ϵ_{ij}^* – níveis de energia para os orbitais ligante σ_{ij} e antiligante σ_{ij}^* formados; $\Delta\epsilon_{i-j}$ – abaixamento da energia.

Fonte: REED; CURTISS; WEINHOLD, 1988; WEINHOLD, 2012, adaptado.

O Gráfico 3 mostra a interação entre NBO's ligante σ_i (Lewis) com energia ϵ_i e antiligante σ_j^* (não-Lewis) com energia ϵ_j . Esta interação produz uma contribuição energética de estabilização do sistema dada por $\Delta\epsilon_{i-j}$, que é justamente uma medida para a não-covalência. Tal energia é aproximada à energia de abaixamento de segunda-ordem (E^2 , Equação 167), de acordo com o método MP2. Este tipo de interação $\sigma_i - \sigma_j^*$ pode ser descrita como doador (i)-aceptor (j), transferência de carga ou ácido-base de Lewis por se tratar de um efeito de deslocalização eletrônica entre um NBO ocupado e outro com baixa ocupação. Consequentemente E^2 é um parâmetro associado à intensidade destas interações que podem ser intra- ou intermoleculares.

$$E^2 = \Delta \epsilon_{i-j} = q_i \frac{F_{(i,j)}^2}{\epsilon_j - \epsilon_i}, \quad (167)$$

onde q_i é a ocupação no NBO doador i e $F_{(i,j)}^2$ é o elemento fora da diagonal da matriz de Fock NBO.

Dentre os diversos tipos de análises possibilitadas pelo método NBO está a avaliação da contribuição energética de determinados orbitais específicos ou de interações entre orbitais para a estabilidade do sistema. A primeira etapa desta análise consiste na deleção de elementos (ou de blocos de elementos) da matriz de Fock NBO. Esta matriz é então diagonalizada para a obtenção de uma nova matriz de densidade, a qual passa por rotinas SCF e por uma etapa de avaliação da energia. A diferença entre esta nova energia pós-deleção e a energia original fornece a chamada *energia de deleção*, que é uma medida da estabilização provocada por estes elementos deletados para o sistema. Ao todo nove tipos de deleção podem ser feitas, sendo elas: 1) de orbitais; 2) de elementos específicos da matriz de Fock; 3) de blocos fora da diagonal da matriz de Fock; 4) de todos os orbitais Rydberg e antiligantes; 5) de todas as deslocalizações entre orbitais Lewis e não-Lewis vicinais e 6) geminais; 7) de todos os orbitais Rydberg e antiligantes em uma unidade molecular específica; 8) zerar todas as deslocalizações de uma unidade molecular para outra; 9) zerar todas as deslocalizações de um bloco de átomos para outro (CARPENTER; WEINHOLD, 1988; GLENDENING et al., 1990).

3.8 Metodologia

A metodologia adotada neste estudo será descrita em duas partes: **I** – Estudo comparativo da influência do tipo de superfície exposta de γ -alumina ((110D) e (110C)) nas *interações metal-suporte* (MSI) e *metal-metal* (MMI) em um modelo Pd_4/γ -alumina, dentro dos processos: nucleação de um quinto átomo de paládio e adsorção da molécula NO; **II** – Crescimento sequencial, átomo a átomo, de aglomerados de paládio Pd_n ($n=1-7$) na superfície (110D) de um modelo ampliado de γ -alumina.

Para facilitar a compreensão dos resultados, a metodologia será ainda subdividida nos seguintes tópicos: *parâmetros geométricos*, referente à descrição das etapas de construção dos modelos teóricos, baseada em parâmetros experimentais e em cálculos de otimização de geometria; *parâmetros energéticos*, onde serão apresentadas as equações utilizadas na obtenção das energias envolvidas em diferentes processos a partir das estruturas calculadas e a análise de decomposição de energia (EDA); *parâmetros eletrônicos*, referente à metodologia empregada na obtenção de cargas atômicas, ocupação eletrônica e modelo de hibridização dos orbitais envolvidos nas principais interações ocorridas nos complexos otimizados.

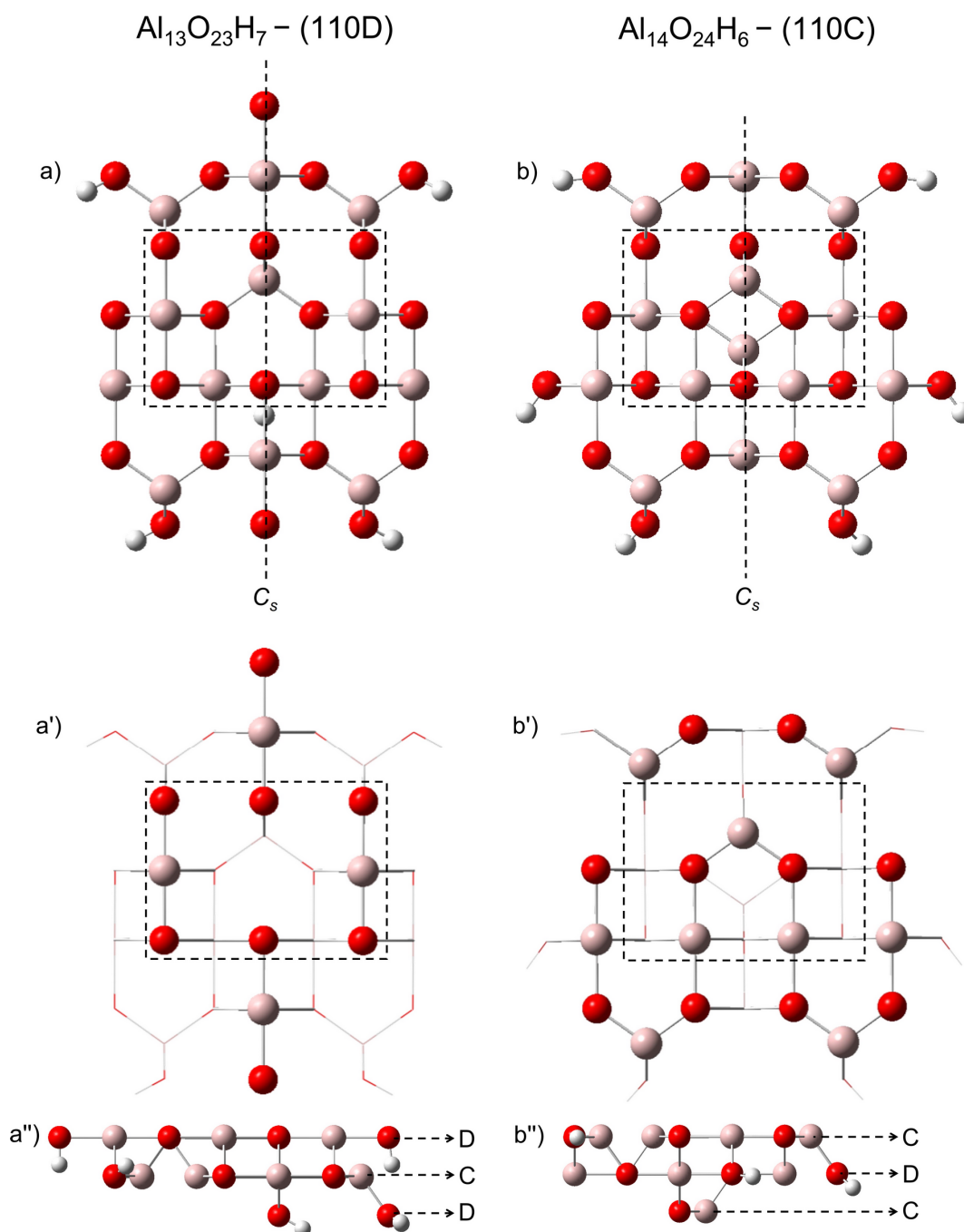
3.8.1 Parâmetros geométricos

3.8.1.1 Parte II

Nesta primeira parte do trabalho é apresentado um estudo comparativo do comportamento da interação metal-suporte em aglomerados Pd_4/γ -alumina mediante à exposição de duas faces de adsorção distintas do suporte, (110D) e (110C). Um modelo para representar a estrutura da γ -alumina expondo a face (110C), $\text{Al}_{14}\text{O}_{24}\text{H}_6$ (Figura 12 – b, b', b''), foi proposto pela autora em Prates (2017) e Prates et al. (2017). Devido à presença de um pequeno resíduo na face inferior deste modelo, fez-se

necessária uma pequena alteração estrutural para que a superfície exposta (110D) estivesse completamente limpa para a interação com Pd_4 , dando origem ao modelo $\text{Al}_{13}\text{O}_{23}\text{H}_7$ (Figura 12 – a, a', a'').

Figura 12 – Vistas superior (a, a', b, b') e lateral (a'', b'') dos modelos de γ -alumina que expõem as faces (110D), $\text{Al}_{13}\text{O}_{23}\text{H}_7$ (a, a', a''), e (110C), $\text{Al}_{14}\text{O}_{24}\text{H}_6$, (b, b', b'')



Legenda: Em (a), (a'), (b) e (b') o retângulo define a área central na face de ambos os modelos escolhida para a aproximação do aglomerado de paládio e em (a') e (b') a representação dos íons pertencentes à 2ª e 3ª camadas foi modificada para facilitar a visualização.

Fonte: O autor, 2021.

Em ambos os modelos de γ -alumina cada ânion oxigênio se coordena a pelo menos dois cátions alumínio, ou a um cátion alumínio e um hidrogênio (no caso dos ânions oxigênio terminais), e cada cátion alumínio a, no mínimo, três ânions oxigênio. Cálculos de otimização de geometria foram realizados, permitindo a relaxação apenas dos átomos de hidrogênio, enquanto os demais íons permaneceram fixos. Nesta etapa foi imposta simetria C_s para estes modelos, ilustrada pelo plano que aparece na Figura 12. As duas estruturas seguem um arranjo do tipo espinélio para a γ -alumina, escolhido por ser termodinamicamente mais estável que o arranjo não-espinélio (FERREIRA et al., 2011) e empregado em diversos trabalhos (ACIKGOZ; HARRELL; PAVANELLO, 2018; CHING et al., 2008; DABBAGH; TABAN; ZAMANI, 2010; DONG et al., 2017b; GE et al., 2019; MÁRQUEZ; SANZ, 2004), foram construídas com base em parâmetros experimentais estruturais para o *bulk* de γ -Al₂O₃ disponíveis na literatura, obtidos por DRX (Tabela 1, MARESCA et al., 2003; WYCKOFF, 1968).

Tabela 1 – Parâmetros geométricos experimentais para o *bulk* de γ -alumina (distâncias de ligação em angstrom (Å) e ângulos de ligação em grau (°))

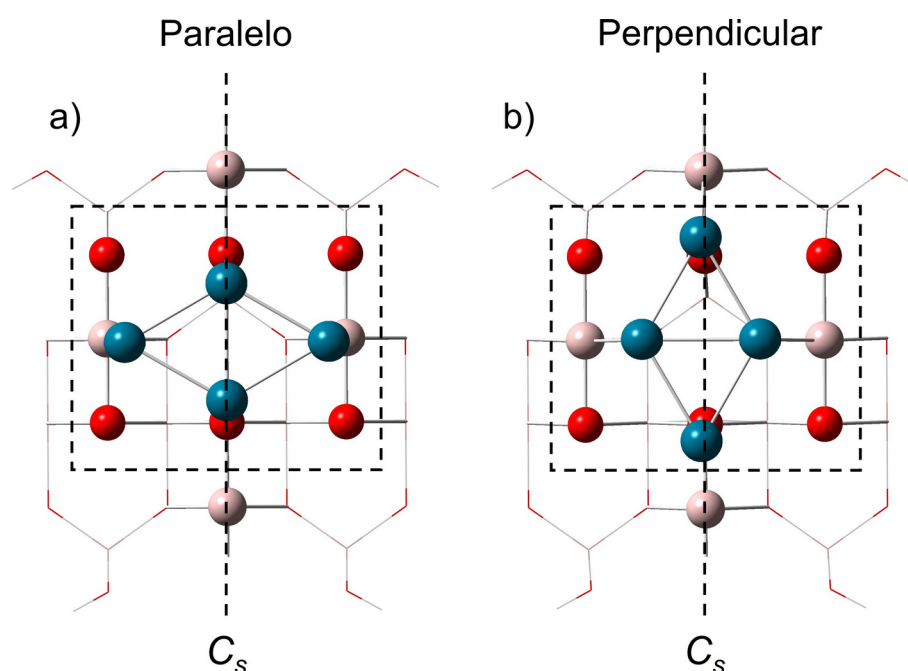
Al _o –O	1,97
Al _t –O	1,71
O–Al _o –O (α)	90,00/180,00
O–Al _t –O (β)	109,47
Al _o –O–Al _o (α)	90,00
Al _t –O–Al _o (δ)	125,30

Fonte: MARESCA et al., 2003; WYCKOFF, 1968.

Posteriormente, um aglomerado contendo quatro átomos de paládio (Pd₄) foi aproximado, a uma distância inicial de 3,000 Å, e otimizado sobre as faces (110C) e (110D) dos modelos propostos para a γ -alumina. Geometria planar e arranjo estrutural romboédrico (simetria D_{2h}) foram adotados como ponto de partida para o aglomerado Pd₄, construído a partir das distâncias experimentais para um *bulk* de paládio (distância Pd–Pd = 2,751 Å, LIDE, 1996). A área central de ambas as faces foi escolhida para a aproximação de Pd₄, a qual corresponde à região delimitada pelo retângulo tracejado nas Figuras 12 e 13. Esta escolha foi feita de forma que o aglomerado de paládio se mantivesse o mais longe possível das bordas dos modelos de γ -alumina. Além disso, visou-se também manter uma similaridade na vizinhança

dos átomos de paládio, ou seja, a região na segunda camada logo abaixo do centro da face (110D) do modelo $\text{Al}_{13}\text{O}_{23}\text{H}_7$ é exatamente igual ao centro da face (110C) no modelo $\text{Al}_{14}\text{O}_{24}\text{H}_6$, e vice-versa. Dois modos de aproximação de Pd_4 foram escolhidos como estruturas de partida para o processo de otimização: a) *paralelo* e b) *perpendicular*, como ilustrado na Figura 13. A escolha do arranjo planar e deste posicionamento inicial sobre a γ -alumina tiveram como objetivo manter todos os átomos de paládio em contato direto com os íons do suporte, na tentativa de maximizar a interação metal–suporte. Entretanto, testando a aproximação de um tetraedro observa-se a formação do mesmo arranjo (CARNEIRO; CRUZ, 2008). Para reduzir o custo computacional, na etapa de otimização de geometria da estrutura Pd_4/γ -alumina somente os átomos de paládio foram permitidos relaxar. A simetria C_s também foi imposta na otimização destes conjuntos.

Figura 13 – Representação dos modos de aproximação, paralelo (a) e perpendicular (b), do aglomerado Pd_4 planar sobre a superfície dos modelos de γ -alumina



Legenda: A representação dos íons pertencentes à 2ª e 3ª camadas do modelo de γ -alumina foi modificada para facilitar a visualização.

Fonte: O autor, 2021.

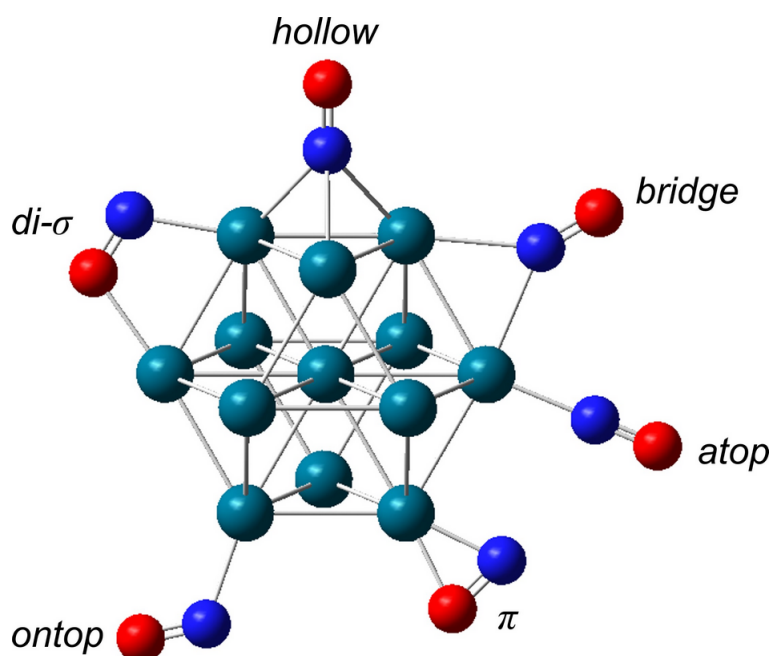
Para avaliar o efeito dos demais átomos de paládio na interação de apenas um destes com um determinado sítio presente nas faces da γ -alumina, cálculos de energia

single point foram realizados removendo-se três dos quatro átomos de paládio das estruturas Pd₄/γ-alumina. Esta etapa resulta na formação de conjuntos Pd_{1(sp)}/γ-alumina. Para estes sistemas também foram feitos cálculos de otimização de geometria, relaxando apenas as coordenadas do átomo de paládio (Pd_{1(opt)}/γ-alumina).

Cálculos *single point* também foram realizados para aglomerados Pd₄ nas formas isoladas planar (simetria D_{2h}) e tetraédrica (T_d) e nas formas resultantes da otimização de geometria da mesma na presença e na ausência do suporte γ-alumina (C_s).

Adicionalmente, para obter informações acerca de como ocorreria o crescimento do aglomerado metálico sobre ambas as faces da γ-alumina, a partir dos arranjos Pd₄ resultantes, foi aproximado um quinto átomo de paládio sobre Pd₄/γ-alumina. Nesta etapa, durante a otimização de geometria todas coordenadas dos átomos de paládio foram permitidas relaxar, mantendo a γ-alumina fixa.

Figura 14 – Possibilidades de modos de adsorção de uma molécula diatômica sobre um aglomerado metálico



Fonte: O autor, 2021.

Como uma forma de avaliar o efeito das interações metal–suporte na etapa catalítica de adsorção de uma espécie, uma molécula de óxido nítrico (NO) foi

escolhida como um protótipo molecular, sendo aproximada e otimizada sobre os complexos Pd₄/γ-alumina. Diferentes sítios e modos de adsorção sobre os átomos de paládio foram considerados, sendo estes: um centro – *atop* (linear) e π ; dois centros – *bridge* (ponte) e *di-σ*; três centros – *hollow* (oco)¹⁴ (Figura 14). Adicionalmente, a adsorção da molécula NO foi também testada sobre os aglomerados Pd₄ resultantes da otimização sobre os modelos de γ-alumina, porém na ausência deste suporte. Nos cálculos de otimização de geometria para as estruturas NO/Pd₄/γ-alumina e NO/Pd₄ apenas a molécula NO foi permitida relaxar.

No tópico de apresentação e discussão dos resultados (Seção 4.1, p. 136), primeiramente será feita a descrição dos sistemas que envolvem a face (110D) da γ-alumina e, posteriormente, os mesmos serão comparados (Seção 4.1.5, p. 169) com os dados referentes à face (110C), dentre os quais uma parte foi publicada em Prates et al. (2017).

3.8.1.2 Parte II

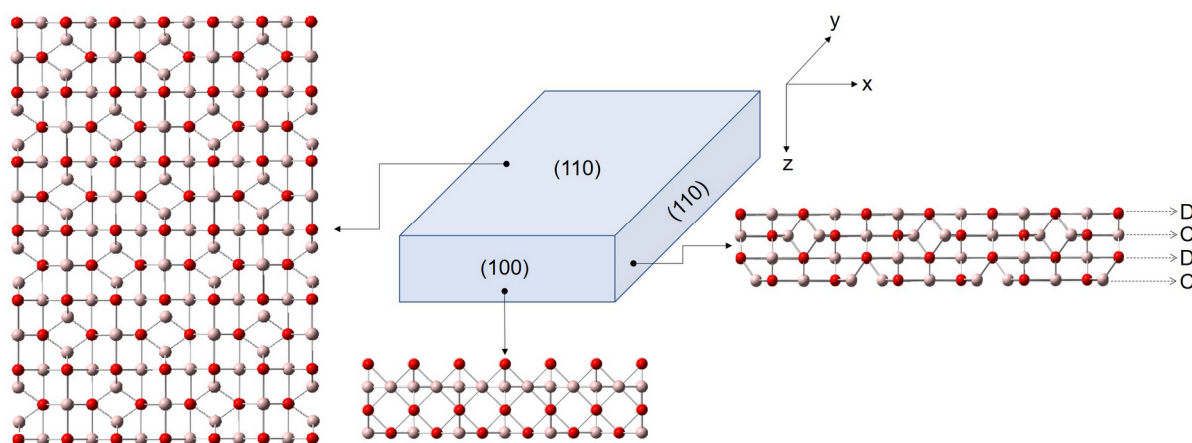
Para tornar possível o estudo do processo de crescimento de uma partícula de paládio sobre a superfície da γ-alumina, foi necessário que o modelo para representar o suporte fosse ampliado, aumentando assim a quantidade de sítios expostos. Diversas tentativas de ampliação do modelo foram testadas, entretanto esta etapa esbarra em alguns pontos cruciais, como: *i* – alcançar uma configuração estrutural na qual a estequiometria da γ-alumina seja mantida, o que consequentemente faz com que se obtenha um modelo com carga total igual a zero; *ii* – maximizar a coordenação dos átomos localizados na borda, para diminuir ao máximo o chamado efeito de borda; *iii* – obter um modelo de γ-alumina que apresente estado de spin eletrônico singlete ($S=0$); *iv* – ser computacionalmente viável.

De todas as tentativas realizadas, a sequência descrita a seguir permitiu a obtenção de um modelo que mais se adequou aos quatro pontos citados acima. A criação deste novo modelo iniciou-se com a construção de uma estrutura maior

¹⁴ Ao longo do texto optou-se por utilizar a nomenclatura em inglês para os modos de adsorção.

($\text{Al}_{126}\text{O}_{170}$), não-estequiométrica e carregada, a qual passou por diversas modificações. Este modelo inicial expõe as faces (110) e (100) e apresenta um total de quatro camadas (Figura 15).

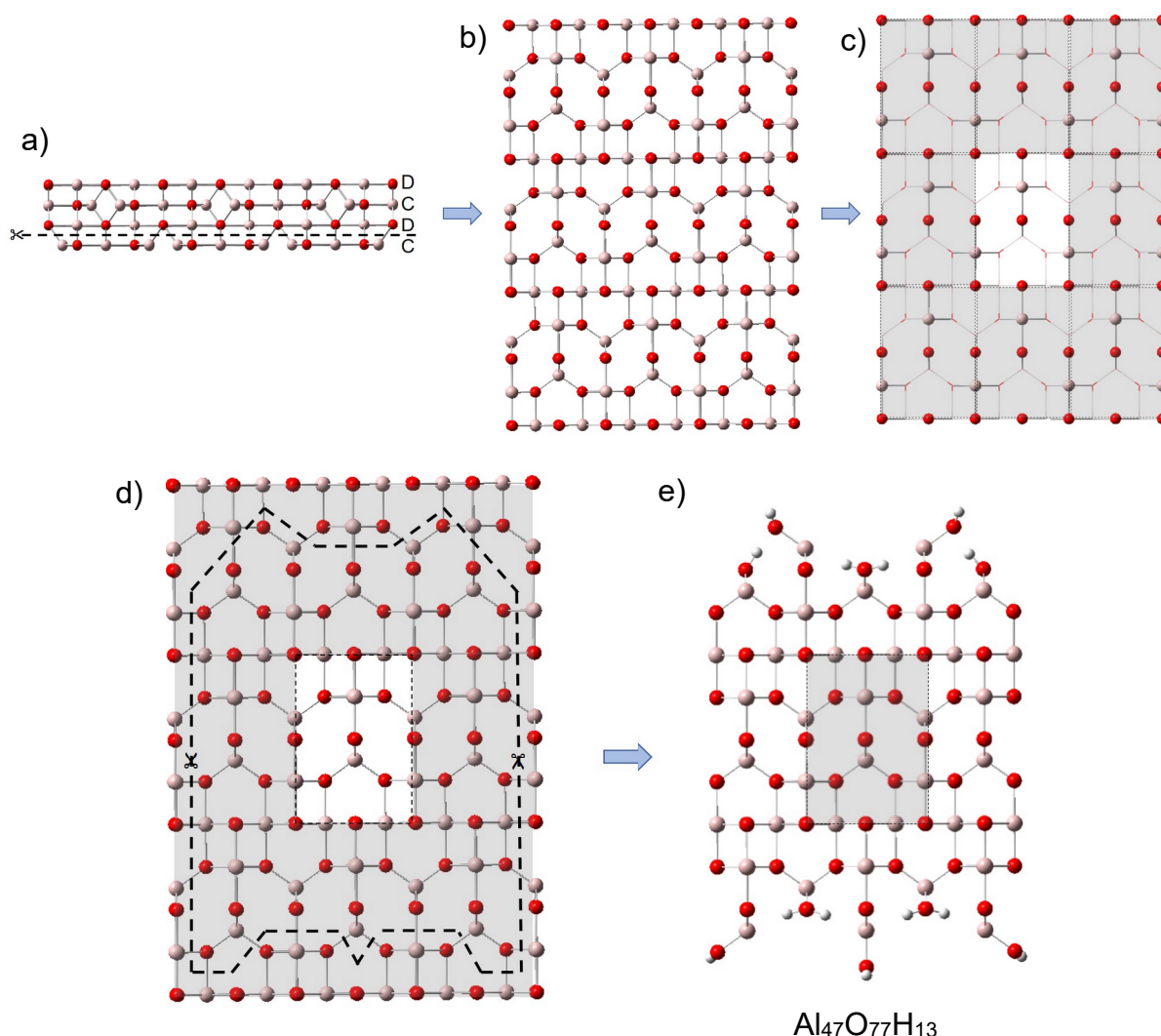
Figura 15 – Faces expostas no modelo inicial ($\text{Al}_{126}\text{O}_{170}$) proposto para a γ -alumina



Fonte: O autor, 2021.

Esta estrutura inicial passou por um primeiro corte, no qual a última camada (110C) foi removida (Figura 16 – a). Desta forma, apenas cátions alumínio com arranjo octaédrico (Al_o) são expostos nas faces superior e inferior do modelo ((110D), direção z). Posteriormente, um segundo corte foi feito na estrutura, nas direções x e y, com o objetivo de reduzir o custo computacional envolvido na realização dos cálculos e alcançar a estequiometria da γ -alumina. Esta etapa foi realizada baseando-se nos sítios disponíveis na superfície (110D) da estrutura. O retângulo central mostrado na Figura 16 – c ilustra a unidade mínima onde estão contidas todas as possibilidades de sítios de adsorção na superfície (110D) da γ -alumina. Esta unidade está distribuída igualmente em todas as direções em torno do retângulo central. O centro foi escolhido como ponto de partida para a aproximação dos átomos de paládio para diminuir ao máximo o efeito de borda. Desta forma, o corte feito na estrutura manteve esta unidade mínima de representação no centro do modelo e também priorizou a melhor coordenação possível para os átomos localizados nas bordas, o que resultou no modelo $\text{Al}_{47}\text{O}_{77}\text{H}_{13}$ (Figura 16 – d e e). Todos os cátions alumínio se mantiveram tri (número de coordenação – NC = 3), tetra (NC = 4) ou hexacoordenados (NC = 6) e, os ânions oxigênio, di (NC = 2), tri ou tetracoordenados. A adição de hidroxilas nas bordas foi necessária para tornar a estrutura neutra.

Figura 16 – Etapas de construção do modelo de γ -alumina $\text{Al}_{47}\text{O}_{77}\text{H}_{13}$ (e): Remoção de uma camada (110C), na direção z, do modelo inicial proposto $\text{Al}_{126}\text{O}_{170}$ (a), verificação da distribuição das unidades mínimas de representação dos sítios disponíveis na superfície (110D) da γ -alumina (b, c) e corte, nas direções x e y (d)



Legenda: A representação dos átomos em (c) para a 2ª e 3ª camadas foi modificada a fim de facilitar a visualização da 1ª camada.

Fonte: O autor, 2021.

A partir da definição deste modelo de γ -alumina, iniciou-se o estudo da adsorção sequencial de átomos de paládio sobre a superfície (110D), de modo a simular o crescimento átomo a átomo de uma partícula metálica sobre um suporte. Primeiramente, um átomo de paládio foi aproximado, a uma distância inicial de 3,000 Å da superfície, e otimizado (mantendo os átomos da γ -alumina fixos) sobre todas as possibilidades de sítios contidos na área delimitada pelo retângulo central, mostrada na Figura 16. Esta aproximação foi feita nos modos de adsorção *atop* (A),

bridge (B) e *hollow* (H). Uma nomenclatura para estes modos de adsorção foi adotada, de forma a facilitar a discussão ao longo do texto (Figura 31, p. 183).

Após a obtenção das estruturas $\text{Pd}_1/\text{Al}_{47}\text{O}_{77}\text{H}_{13}$, um segundo átomo de paládio foi aproximado dos sítios em torno primeiro, sendo mantido porém na região delimitada pelo retângulo central. Os dois átomos de paládio foram permitidos relaxar, resultando em um conjunto de estruturas $\text{Pd}_2/\text{Al}_{47}\text{O}_{77}\text{H}_{13}$. Este mesmo procedimento foi repetido até a adição do sétimo átomo de paládio.

Em cada etapa do crescimento da partícula Pd_n , algumas das estruturas mais estáveis para cada n foram escolhidas para que se aproximasse o enésimo paládio. O critério escolhido levou em consideração a energia relativa (E_{rel} , Equação 169, p. 131) à estrutura mais estável, sendo selecionadas aquelas que apresentam energia até $5,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos estável que a primeira. Esta metodologia foi adotada para que ao final fosse selecionado um possível caminho para a formação de $\text{Pd}_7/\text{Al}_{47}\text{O}_{77}\text{H}_{13}$.

Para a investigação do efeito da interação metal-suporte no crescimento do aglomerado Pd_n sobre a γ -alumina, algumas análises comparativas foram feitas com os sistemas suportados e aglomerados Pd_n isolados com a mesma geometria obtida sobre o suporte (*single points*) e também com as formas mais estáveis para cada n relatadas na literatura. As coordenadas destes arranjos Pd_n de mais baixa energia foram obtidas em Nava, Sierka e Ahlrichs (2003) e estas estruturas foram reotimizadas com a mesma metodologia (funcional e conjunto base) utilizada ao longo desta Parte II da Tese (ver p. 134).

3.8.2 Parâmetros energéticos

Os parâmetros energéticos descritos nesta Seção foram calculados como uma forma de avaliar e mensurar as interações envolvidas entre as unidades suporte, metal e molécula e também dentro da unidade metal nos sistemas propostos.

A interação dos aglomerados de paládio Pd_n com a superfície dos modelos de γ -alumina propostos e também a interação da molécula adsorvato (NO) com os

conjuntos Pd₄ suportados e isolados foram mensuradas por meio do cálculo da *energia de adsorção* (E_{ad} , Equação 168), conforme mostrado na Seção 3.4 (p. 108):

$$E_{ad} = E_{AB} - E_A - E_B, \quad (168)$$

onde, E_{AB} refere-se à energia absoluta do complexo formado e, E_A e E_B , às respectivas espécies isoladas. Para a adsorção de Pd_n em γ -alumina, E_{AB} refere-se aos conjuntos Pd_n/ γ -alumina e, E_A e E_B , às espécies isoladas γ -alumina e Pd_n. Para a adsorção de NO sobre Pd₄ isolado e sobre os conjuntos Pd₄/ γ -alumina, E_{AB} refere-se às unidades NO/Pd₄ ou NO/Pd₄/ γ -alumina e, E_A e E_B , às espécies NO, Pd₄ ou Pd₄/ γ -alumina..

Para verificar a estabilidade dos conjuntos Pd_n/Al₄₇O₇₇H₁₃ (apresentados na Seção 4.2 – Parte II) foi realizado o cálculo da *energia relativa* (E_{rel}) à estrutura de mais baixa energia dentro do grupo de estruturas pertencentes a cada n, de acordo com a Equação 169:

$$E_{rel} = E_{abs(I)} - E_{abs(N)}, \quad (169)$$

onde $E_{abs(I)}$ é a energia absoluta do conjunto Pd_n/Al₄₇O₇₇H₁₃ de maior estabilidade para um dado número n de átomos de paládio e $E_{abs(N)}$ é a energia absoluta para quaisquer estruturas menos estáveis (N) que a primeira dentro de um mesmo grupo n.

Como uma forma de quantificar o grau de modificação estrutural no arranjo Pd₄ planar de partida, quando o mesmo é otimizado isoladamente e na presença dos modelos de γ -alumina foi calculada a *energia de reorganização* (E_{reorg}), conforme mostra a Equação 170 descrita a seguir:

$$E_{reorg} = E_{Pd_4(oti)} - E_{Pd_4(planar)}. \quad (170)$$

Esta energia é calculada pela subtração da energia absoluta de Pd₄ na conformação obtida pela otimização do mesmo isoladamente ou na presença da γ -alumina ($E_{Pd_4(oti)}$) pela energia absoluta na forma planar ($E_{Pd_4(planar)}$).

Para mensurar a intensidade da interação entre os átomos de paládio nos aglomerados Pd_n obtidos na presença da γ -alumina, porém quando isolados, foi calculada a *energia de coesão* ($E_{coe(iso)}$), que é a energia necessária para manter estes átomos ligados entre si dentro do aglomerado (Equação 171).

$$E_{\text{coe(iso)}} = E_{\text{Pd}_n} - nE_{\text{Pd}_1} \quad (171)$$

$E_{\text{coe(iso)}}$ é obtida pela subtração da energia absoluta do aglomerado Pd_n isolado (E_{Pd_n}) pela energia absoluta de um átomo de paládio (E_{Pd_1}) multiplicado pelo número de átomos contidos nos aglomerado Pd_n . Para estimar a energia de coesão em Pd_n na presença do suporte ($E_{\text{coe(sup)}}$), foi utilizada a Equação 172, proposta por Valero, Raybaud e Sautet (2007).

$$E_{\text{coe(sup)}} = E_{\text{Pd}_n/\gamma\text{-alumina}} - \sum E_{\text{Pd}_1/\gamma\text{-alumina}} + (n-1)E_{\gamma\text{-alumina}} \quad (172)$$

Nesta equação, a energia absoluta do complexo $\text{Pd}_n/\gamma\text{-alumina}$ ($E_{\text{Pd}_n/\gamma\text{-alumina}}$) é subtraída do somatório das energias absolutas dos conjuntos $\text{Pd}_1/\gamma\text{-alumina}$ ($E_{\text{Pd}_1/\gamma\text{-alumina}}$), para cada paládio componente no seu respectivo sítio de ancoramento (cálculos *single point*). O termo final representa o total da energia absoluta em excesso da γ -alumina presente na equação ($(n-1)E_{\gamma\text{-alumina}}$).

De forma similar, a chamada *energia de nucleação*, que é a energia absorvida ou liberada pela aproximação de um enésimo átomo de paládio nos aglomerados Pd_{n-1} suportados ($E_{\text{nuc(sup)}}$) e isolados ($E_{\text{nuc(iso)}}$), na mesma geometria obtida na presença da γ -alumina, e, foi calculada pelas Equações 173 (SHI; SHOLL, 2012) e 174 (LIU et al., 2014b), respectivamente:

$$E_{\text{nuc(sup)}} = E_{\text{Pd}_n/\text{alumina}} + E_{\text{alumina}} - E_{\text{Pd}_{n-1}/\text{alumina}} - E_{\text{Pd}_1/\text{alumina}}, \quad (173)$$

$$E_{\text{nuc(iso)}} = E_{\text{Pd}_n} - E_{\text{Pd}_{n-1}} - E_{\text{Pd}_1}. \quad (174)$$

A existência de interações metal–suporte nos sistemas $\text{Pd}_4/\gamma\text{-alumina}$ propostos pode exercer influência no processo de adsorção da molécula NO. Como uma tentativa de avaliar este efeito, denominado *efeito total da interação metal–suporte* (ΔE_{total}), foi calculada a variação entre as energias de adsorção de NO sobre os arranjos obtidos na presença da γ -alumina, porém na ausência do suporte, e sobre os conjuntos $\text{Pd}_4/\gamma\text{-alumina}$. Este efeito total podem ainda ser dividido em duas contribuições: *eletrônica* (ΔE_{elet}), proveniente de transferências eletrônicas promovidas na interface metal/suporte, e *geométrica* (ΔE_{geom}), resultante da mudança na geometria de NO quando a mesma é otimizada sobre Pd_4 na presença e na

ausência da γ -alumina. Estes efeitos, bem como as equações envolvidas, são descritos com mais detalhes na Seção 4.1.4.1, p. 164.

É importante ressaltar que o cálculo de todas energias apresentadas acima fornece valores superestimados devido ao erro de superposição de base (BSSE), descrito na Seção 3.4. Para a correção deste erro fez-se uso do método *counterpoise* (BOYS; BERNARDI, 1970).

Para quantificar a interação entre os orbitais responsáveis pelas transferências eletrônicas, calculou-se a *energia de estabilização* (E^2) envolvida nas deslocalizações eletrônicas entre os orbitais naturais de ligação (NBO's) doadores e aceptores, por meio da Equação 167 (Seção 3.7, p. 118) (CHANDRASEKARAN; KUMAR, 2015; REED; CURTISS; WEINHOLD, 1988). A contribuição da deleção das interações entre alguns pares de átomos nas interfaces metal-suporte e metal-metal para a estabilidade dos sistemas Pd₄, Pd_n/ γ -alumina e NO/Pd₄/ γ -alumina (*energia de deleção*, CARPENTER; WEINHOLD, 1988; GLENDENING et al., 1990) também foi calculada, utilizando-se o oitavo tipo de deleção, também descrito na Seção 3.7.

A análise de decomposição da energia (EDA) da interação de paládio sobre as faces (110D) e (110C) dos modelos de γ -alumina propostos foi realizada pelo método LMOEDA (SU; LI, 2009). Devido ao custo computacional envolvido, optou-se pela escolha dos conjuntos Pd_{1(sp)}/ γ -alumina para a realização dos cálculos. Por esta abordagem a energia é dividida nas contribuições eletrostática, polarização, troca, repulsão e dispersão, como visto na Seção 3.5, p. 109.

Alguns parâmetros energéticos como energias de ligação nos complexos Pd₄/ γ -alumina e energias de adsorção e coesão médias nos sistemas Pd_n/ γ -alumina foram também calculados, sendo a descrição realizada no ponto do texto onde as mesmas aparecem (Seções 4.1.2 e 4.1.3, p. 147 e 157, respectivamente) para facilitar a discussão dos resultados.

3.8.3 Parâmetros eletrônicos

A análise da natureza eletrônica das interações que ocorrem nas interfaces de adsorção dos complexos simulados foi realizada por meio do método dos Orbitais

Naturais de Ligação (NBO) (FOSTER; WEINHOLD, 1980; REED; WEINHOLD, 1983, 1985; REED; WEINSTOCK; WEINHOLD, 1985). Com o uso deste método, foi possível obter o modelo de hibridização dos orbitais naturais de ligação envolvidos diretamente nas principais transferências eletrônicas nas interfaces de adsorção. Adicionalmente, a ocupação eletrônica sobre estes orbitais e a distribuição das cargas NBO (REED; WEINSTOCK; WEINHOLD, 1985) sobre os átomos presentes nos complexos otimizados foram calculados para todas as estruturas. Outros modelos para o cálculo da distribuição das cargas atômicas sobre os aglomerados propostos também foram utilizados, sendo estes o de Mulliken (MULLIKEN, 1955), Hirshfeld (HIRSHFELD, 1977) e Merz–Singh–Kollman (MSK) (BESLER; MERZ; KOLLMAN, 1990; SINGH; KOLLMAN, 1984).

O método mecânico-quântico Teoria do Funcional de Densidade (DFT) foi empregado na realização dos cálculos de otimização de geometria e *single point* para todas as estruturas propostas. Para os cálculos referentes à Parte I do trabalho utilizou-se o funcional híbrido B3LYP (BECKE, 1993b; LEE; YANG; PARR, 1988; STEPHENS et al., 1994), mantendo assim a conformidade com os resultados publicados em Prates et al. (2017). Na Parte II, dado o maior tamanho do sistema e maior dificuldade de convergência, outros funcionais além do B3LYP foram testados, tais como BHandHLYP (BECKE, 1993b; FRISCH et al., 2009; LEE; YANG; PARR, 1988), M06 e M062X (ZHAO; TRUHLAR, 2008) e ainda funcionais com correção de longo alcance, CAM-B3LYP (YANAI; TEW; HANDY, 2004), ω B97X-D (CHAI; HEAD-GORDON, 2008b) e LC- ω PBE (VYDROV; SCUSERIA, 2006). Dentre estes, optou-se pelo LC- ω PBE por apresentar melhor convergência, menor contaminação de spin, por incluir a correção de longo alcance e pelo funcional PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996) ser bastante empregado na literatura, para a descrição de sistemas periódicos.

Os aglomerados de γ -alumina $\text{Al}_{13}\text{O}_{23}\text{H}_7$ e $\text{Al}_{14}\text{O}_{24}\text{H}_6$ foram descritos pelo conjunto base 6-31G(d) (DITCHFIELD; HEHRE; POPL, 1971; FRANCL et al., 1982; GORDON et al., 1982; HARIHARAN; POPL, 1973; HEHRE; DITCHFIELD; POPL, 1972). Como uma forma de reduzir o custo computacional, os átomos pertencentes à terceira camada do modelo $\text{Al}_{47}\text{O}_{77}\text{H}_{13}$ foram descritos com o conjunto base 3-21G (BINKLEY; POPL; HEHRE, 1980; GORDON et al., 1982) e os átomos da primeira e segunda camadas, pelo conjunto base 6-31G(d). Os átomos de paládio foram

descritos pelo ECP LANL2DZ (HAY; WADT, 1985a, 1985b), que compreende um conjunto base DZ de valência, e a molécula NO pelo conjunto base 6-311+G(d) (CLARK et al., 1983; KRISHNAN et al., 1980).

Para os cálculos de decomposição de energia pelo método LMOEDA, o qual requer uma grande quantidade de memória, foi necessária uma redução do número de funções de base para a descrição dos íons da γ -alumina, removendo-se a função de polarização *d* (conjunto base 6-31G, DITCHFIELD; HEHRE; POPLE, 1971; FRANCL et al., 1982; GORDON et al., 1982; HEHRE; DITCHFIELD; POPLE, 1972).

Para as espécies calculadas, vários estados de spin eletrônico foram testados, inclusive com teste da estabilidade da função de onda gerada. Desta forma, procurou-se descrever corretamente a densidade eletrônica e o estado de spin eletrônico para cada estrutura calculada. Nos cálculos para os sistemas $\text{Pd}_4/\text{Al}_{47}\text{O}_{77}\text{H}_{13}$ na Parte II do trabalho foi necessário fazer uma aproximação, devido ao custo computacional envolvido, considerando para o complexo o mesmo estado eletrônico de mais baixa energia dos aglomerados Pd_n isolados (*single point*), uma vez que a unidade alumina nestes sistemas é singleto.

Para o cálculo de todos os sistemas descritos foi utilizado o pacote computacional Gaussian 09 (FRISCH et al., 2009), recentemente adquirido pelo grupo de pesquisa. Os resultados reportados em Prates et al. (2017) referentes ao modelo $\text{Al}_{14}\text{O}_{24}\text{H}_6$ foram calculados no *software* Gaussian 03 (FRISCH et al., 2003). Para que estivessem em conformidade com os resultados para os demais complexos, todas as simulações feitas com a versão mais antiga do *software* foram recalculadas, não havendo discrepâncias com os resultados já publicados. A análise de decomposição de energia foi feita no *software* GAMESS (Versão R3, de 01/10/2010) (SCHMIDT et al., 1993), o qual implementa o método LMOEDA (SU; LI, 2009). Os cálculos NBO foram realizados com o *software* NBO 3.1 (GLENDENING et al., 2003), incluído no Gaussian 09. O pacote GaussView 3.07 foi utilizado para a visualização das estruturas e dos orbitais. A metodologia descrita foi conduzida no Laboratório de Química Computacional (LQC) do Departamento de Química Geral e Inorgânica (DQGI) do Instituto de Química da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (IQ/UERJ) e também no *cluster* de computadores Oscar do Instituto de Computação da Universidade Federal Fluminense (IC/UFF).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Parte I – Estudo comparativo da interação metal–suporte em aglomerados Pd₄/γ-alumina com a exposição das superfícies (110D) e (110C) do suporte

Nesta primeira parte do trabalho serão apresentados os resultados referentes ao modelo proposto para expor a superfície (110D) do suporte γ-alumina, Al₁₃O₂₃H₇. Toda a análise consiste na apresentação e discussão dos parâmetros estruturais, energéticos e eletrônicos para todos os sistemas calculados. Posteriormente, estas observações serão comparadas com os resultados obtidos para o modelo que expõe a superfície (110C), Al₁₄O₂₄H₆, os quais estão, em parte, publicados em Prates et al. (2017). As figuras, gráficos e tabelas apresentadas ao longo das próximas seções contêm também os dados referentes ao sistema (110C), os quais serão utilizados para auxiliar a discussão no tópico de comparação (Seção 4.1.5, p. 169).

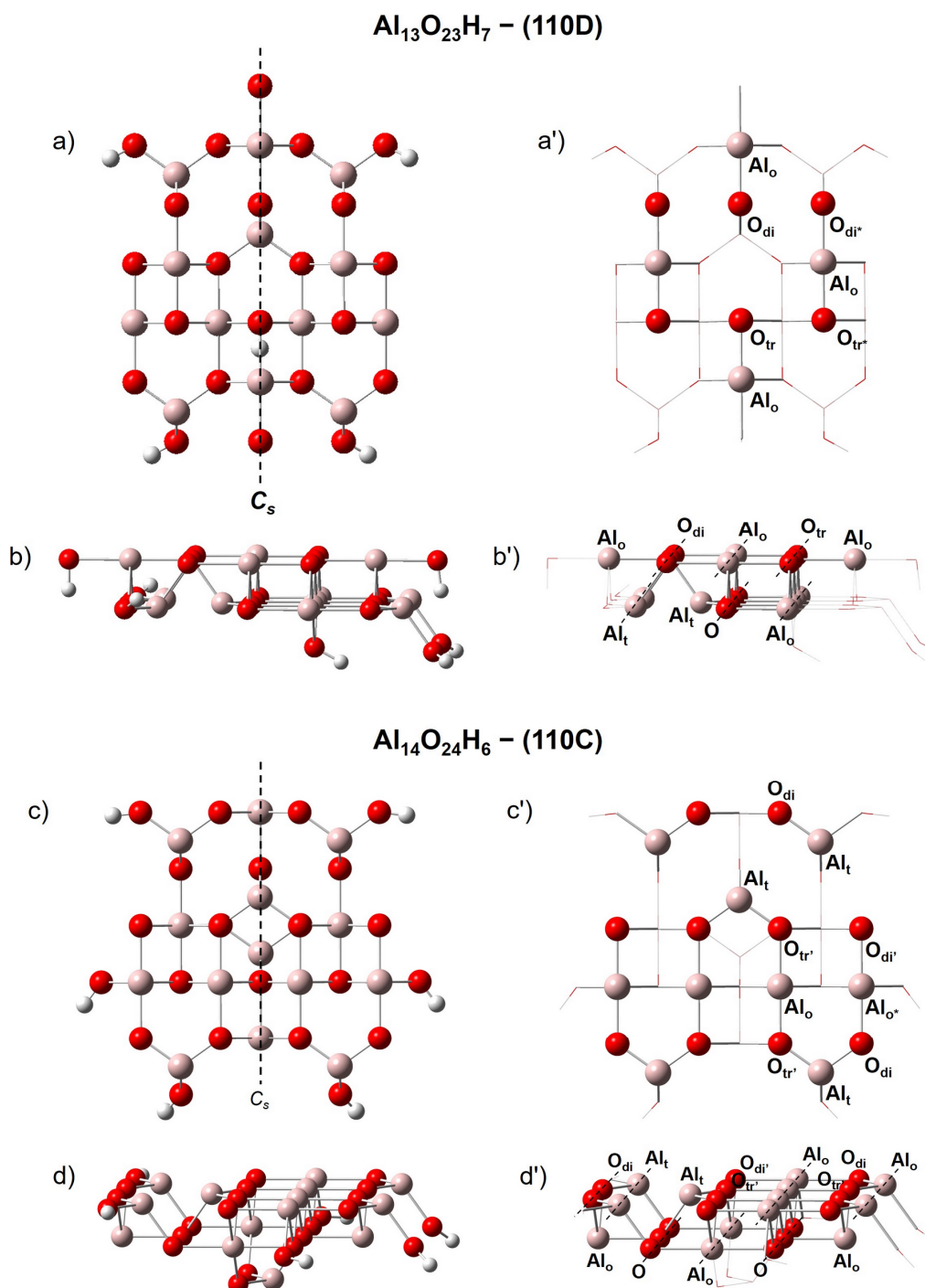
4.1.1 Modelo de γ-alumina Al₁₃O₂₃H₇ (110D)

Para a representação da superfície (110D) da γ-alumina de arranjo do tipo espinélio, um modelo neutro de estequiometria Al₁₃O₂₃H₇, contendo seis ânions oxigênio e quatro cátions alumínio na face exposta (Figura 17 – a'), foi construído a partir de dados experimentais de DRX (Tabela 1, p. 124, MARESCA et al., 2003; WYCKOFF, 1968).

Conforme descrito previamente na Seção 1.4.1 (p. 45), a superfície (110D) apresenta cátions alumínio somente de arranjo octaédrico, os quais serão representados pelo termo Al_o, além dos ânions oxigênio de arranjo tetraédrico. Na face exposta de Al₁₃O₂₃H₇ todos os cátions alumínio estão tetracoordenados, enquanto os ânions oxigênio apresentam coordenações menores do que quatro. Para facilitar a identificação dos ânions oxigênio eles foram assinalados com os subscritos: *di*,

dicoordenado ligado a um cátion alumínio tetraédrico (Al_t) e um cátion Al_o (O_{di}), e tr , tricoordenado ligado a três cátions Al_o (O_{tr}), como mostram as Figuras 17 e 18.

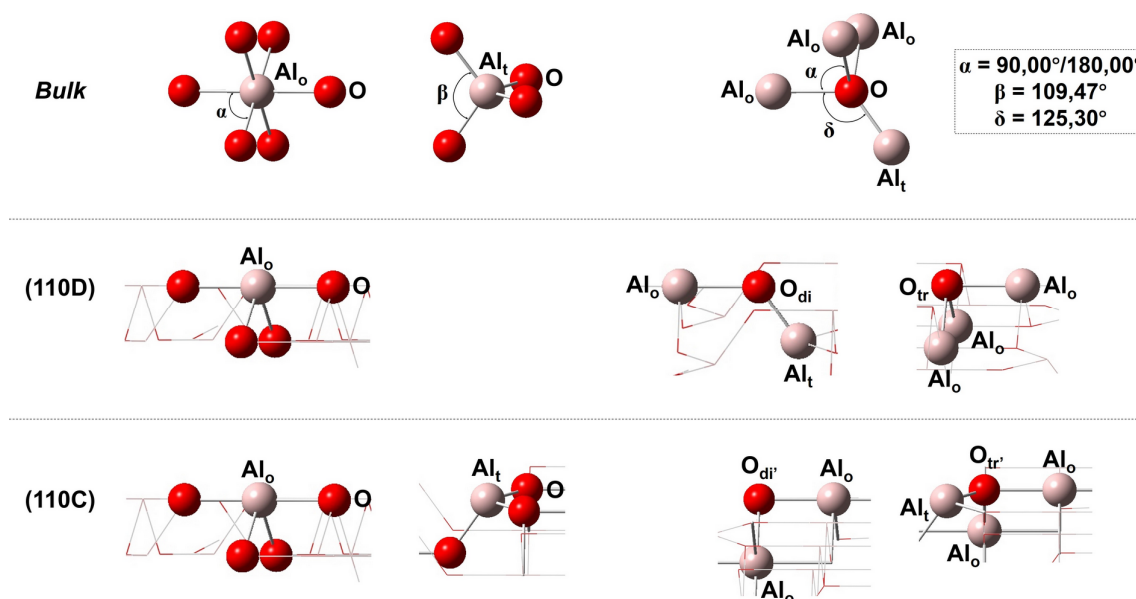
Figura 17 – Vistas superior (a, a', c, c') e lateral (b, b', d, d') dos modelos que expõem as superfícies (110D), $Al_{13}O_{23}H_7$ (a, a', b, b'), e (110C), $Al_{14}O_{24}H_6$ (c, c', d, d'), da γ -alumina e identificação dos íons presentes nestas respectivas superfícies (a'-d')



Legenda: Em (a'-d') a representação dos íons pertencentes às 2ª e 3ª camadas foi modificada e em (b, b', d, d') o tamanho dos íons foi reduzido para facilitar a visualização.

Fonte: O autor, 2021.

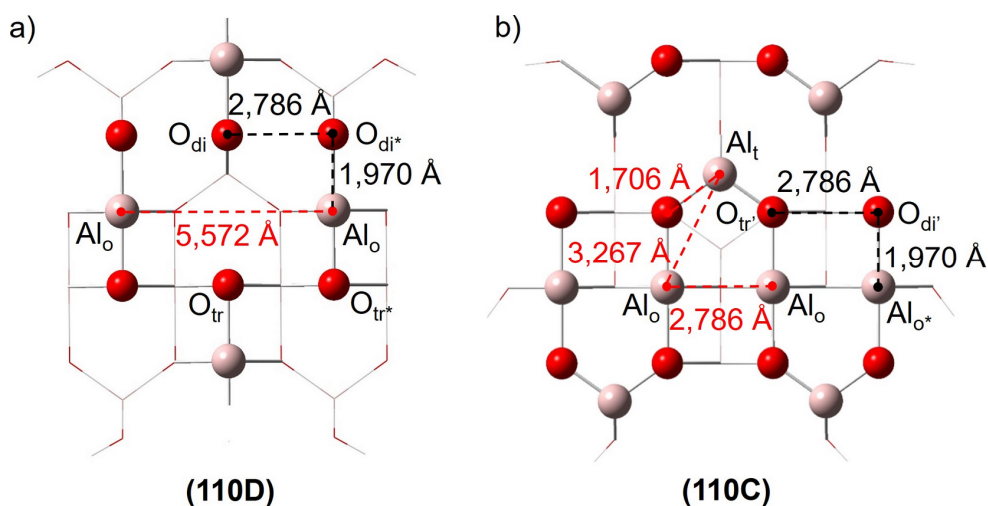
Figura 18 – Coordenação dos íons alumínio e oxigênio no *bulk* e nas superfícies (110D) e (110C) da γ -alumina



Fonte: O autor, 2021.

As menores distâncias de ligação envolvendo os átomos presentes na face (110D) são iguais a: $Al_o-Al_o = 5,572 \text{ \AA}$, $O_{di}-O_{di}$ e $O_{tr}-O_{tr} = 2,786 \text{ \AA}$, $O_{di}-O_{tr} = 3,940 \text{ \AA}$ e $Al_o-O = 1,970 \text{ \AA}$ (Figura 19 – a).

Figura 19 – Distâncias de ligação entre os íons expostos nas faces (110D) (a) e (110C) (b) dos modelos de γ -alumina propostos



Legenda: A representação dos íons pertencentes às 2ª e 3ª camadas foi modificada para facilitar a visualização.

Fonte: O autor, 2021.

Uma pesquisa sobre a ordem de estabilidade entre os diferentes estados de spin eletrônico foi realizada para este modelo. O estado singleto ($S=0$) foi obtido como o de mais baixa energia. A Tabela 2 apresenta as energias relativas aos demais estados calculados (triplete ($S=1$), quintupletto ($S=2$) e septeto ($S=3$)). Não houve contaminação de spin em nenhum dos estados calculados.

Tabela 2 – Energia relativa (E_{rel} , em kcal mol⁻¹) e contaminação de spin (S^2 e $S^2(A)$, A=aniquilado) calculados para o modelo de γ -alumina $Al_{13}O_{23}H_7$ em diferentes estados de spin eletrônico (ESE) com as metodologias B3LYP/6-31G(d)

ESE	S	S^2	$S^2(A)$	E_{rel}
Singleto	0	0,00	0,00	0,00
Triplete	1	2,02	2,00	2,94
Quintupletto	2	6,04	6,00	43,11
Septeto	3	12,04	12,00	102,11

Fonte: O autor, 2021.

Na análise de distribuição de cargas, realizada por diferentes métodos, verifica-se que os modelos que apresentam maior correspondência entre si são o NBO (REED; WEINSTOCK; WEINHOLD, 1985) e Hirshfeld (HIRSHFELD, 1977). Devido o método NBO ter sido empregado também para outras formas de avaliação neste trabalho, este também foi o escolhido para a discussão de carga. Todos os demais resultados com os outros modelos de cálculo de carga estão dispostos em tabelas no APÊNDICE A desta Tese.

Os ânions oxigênio (q_O) assumem carga negativa na faixa de $-1,068$ e a $-1,407$ e. Entretanto, para os ânions localizados na face (110D), valores razoavelmente próximos são observados (de $-1,192$ e a $-1,292$ e, Figura 24, p. 151). Já os cátions alumínio mantêm cargas positivas variando em uma faixa mais estreita, entre $+1,720$ e e $+1,994$ e. Os Al_o presentes na face assumem valores similares ($+1,913$ e e $+1,950$ e). Nos átomos de hidrogênio pertencentes às hidroxilas as cargas variam entre $+0,481$ e e $+0,530$ e (APÊNDICE A, Tabela 15, p. 233).

4.1.2 Adsorção de Pd₄ sobre a face (110D) da γ -alumina

Após a definição do modelo para expor a face (110D) da γ -alumina, um aglomerado contendo quatro átomos de paládio (Pd₄), em geometria planar e simetria D_{2h} , foi aproximado por dois modos, paralelo e perpendicular, da parte central da superfície exposta. As duas estruturas resultantes para o aglomerado Pd₄/(110D) diferem em 1,9 kcal mol⁻¹, sendo o modo paralelo o de mais baixa energia e, portanto, escolhido para representar esta estrutura. Quando a unidade (110D) é descrita com o pseudopotencial LANL2DZ, esta diferença é igual a 4,0 kcal mol⁻¹ (APÊNDICE A, Figura 43 – a, a'', p. 235). O estado de spin eletrônico preferencial para este aglomerado é o tripleto. A Tabela 3 apresenta as energias relativas aos demais estados. Não é observada contaminação de spin em nenhum dos estados eletrônicos calculados.

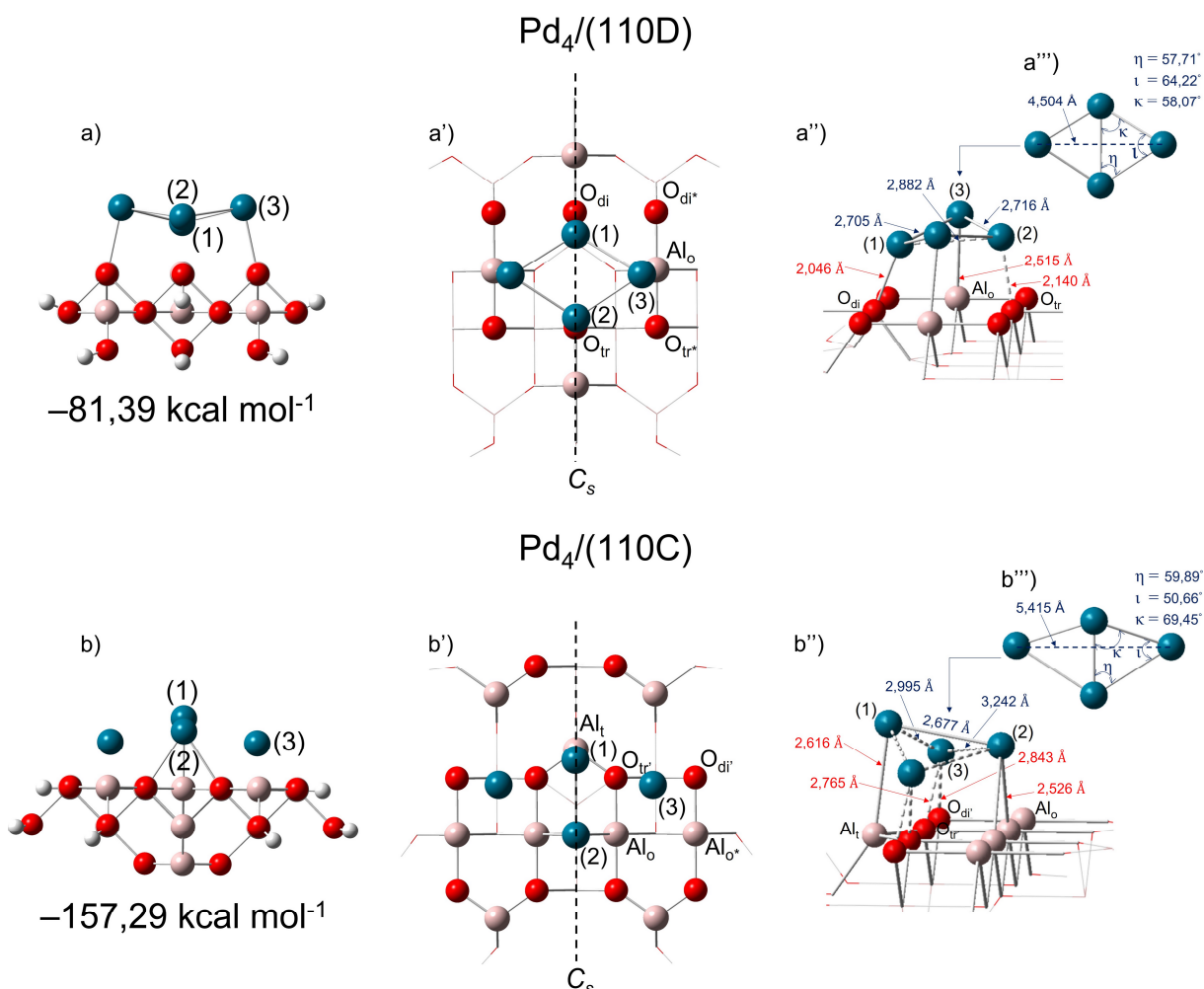
Tabela 3 – Energia relativa (E_{rel} , em kcal mol⁻¹) e contaminação de spin (S^2 e $S^2(A)$, A=aniquilado) calculados para o conjunto Pd₄/(110D) em diferentes estados de spin eletrônico (ESE) com a metodologia B3LYP/6-31G(d) (γ -alumina)/ LANL2DZ(Pd)

ESE	S	S^2	$S^2(A)$	E_{rel}
Singleto	0	0,00	0,00	5,99
Tripleto	1	2,03	2,00	0,00
Quintupeto	2	6,07	6,00	15,84
Septeto	3	12,05	12,00	38,50

Fonte: O autor, 2021.

A Figura 20 – a, a', a'' ilustra em maiores detalhes a estrutura mais estável para o conjunto Pd₄/(110D). Devido à simetria C_s imposta, somente os átomos localizados no lado direito do plano serão mencionados na apresentação e discussão dos resultados. Para facilitar a identificação ao longo do texto, os átomos de paládio foram enumerados de 1 a 3 e os átomos da γ -alumina envolvidos diretamente na adsorção de paládio foram identificados de acordo com a nomenclatura estabelecida na Figura 17.

Figura 20 – Vistas frontal (a, b), superior (a', b') e lateral (a'', b'') dos aglomerados Pd₄/(110D) (a, a', a'') e Pd₄/(110C) (b, b', b''), respectivas energias de adsorção de Pd₄ (a, b) e parâmetros geométricos Pd-íon e Pd-Pd (a'', a''', b'', b'''),



Legenda: Em (a'), (a''), (b') e (b'') a representação dos átomos da 2ª e 3ª camadas foi modificada e em (a'') e (b'') o tamanho dos átomos foi reduzido para facilitar a visualização.

Fonte: O autor, 2021.

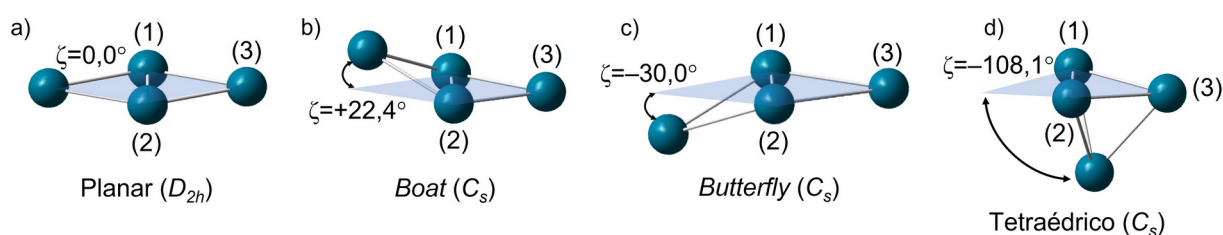
A magnitude da interação metal-suporte (MSI) pode ser mensurada pelo cálculo da energia de adsorção de Pd₄ sobre o modelo de γ -alumina. Sobre a face (110D), este valor é igual a $-81,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Equação 168, p. 131, Figura 20 – a).

A interação do aglomerado Pd₄ com a face (110D) promove uma distorção no arranjo entre os átomos de paládio, em relação à forma planar de partida (distância Pd-Pd no *bulk* = 2,751 Å, LIDE (1996)), como mostram as Figuras 20 e 21. Uma conformação muito semelhante foi obtida por Wang e colaboradores (2017), por meio de cálculos em nível DFT/PBC, na adsorção de Pt₄ sobre a face (100) de um modelo de γ -alumina não-espinélio. Este arranjo é denominado *boat* (no português, bote),

nomenclatura que foi adotada neste trabalho para se referir ao arranjo Pd₄ gerado sobre a face (110D) do modelo de γ -alumina proposto.

A análise dos parâmetros geométricos do arranjo *boat* mostra o encurtamento de quase todas as distâncias de ligação Pd–Pd em relação à distância de partida 2,751 Å, com exceção da ligação entre os átomos de paládio centrais, Pd(1)–Pd(2) (2,882 Å, Figura 20 – a’'). A maior variação na distância Pd–Pd envolve o átomos Pd(3) e seu simétrico Pd(3)[†] (0,261 Å, de 4,765 Å para 4,504 Å). Já os ângulos de ligação também sofrem pequenos desvios do ângulo de 60,0° no modelo planar (entre –2,3° e +4,2°). O ângulo diedro Pd(3)–Pd(1)–Pd(2)–Pd(3)[†] (ζ), que mede a distorção do aglomerado em relação ao plano (usando como referência o arranjo planar), sofre mudança mais significativa, alterando de 0,0° para +22,4° (Figura 21). Para a convenção adotada, o sinal positivo indica distorção (ou rotação) no sentido horário, ou seja, para fora do plano.

Figura 21 – Aglomerados Pd₄ com seus respectivos ângulos diedro ζ

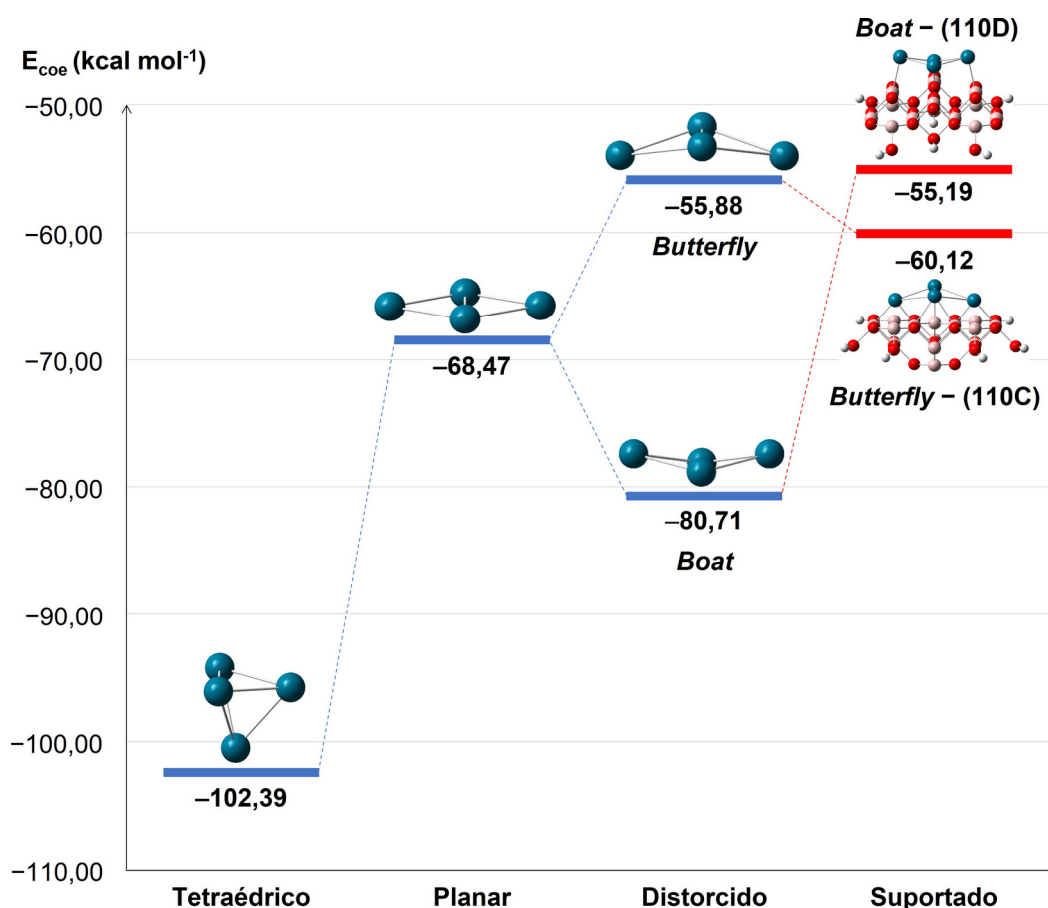


Fonte: O autor, 2021.

Como uma forma de mensurar a mudança provocada na geometria de Pd₄ pela interação com a face (110D) da γ -alumina, o aglomerado planar de partida também foi otimizado isoladamente, porém na mesma simetria (C_s) mantida na presença da γ -alumina. Este processo resulta em uma mudança drástica nos parâmetros geométricos. Pelo ângulo diedro assumido ($-108,1^\circ$, Figura 21) por esta forma Pd₄ resultante, pode-se verificar que, na ausência do suporte, o aglomerado de paládio converte para um arranjo tetraédrico, cujo diedro ζ na simetria de referência T_d é $-109,5^\circ$. Neste arranjo formado, observa-se um encurtamento nas distâncias Pd–Pd maior do que o ocorrido para Pd₄ adsorvido sobre a face (110D). Estes novos valores estão compreendidos entre 2,605 Å e 2,717 Å. Os ângulos de ligação variam numa faixa menor em relação ao ângulo inicial de 60,0° (entre $-1,4^\circ$ e $+2,8^\circ$) do que no arranjo *boat* (APÊNDICE A, Tabela 16, p. 236).

Para avaliar a influência das mudanças estruturais promovidas pela interação metal–suporte na estabilidade do aglomerado Pd₄, a *energia de reorganização* (E_{reorg} , Equação 170, p. 131) foi calculada. Os resultados mostram que a forma distorcida *boat*, gerada sobre a face (110D) da γ -alumina, é 12,4 kcal mol⁻¹ mais estável do que a conformação planar de partida. Quando o arranjo planar é otimizado isoladamente, a mudança na geometria de Pd₄ é bem mais significativa, levando à uma forma tetraédrica, que é 34,6 kcal mol⁻¹ mais estável.

Gráfico 4 – Energia de coesão (E_{coe} , em kcal mol⁻¹) dos aglomerados Pd₄ planar, tetraédrico, *boat* e *butterfly* (os dois últimos isolados e suportados)



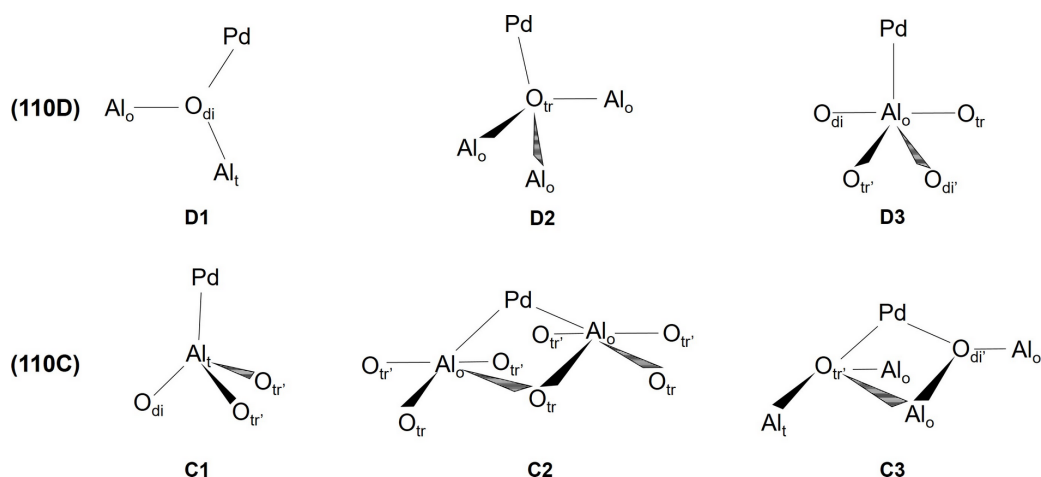
Fonte: O autor, 2021.

Outro parâmetro importante neste tipo de avaliação é a quantificação da magnitude da interação entre os átomos de paládio (interação metal–metal, MMI). Uma das formas de estimar a MMI é por meio do cálculo da *energia de coesão*. De acordo com os valores obtidos para as formas isoladas ($E_{\text{coe(iso)}}$, Equação 171, p. 132, Gráfico 4), a interação metal–suporte fornece uma geometria (*boat*) 12,2 kcal mol⁻¹

mais coesa do que o arranjo de partida planar ($-80,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ contra $-68,5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Quando a forma planar é relaxada na ausência do suporte, este aumento é quase três vezes maior ($33,9 \text{ kcal mol}^{-1}$, $E_{\text{coe(iso)}} = -102,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, forma tetraédrica).

É importante ressaltar que este resultado avalia a alteração nas interações Pd–Pd promovida pela mudança de geometria em Pd_4 devido à interação com a γ -alumina, porém não computando qualquer efeito eletrônico presente na interface metal–suporte (EMSI). O cálculo da energia de coesão de Pd_n na presença do suporte ($E_{\text{coe(sup)}}$), porém, é um tanto mais complexo pois envolve a interação entre os quatro átomos de paládio na presença de um quinto corpo (o suporte), o qual interfere no processo devido à MSI ocorrer simultaneamente à MMI. Para estimar $E_{\text{coe(sup)}}$ foi utilizada a Equação 172 (p. 132), descrita no trabalho de Valero, Raybaud e Sautet (2007). O resultado mostra que as perturbações eletrônicas promovidas pela MSI diminuem em $25,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ a energia de coesão entre os átomos de paládio, passando a ter um valor de $-55,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Gráfico 4).

Figura 22 – Nomenclatura adotada para os sítios onde cada átomo de paládio ancora sobre as faces (110D) e (110C) dos modelos de γ -alumina com a adsorção de Pd_4



Legenda: O íon diretamente ligado ao paládio pertence à superfície da γ -alumina e, os demais, à segunda camada da estrutura do suporte.

Fonte: O autor, 2021.

Neste ponto faz-se necessária uma avaliação mais detalhada da interação de cada átomo de paládio em Pd_4 com os respectivos sítios da γ -alumina nos quais os mesmos ficam adsorvidos. Para auxiliar na apresentação dos resultados e no

desenvolvimento da discussão, uma nomenclatura foi adotada para a identificação de cada sítio Pd/ γ -alumina. Os mesmos foram nomeados de acordo com a face de adsorção do suporte (índices D para (110D) e C para (110C)), junto à numeração do átomo de paládio envolvido, conforme mostra a Figura 22.

Tabela 4 – Distâncias de ligação (em Å) e ângulos de ligação (em °) nos sistemas Pd_{1(sp)}/ γ -alumina e Pd_{1(oti)}/ γ -alumina[†]

Sítio	(110D)			(110C)		
	D1	D2	D3	C1	C2	C3
Pd–Al ^(‡)	3,578 ^(o)	3,108 ^(o)	2,515 ^(o)	3,950 ^(o)	2,526 ^(o)	2,765 ^(o)
	3,300 ^(t)	3,300 ^(t)	3,108 ^(o)	2,616 ^(t)	3,108 ^(o)	2,843 ^(o*)
	2,528 ^{(o)†}	2,439 ^{(o)†}	D1 [†]	C2 [†]	2,493 ^{(o)†}	2,720 ^{(o)†}
	3,328 ^{(t)†}	3,300 ^{(t)†}			2,493 ^(o)	2,438 ^{(o*)†}
Pd–O ^(‡)	2,046 ^(di)	2,140 ^(tr)	3,965 ^(di)	3,019 ^(tr)	3,204 ^(tr)	2,154 ^(tr)
	3,457 ^(di*)	2,140 ^(tr)	3,307 ^(di*)	3,080 ^(tr)	3,080 ^(tr)	2,254 ^(di)
	2,222 ^{(di)†}	2,147 ^{(tr)†}	D1 [†]	C2 [†]	2,955 ^{(tr)†}	2,566 ^{(tr)†}
	2,269 ^{(di*)†}	2,147 ^(tr)			2,955 ^(tr)	2,267 ^{(di)†}
Ângulo (θ)	+21,82	–8,00	+12,83	+7,10	+0,02	+7,94
	+17,10 [†]	+17,63 [†]	D1 [†]	C2 [†]	+9,61 [†]	+24,58 [†]
Pd–face	1,899	2,119	2,452	2,596	2,107	1,693
	1,683 [†]	2,044 [†]	D1 [†]	C2 [†]	2,003 [†]	1,769 [†]

Legenda: ^(‡) = Cátion alumínio ou ânion oxigênio pertencente ao sítio.

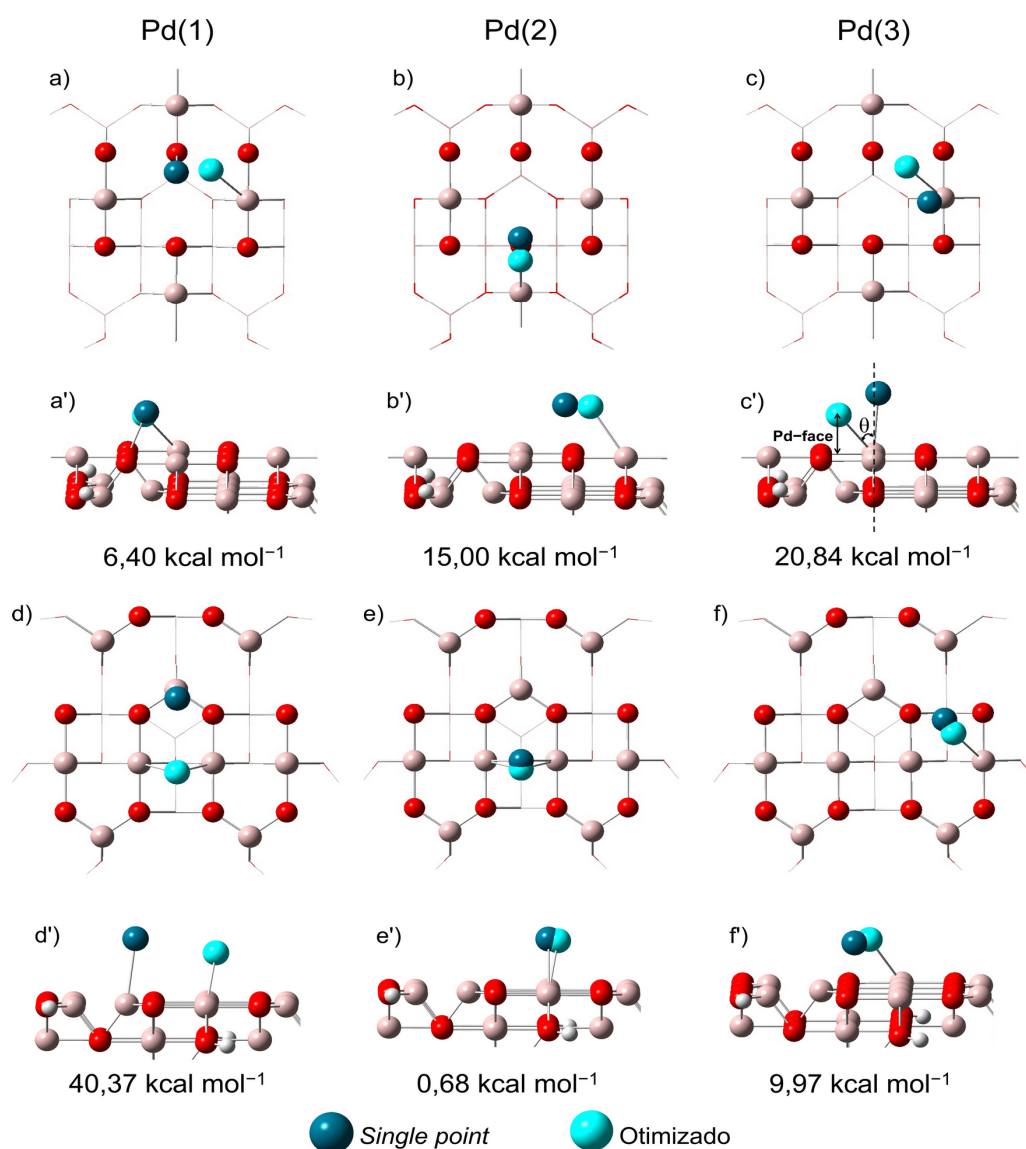
As representações do ângulo θ e da distância Pd–íon são mostradas na Figura 23 – c'.

Fonte: O autor, 2021.

Os resultados obtidos para as distâncias de ligação Pd–O e Pd–Al estão em boa conformidade com os valores experimentais, 2,020 Å (referente ao óxido PdO) e 2,460–2,670 Å (referente à liga metálica PdAl) (ETTENBERG; KOMAREK; MILLER, 1971; KEATING et al., 2013; VALERO; RAYBAUD; SAUTET, 2006). Considerando as coordenadas de cada átomo de paládio individualmente no complexo Pd₄/(110D), é possível verificar que todos eles adsorvem em modo *ontop* (um centro) nos diferentes sítios na superfície do aglomerado de γ -alumina (Figuras 23 e 20 – a'). O átomo Pd(1) ancora sobre um ânion oxigênio do tipo O_{di} (sítio D1), mantendo uma distância de

2,046 Å, como mostra a Tabela 4. Entretanto, há um desvio de $21,8^\circ$ (θ) da posição deste paládio em relação à reta normal na superfície da γ -alumina que contém O_{di} , fazendo com que a distância Pd- γ -alumina seja menor do que esta, assumindo um valor de 1,899 Å (Figura 23 – c'). Esta aproximação de Pd(1) à superfície do suporte acarreta numa proximidade deste paládio também ao Al_t situado na camada de baixo (110C), sendo a distância Pd- Al_t igual a 3,300 Å, a mais curta observada neste sistema.

Figura 23 – Modificação nos sítios de adsorção um átomo de paládio, quando otimizado isoladamente, sobre as faces (110D) e (110C) da γ -alumina e respectivas energias relativas (em kcal mol⁻¹) entre os sistemas Pd_{1(sp)}/ γ -alumina e Pd_{1(oti)}/ γ -alumina



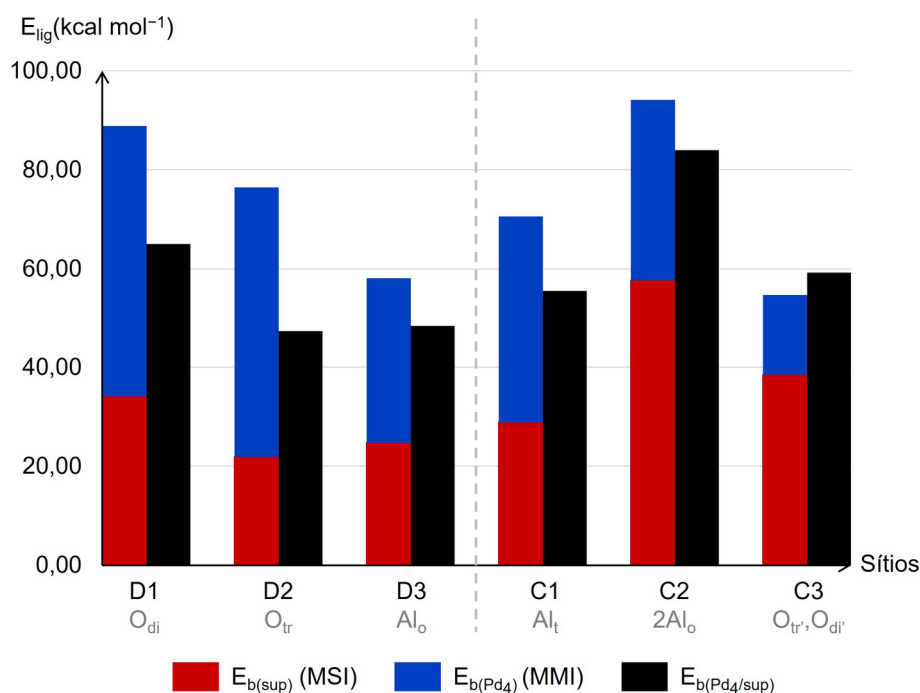
Legenda: Em (a)–(f), a representação dos átomos da 2ª e 3ª camadas foi modificada e, em (a')–(f'), a 3ª camada foi cortada para facilitar a visualização.

Fonte: O autor, 2021.

O átomo Pd(2) adsorve sobre um ânion oxigênio do tipo O_{tr} (sítio D2) com uma distância de ligação de 2,140 Å. Neste sítio, o desvio em relação à normal é de apenas 8,0° e, conseqüentemente, a distância de Pd(2) à superfície da γ -alumina é praticamente a mesma da ligação Pd(2)– O_{tr} (2,119 Å). Já Pd(3) (e seu simétrico, o quarto átomo de paládio Pd(3)[†]) adsorve sobre um Al_o (sítio D3) com distância de 2,515 Å. Este átomo desvia em 12,8° em relação à reta normal de aproximação ao Al_o , resultando numa distância à superfície de 2,452 Å, o que faz com que Pd(3) seja o átomo mais afastado da face (110D).

Para mensurar a intensidade com a qual cada átomo de paládio se liga no conjunto Pd₄/(110D), a *energia de ligação* ($E_{lig}(Pd_4/sup)$) foi calculada, de acordo com a Equação 175. O átomo Pd(1) é o mais fortemente ligado, com uma energia de –65,0 kcal mol^{–1}. Já Pd(2) e Pd(3) envolvem energias próximas e bem menores que o anterior, iguais a –47,5 kcal mol^{–1} e –48,5 kcal mol^{–1}, respectivamente (Gráfico 5 e Tabela 17, APÊNDICE A, p. 236).

Gráfico 5 – Energia de ligação de cada átomo de paládio (em kcal mol^{–1}) nos complexos Pd₄/γ-alumina ($E_{lig}(Pd_4/sup)$) e nas respectivas unidades isoladas Pd₄ ($E_{lig}(Pd_4)$) e γ-alumina ($E_{lig}(sup)$)



Fonte: O autor, 2021.

$$E_{lig}(Pd_4/sup) = E_{Pd_4/\gamma\text{-alumina}} - E_{Pd_3/\gamma\text{-alumina}} - E_{Pd_i} \quad (175)$$

$$E_{\text{lig}(\text{Pd}_4)} = E_{\text{Pd}_4} - E_{\text{Pd}_3} - E_{\text{Pd}_1} \quad (176)$$

$$E_{\text{lig}(\text{sup})} = E_{\text{Pd}_1/\gamma\text{-alumina}} - E_{\gamma\text{-alumina}} - E_{\text{Pd}_1} \quad (177)$$

Para estimar o quanto a interação com o suporte e com os demais átomos metálicos contribuem para a interação de cada átomo de paládio no conjunto $\text{Pd}_4/(110\text{D})$ foram calculadas também as energias de ligação nas unidades (110D) ($E_{\text{lig}(\text{sup})}$, Equação 176) e Pd_4 ($E_{\text{lig}(\text{Pd}_4)}$, Equação 177). Um átomo de paládio interage mais fortemente sobre um ânion O_{di} (D1), com uma energia de $-34,1 \text{ kcal mol}^{-1}$. O segundo sítio que envolve maior energia de ligação é sobre um cátion Al_o (D3), com valor igual a $-24,7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Já o sítio onde a interação é mais fraca é sobre um ânion O_{tr} (D2), com energia de $-21,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Gráfico 5 e Tabela 17). A interação com os demais átomos de paládio é mais intensa para Pd(1) e Pd(2), envolvendo valores de $-54,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-54,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente. Para Pd(3) (e seu simétrico) a energia de ligação é igual a $-33,4 \text{ kcal mol}^{-1}$. Estes valores de energia estão de acordo com o número de coordenação destes átomos de paládio nos aglomerado *boat*, três para Pd(1) e Pd(2) e dois para Pd(3) (Figura 21, p. 142).

Os resultados acima sugerem que a MMI apresenta uma contribuição maior que a MSI para a interação de cada um dos átomos de paládio dentro de $\text{Pd}_4/(110\text{D})$, visto que em todos os sítios os valores de $E_{\text{lig}(\text{Pd}_4)}$ são superiores aos de $E_{\text{lig}(\text{sup})}$. Analisando ainda estas contribuições, é possível verificar como o efeito sinérgico MSI/MMI atua na energia de ligação destes átomos de paládio. O Gráfico 5 mostra que $E_{\text{lig}(\text{Pd}_4/\text{sup})}$ apresenta um valor menor que a soma de $E_{\text{lig}(\text{sup})}$ e $E_{\text{lig}(\text{Pd}_4)}$ em todos os sítios, sugerindo que os efeitos MSI/MMI em conjunto enfraquecem a energia de ligação de paládio no complexo $\text{Pd}_4/(110\text{D})$. Este abaixamento da energia é superior nos sítios que envolvem oxigênio, sendo igual a $-28,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ para D2 e $-23,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ para D1, e no sítio que contém Al_o (D3) a variação é de $-9,7 \text{ kcal mol}^{-1}$.

Com o objetivo de avaliar a estabilidade de cada um dos átomos de paládio sobre o sítio onde ancoram, estes foram otimizados isoladamente sobre a face (110D), partindo de suas posições originais resultantes da interação de Pd_4 com a γ -alumina (aglomerados $\text{Pd}_{1(\text{oti})}/(110\text{D})$). Os resultados das modificações estruturais são mostrados na Figura 23 e Tabela 4.

Após o processo de relaxação das coordenadas de partida de cada átomo de paládio na ausência dos demais, é observado um deslocamento para sítios que envolvem mais de um centro de ancoramento. Pd(1) desloca-se de um sítio *ontop* para um sítio *hollow* (três centros) mais próximo. Este novo sítio passa a envolver dois O_{di} e um Al_o, e as distâncias de ligação Pd(1)–íon tornam-se iguais a 2,222 Å, 2,269 Å e 2,528 Å, respectivamente. Com isso Pd(1) aproxima-se mais da superfície (110D) do aglomerado de γ -alumina (de 1,899 Å para 1,683 Å). A energia relativa entre este arranjo Pd₁/(110D) *single point* e otimizado é igual a 6,4 kcal mol⁻¹. Da mesma maneira, Pd(3), inicialmente depositado sobre um Al_o (sítio D3), quando relaxado migra para o mesmo sítio *hollow*, conforme é possível observar na Figura 23 – a, c. Neste caso, a migração envolve uma energia relativa maior entre as estruturas, de 20,8 kcal mol⁻¹. Em D2, Pd(2) sai de um modo *ontop* sobre um O_{tr} e se aproxima do Al_o vizinho, indo para a forma *bridge*, com uma energia relativa igual a 15,0 kcal mol⁻¹. Estes resultados indicam que o ancoramento sobre apenas um centro na face (110D) da γ -alumina não é estável para um átomo de paládio, sendo estes sítios formados apenas na presença dos quatro átomos.

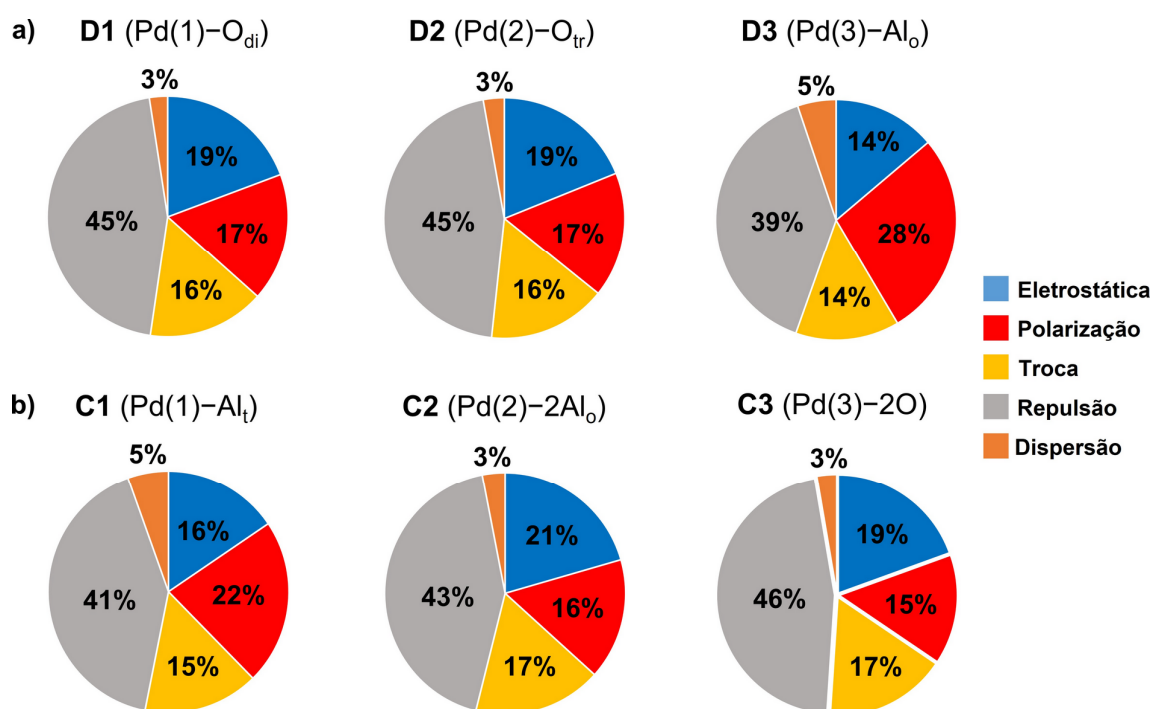
A Análise de Decomposição de Energia (EDA) foi realizada para caracterizar a contribuição das forças envolvidas na energia de interação de cada paládio individualmente sobre os sítios expostos nas superfícies (110) da γ -alumina, pelos sistemas Pd_{1(sp)}/(110D). Nesta etapa, o método LMOEDA (Análise de Decomposição de Energia por Orbital Molecular Localizado, SU; LI, 2009), o qual fragmenta a energia de interação em cinco componentes: eletrostática, polarização (contribuição covalente), repulsão, troca e dispersão (Seção 3.5, p. 109), foi empregado.

Nos sítios de adsorção que envolvem ligação Pd–O, D1 e D2, pode-se observar um mesmo perfil de distribuição das componentes, o que indica que a coordenação do ânion oxigênio não é um fator que influencia no caráter da interação neste sistema. Dentre as componentes estabilizantes (negativas), a eletrostática é a maior, correspondendo a 19% do total (Gráfico 6 – a, b). O termo de polarização apresenta magnitude próxima ao eletrostático, sendo igual a 17%. A contribuição de troca representa 16% e a de dispersão é menor de todas, com 3%.

Na ligação Pd–Al_o, a componente polarização é a principal contribuição estabilizante, sendo o dobro do termo eletrostático (28% contra 14%, Gráfico 6 – c). A contribuição de troca apresenta o mesmo percentual que a eletrostática, enquanto

o efeito de dispersão se mantém o menor de todos, 5%. A contribuição desestabilizante (positiva) de repulsão é a maior de todas, representando 45% (Pd–O) e 39% (Pd–Al_o). As energias totais de interação e suas componentes calculadas pelo método EDA são mostradas no Gráfico 12 (APÊNDICE A, p. 237).

Gráfico 6 – Análise de decomposição da energia (EDA) de adsorção (em percentual) nos conjuntos Pd_{1(sp)}/γ-alumina, calculada com a metodologia B3LYP/6-31G(γ-alumina)/LANL2DZ(Pd): (110D) (a) e (110C) (b)



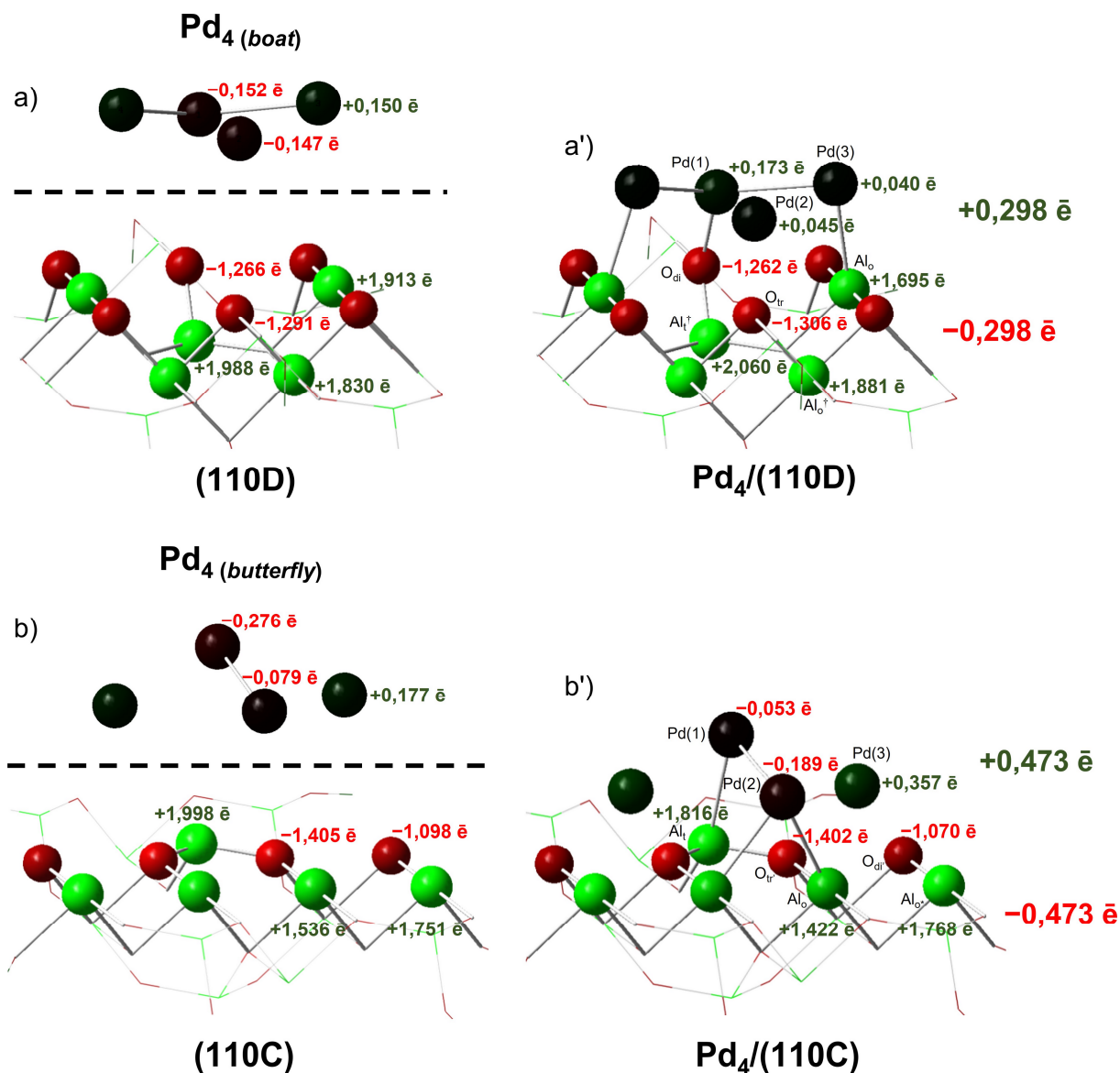
Fonte: O autor, 2021.

A literatura aponta que a interação metal–suporte pode envolver transferências eletrônicas (EMSI, Seção 1.1.1, p. 31, CAMPBELL, 2012). Para avaliar a natureza e a magnitude deste processo algumas análises foram realizadas, empregando-se a metodologia NBO.

A análise de distribuição de carga NBO mostra que, após a adsorção de Pd₄, o aglomerado de γ-alumina assume uma carga total negativa igual a –0,298 e (Figura 24 – a'). Avaliando os sítios diretamente envolvidos no ancoramento dos átomos de paládio, observa-se uma variação maior na carga dos cátions alumínio do que dos ânions oxigênio. O Al_o (sítio D3) recebe 0,218 e elétrons, o que atenua a sua carga positiva (+1,913 e contra +1,695 e). Para os ânions oxigênio esta alteração na carga é muito mais suave, de apenas +0,004 e (–1,266 e contra –1,262 e) e –0,015 e

($-1,291 \text{ e}$ contra $-1,306 \text{ e}$) para O_{di} (D1) e O_{tr} (D2), respectivamente (Figura 24 – a, a').

Figura 24 – Carga NBO (em e) sobre os átomos de paládio e íons alumínio e oxigênio pertencentes aos sítios de adsorção nas suas respectivas unidades Pd_4 e γ -alumina isoladas (a, b) e nos conjuntos Pd_4/γ -alumina (a', b')



Legenda: A representação dos átomos da 2ª e 3ª camadas foi modificada para facilitar a visualização.
Fonte: O autor, 2021.

Na segunda e terceira camadas do suporte são observadas variações pouco expressivas nos valores de carga (Apêndice A, Tabelas 15 e 18, p. 233 e 238). Entretanto, destaque pode ser dado aos cátions alumínio Al_i^+ e Al_o^+ , diretamente

ligados aos íons O_{di} e O_{tr} , os quais perdem densidade eletrônica (0,071 $\bar{e}$ e 0,051 $\bar{e}$, respectivamente) quando Pd_4 adsorve (Figura 24– a, a'). Este comportamento é provavelmente decorrente de um efeito de compensação entre os íons causado pela aproximação de Pd_4 . Tal efeito é relatado por Wang e colaboradores (2014) e também por Guo e Zhang (2018), conforme descrito na Seção 1.1.1, p. 31, estes últimos em um estudo teórico abordando óxidos não-redutíveis como a γ -alumina. Eles relatam que a propagação dos efeitos promovidos pela interação metal–suporte limita-se à área próxima de contato entre estas unidades para óxidos metálicos não-redutíveis com a γ - Al_2O_3 , devido à baixa condutividade eletrônica e mobilidade iônica destes tipos de óxidos.

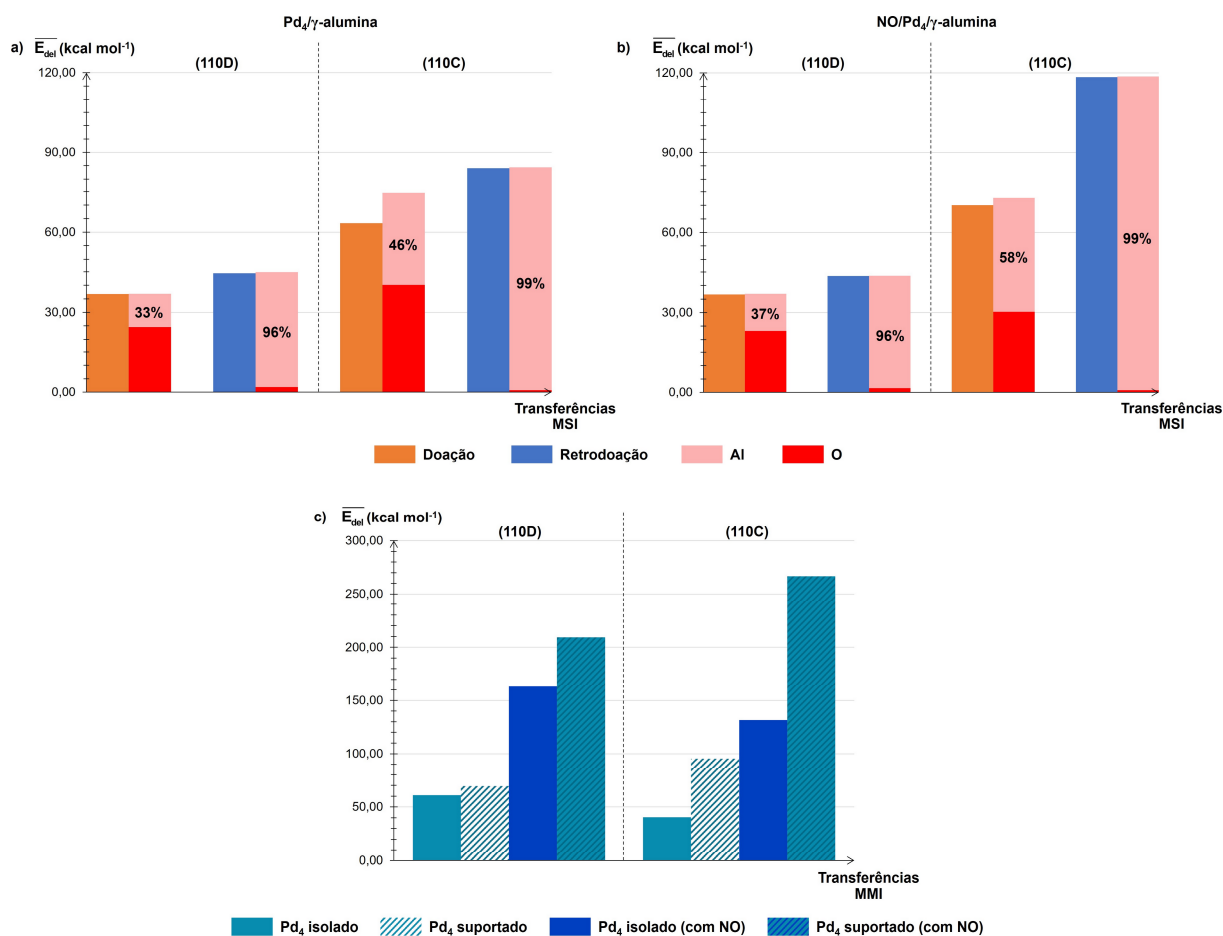
A carga total assumida pela unidade Pd_4 adsorvida (+0,298 $\bar{e}$) não é igualmente distribuída pelos átomos de paládio. A carga mais positiva é verificada no átomo $Pd(1)$ (+0,173 $\bar{e}$) ao ancorar sobre O_{di} . Os outros átomos de paládio ($Pd(2)$ e $Pd(3)$) assumem carga muito próxima a zero (+0,045 $\bar{e}$ e +0,040 $\bar{e}$) ao adsorverem sobre O_{tr} e Al_o , respectivamente. Quando esta distribuição de carga é comparada com o arranjo Pd_4 *boat* isolado, é verificado que $Pd(1)$ e $Pd(2)$ perdem densidade eletrônica ($\Delta q = +0,325 \bar{e}$ e +0,191 $\bar{e}$, respectivamente), e $Pd(3)$ ganha ($\Delta q = -0,110 \bar{e}$) devido à interação com o suporte (Figura 24 – a, a'). Os valores de carga sobre o aglomerado Pd_4 *boat* isolado em todos os modelos de cálculo encontram-se na Tabela 19 (APÊNDICE A, p. 239).

Neste ponto é importante considerar, porém, que a existência de interações entre os átomos de paládio (MMI) concomitantes à MSI podem mascarar e/ou alterar o efeito em cada sítio. Por este motivo, a análise NBO também foi realizada nos sistemas $Pd_{1(sp)}/(110D)$ (Figura 23, p. 146), removendo, portanto, a influência da MMI. Na ausência dos demais átomos metálicos, cada átomo de paládio tem sua carga positiva aumentada. $Pd(1)$ mantém o valor mais alto (+0,315 $\bar{e}$), seguido por $Pd(3)$ (+0,148 $\bar{e}$) e por $Pd(2)$ (+0,140 $\bar{e}$). A distribuição de carga completa sobre os sistemas $Pd_{1(sp)}/(110D)$, por todos os modelos de cálculo escolhidos neste trabalho, é mostrada na Tabela 20 (APÊNDICE A, p. 240).

Estes resultados indicam que redistribuições de carga ocorrem dentro das unidades metal e suporte quando Pd_4 ancora sobre a superfície (110D). Os efeitos combinados MSI/MMI parecem induzir um fluxo eletrônico que produz carga positiva nos átomos de paládio ligados aos ânions oxigênio e um aumento na densidade

eletrônica daqueles ancorados nos cátions Al_o . Tal comportamento provavelmente se deve ao caráter eletrostático da interação $\text{Pd}-\text{O}$, apontado pelo cálculo LMOEDA (Gráfico 6 – a), que polariza a carga em direção aos íons de oxigênio, transformando esses átomos de paládio em centros ácidos. Além disso, o ancoramento sobre O_{di} é o que resulta na carga mais positiva sobre paládio, o que pode ser consequência da menor coordenação deste ânion oxigênio em comparação com o O_{tr} . Porém, a transferência de elétrons $\text{Pd} \rightarrow \text{Al}_\text{o}$ parece ser a maior responsável pela carga positiva em $\text{Pd}(3)$, uma vez que Al_o recebe densidade eletrônica após a adsorção de Pd_4 .

Gráfico 7 – Energia de deleção média ($\overline{E}_{\text{del}}$, em kcal mol^{-1}) por interação envolvida nos processos de doação e retrodoação metal–suporte nos aglomerados Pd_4/γ -alumina na ausência (a) e na presença (b) da molécula NO (quando adsorvida em modo *bridge*) e $\overline{E}_{\text{del}}$ média por átomo na interação metal–metal nos aglomerados Pd_4 isolados e suportados e na presença e na ausência de NO (c)

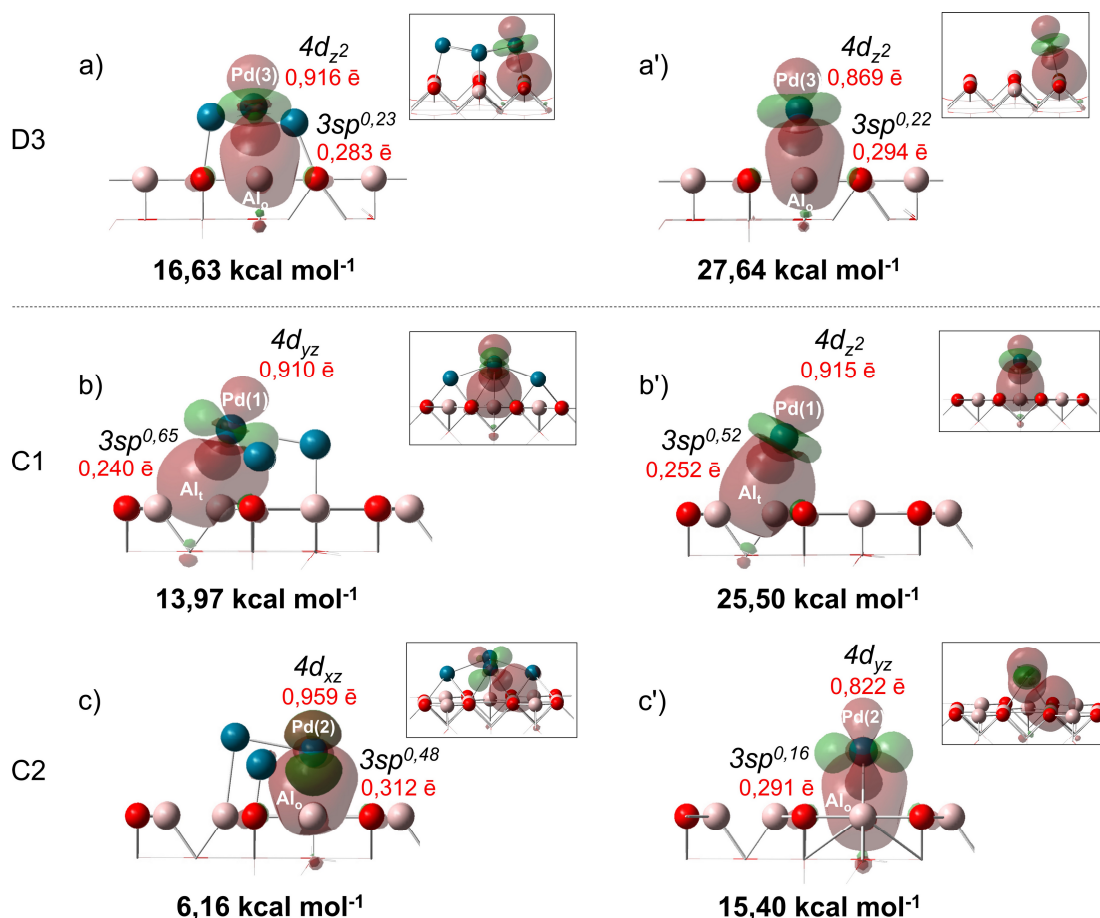


Fonte: O autor, 2021.

Uma estimativa da contribuição energética das principais transferências eletrônicas na interface de adsorção para a estabilidade do complexo $\text{Pd}_4/(110\text{D})$ foi realizada por meio do cálculo da *energia de deleção* (E_{del}), pelo método NBOdel (CARPENTER; WEINHOLD, 1988; GLENDENING et al., 1990). O valor de energia de deleção médio por interação ($\overline{E_{\text{del}}}$), obtido por meio do desligamento das deslocalizações eletrônicas que ocorrem nos sítios de adsorção dos átomos de paládio, mostra que a contribuição das mesmas é superior no sentido da retrodoação, $44,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, em comparação à doação, $36,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Gráfico 7 – a). Este resultado está de acordo com as cargas positiva e negativa mantidas pelas unidades Pd_4 e (110D) , respectivamente, sendo, portanto, mais um indicativo de que o sentido preferencial para a transferência eletrônica metal $\leftrightarrow$ suporte neste sistema é o de retrodoação $\text{Pd}_4 \rightarrow (110\text{D})$. Além disso, quando as contribuições das interações Pd-O e Pd-Al_o para estes processos são separadas, verifica-se que na doação o fluxo $\text{O} \rightarrow \text{Pd}$ tem maior peso (67%) do que $\text{Al}_\text{o} \rightarrow \text{Pd}$ ($24,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ contra $12,3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Já a retrodoação é quase que exclusivamente comandada pela interação $\text{Pd} \rightarrow \text{Al}_\text{o}$ (96%, $43,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ contra $1,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ de $\text{Pd} \rightarrow \text{O}$).

Quando o fluxo de elétrons entre os átomos de paládio é avaliado, como mais uma forma de mensurar a intensidade da MMI, a energia de deleção média por átomo aponta uma contribuição de $69,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Este valor é $8,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ maior que o verificado para o aglomerado Pd_4 *boat* isolado ($60,8 \text{ kcal mol}^{-1}$, Gráfico 7 – c). Embora seja observado este aumento na energia relacionada ao fluxo eletrônico entre os átomos de paládio, é razoável pensar que a componente eletrostática da interação entre eles diminua como consequência das alterações sobre as cargas nos átomos de paládio na presença do aglomerado de γ -alumina. Como já mostrado anteriormente, após adsorção de Pd_4 na superfície (110D) , todos os átomos de paládio assumem carga positiva. Na ausência do modelo de γ -alumina, este mesmo arranjo *boat* apresenta valores de carga de maior magnitude e com sinais opostos (Figura 24 – a, a'). Assim, as interações eletrostáticas Pd-Pd , que são em maioria atrativas, passam a ser repulsivas na presença do suporte. Esta mudança significativa na componente eletrostática deve ajudar a explicar a diminuição da energia de coesão ($E_{\text{coe(sup)}}$, Equação 172, p. 132) do aglomerado Pd_4 quando adsorvido na face (110D) .

Figura 25 – Vistas lateral e frontal dos NBO's envolvidos nas principais transferências eletrônicas de retrodoação nos conjuntos Pd₄/γ-alumina e Pd₁/γ-alumina, respectivamente: (110D) (a, a') e (110C) (b, c, b', c')



Legenda: A representação dos íons pertencentes à 2ª camada dos modelos foi modificada e a 3ª camada foi cortada para facilitar a visualização.

Fonte: O autor, 2021.

O processo de retrodoação, apontado como preferencial com base nas análises apresentadas anteriormente, foi então analisado por meio do cálculo da *energia de estabilização* (E^2 , Equação 167 e Gráfico 3, p. 121 e 120) envolvida nas sobreposições dos NBO's doadores e aceptores de elétrons nas unidades metal e suporte. Os resultados apontam como principal contribuição o fluxo eletrônico Pd(3)→Al_o, que ocorre via sobreposição entre os orbitais $4d_{z^2}$ (99%, 0,916 e) e $3sp^{0,23}$ (81% s, 18% p, 0,283 e), respectivamente, e envolve energia de 16,6 kcal mol⁻¹ (Figura 25 – a). Na ausência dos demais átomos de paládio, a intensidade de E^2 para esta interação aumenta em 11,0 kcal mol⁻¹ (para 27,6 kcal mol⁻¹), porém sem modificação na geometria dos orbitais envolvidos (Figura 25 – a'). Estes resultados vão ao encontro do aumento observado da densidade eletrônica nos cátions Al_o localizados na face

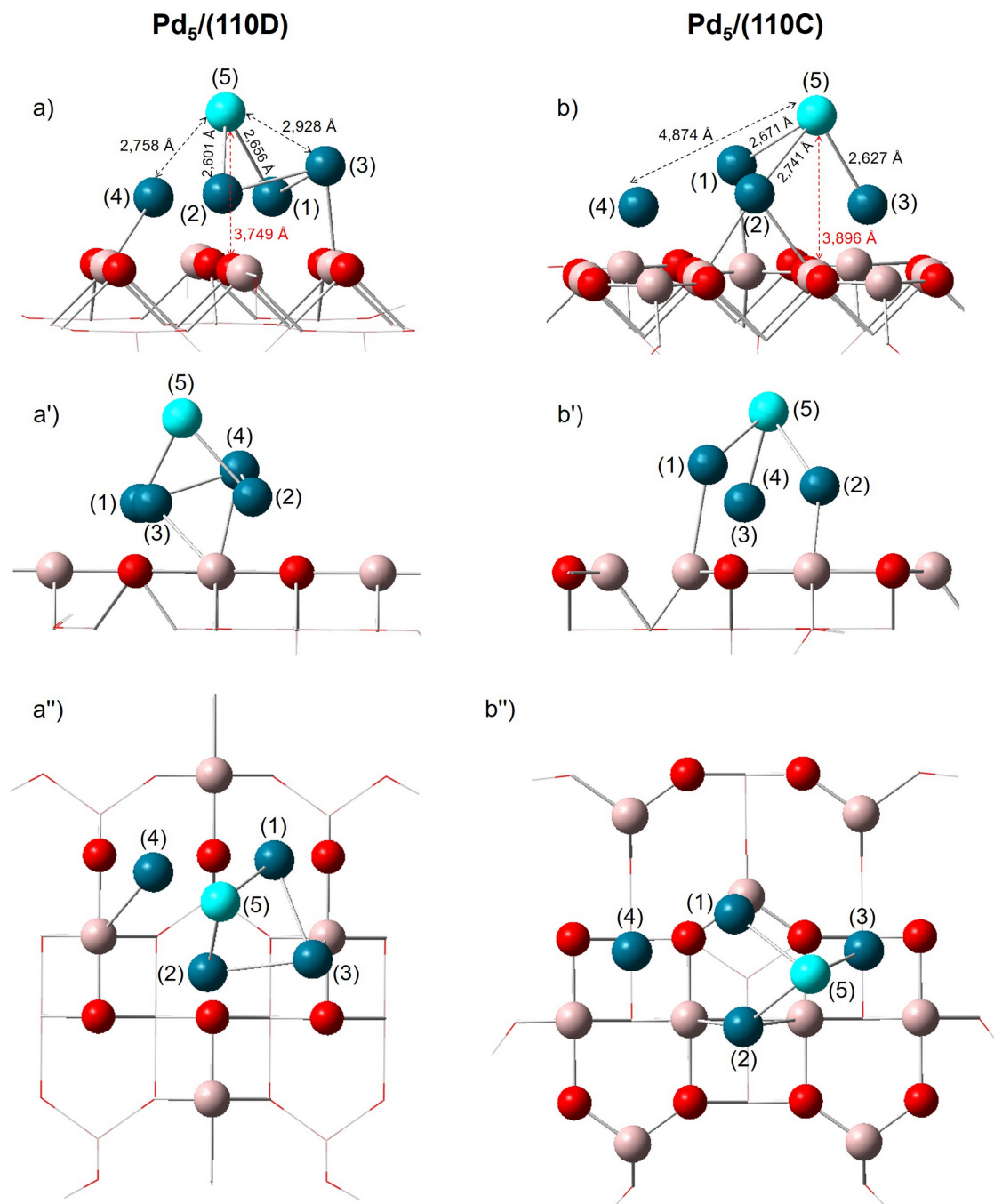
(110D), em ambos os complexos $\text{Pd}_4/(110\text{D})$ e $\text{Pd}_{1(\text{sp})}/(110\text{D})$, com o ancoramento de paládio (Figura 24 – a, a' e Tabela 20), e também do resultado de energia de deleção. Portanto, tal comportamento confere um caráter ácido de Lewis (LEWIS, 1923) a estes cátions Al_o , na interação majoritariamente covalente $\text{Pd}-\text{Al}_\text{o}$ (Gráfico 6 – a).

4.1.3 Adsorção de um átomo de paládio sobre $\text{Pd}_4/(110\text{D})$

Para investigar a afinidade de Pd_4 , sobre a face (110D), por um átomo de paládio, um quinto átomo foi aproximado sobre este aglomerado suportado e o conjunto Pd_5 teve suas coordenadas relaxadas sobre o suporte. Este tipo de avaliação foi realizada com o intuito de contribuir para o entendimento do começo do processo de sinterização neste sistema, um efeito inerente aos catalisadores heterogêneos e que atenua a atividade catalítica gradativamente por diminuir a área específica da partícula metálica (ZHOU et al., 2020). A estrutura mais estável para este modelo será identificada como $\text{Pd}_5/(110\text{D})$, como mostra a Figura 26 – a, a', a''.

Analisando os parâmetros geométricos, verifica-se que o átomo $\text{Pd}(5)$ ancora em modo *bridge* sobre os átomos centrais $\text{Pd}(1)$ e $\text{Pd}(2)$, com distâncias de 2,656 Å e 2,601 Å, respectivamente (Figura 26 – a). É interessante notar que estes átomos de paládio onde $\text{Pd}(5)$ ancora são os centros mais positivos no complexo $\text{Pd}_4/(110\text{D})$ (Figura 24 – a'). Em relação à face (110D), $\text{Pd}(5)$ se mantém a uma distância longa, de 3,749 Å. A aproximação deste quinto átomo provoca alongamento da maioria das distâncias $\text{Pd}-\text{Pd}$ envolvendo os átomos adsorvidos diretamente na γ -alumina, sendo a maior variação em $\text{Pd}(1)-\text{Pd}(2)$, justamente onde $\text{Pd}(5)$ ancora ($\Delta d_{\text{Pd}-\text{Pd}} = +0,309$ Å, Figura 20 – a'', p. 141, e APÊNDICE A, Tabela 21, p. 242). Além disso, $\text{Pd}(1)$ e $\text{Pd}(4)$ migram de sítios *ontop* para *bridge* e *hollow*, respectivamente. Estas coordenadas geométricas caracterizam um arranjo do tipo pirâmide de base quadrada para Pd_5 , conforme mostra a Figura 26 – a, a''.

Figura 26 – Vistas frontal, lateral e superior, respectivamente, dos aglomerados $\text{Pd}_5/(110\text{D})$ (a, a', a'') e $\text{Pd}_5/(110\text{C})$ (b, b', b'')



Legenda: A representação dos íons pertencentes às 2ª e 3ª camadas dos modelos de γ -alumina foi modificada e alguns íons foram cortados das figuras para facilitar a visualização.

Fonte: O autor, 2021.

A energia absorvida ou liberada pela aproximação do quinto átomo de paládio no complexo $\text{Pd}_4/(110\text{D})$, a energia de nucleação ($E_{\text{nuc(sup)}}$, Equação 173, p. 132, SHI; SHOLL, 2012), é igual a $-60,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabela 5). A contribuição estimada da γ -alumina nesta energia de nucleação, calculada pela Equação 177 ($E_{\text{lig(sup)}}$, p. 148),

é de apenas $-1,6 \text{ kcal mol}^{-1}$, indicando uma interação fraca de Pd(5) com o suporte, o que é justificado pela distância longa Pd(5)–(110D). Quando a nucleação é computada na ausência do suporte ($E_{\text{nuc(iso)}}$, Equação 174, LIU et al., 2014b), é observada uma atenuação na energia de $2,6 \text{ kcal mol}^{-1}$, indo para $-54,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Estes resultados sugerem, portanto, que o efeito sinérgico MSI/MMI favorece suavemente o crescimento deste aglomerado metálico sobre a face (110D) da γ -alumina.

Tabela 5 – Energia de nucleação de Pd(5) em Pd₄/ γ -alumina ($E_{\text{nuc(sup)}}$) e em Pd₄ ($E_{\text{nuc(iso)}}$) e energia de ligação de Pd(5) em γ -alumina ($E_{\text{lig(sup)}}$) (em kcal mol^{-1})

Face	(110D)	(110C)
$E_{\text{nuc(sup)}}$	-60,08	-36,35
$E_{\text{nuc(iso)}}$	-57,49	-51,73
$E_{\text{lig(sup)}}$	-1,61	-3,07

Fonte: O autor, 2021.

Após a formação do complexo Pd₅/(110D), a γ -alumina se mantém carregada negativamente, porém com um aumento na magnitude de carga, de $-0,298 \text{ e}$ para $-0,423 \text{ e}$. Entretanto, não é observada mudança expressiva na carga dos átomos de paládio, exceto em Pd(3) (ligado à Al_o), que sofre um aumento de $0,193 \text{ e}$ em sua carga positiva (de $+0,040 \text{ e}$ para $+0,233 \text{ e}$). Além disso, quando Pd₅ é avaliado na ausência do suporte, Pd(3) apresenta carga igual a $+0,092 \text{ e}$, indicando que o valor mais positivo assumido por este átomo em Pd₅/(110D) deve ser consequência da interação metal-suporte. Tais resultados reforçam o comportamento de ácido de Lewis do Al_o na face (110D). A distribuição completa de carga nos conjuntos Pd₅/(110D) e Pd₅ encontra-se na Tabela 22 (APÊNDICE A, p. 243).

4.1.4 Adsorção de NO sobre Pd₄/(110D)

Para avaliar o efeito das interações metal-suporte (MSI) na etapa catalítica de ancoramento de um adsorvato, uma molécula de óxido nítrico (NO) foi aproximada e

otimizada sobre os átomos de paládio no conjunto Pd₄/(110D) em diferentes modos (*atop*, *bridge*, *hollow*, *di-σ* e *π*, Figura 14, p. 126). Sobre o quarto átomo de paládio (Pd(3)[†]) não foi testada a adsorção de NO, devido à simetria C_s imposta ao aglomerado Pd₄/(110D), conforme descrito anteriormente. É importante salientar que nenhum modo de adsorção de NO envolvendo a γ -alumina diretamente foi testado. Para as estruturas NO/Pd₄/(110D) resultantes, o estado de spin eletrônico duplete foi obtido como o mais estável (APÊNDICE A, Tabela 23, p. 245). Para simplificar a descrição dos resultados e as discussões ao longo do texto, a mesma nomenclatura para os sítios de adsorção descrita na seção anterior (Figura 22, p. 144) também foi adotada para estes sistemas.

Os resultados de otimização de geometria apontam que a molécula NO adsorve apenas em modo *ontop* e *bridge* sobre Pd₄/(110D) (Figura 27 e Tabela 6). A aproximação de NO em modo linear (*atop*) converte para angular (*ontop*), como também reportado por Viñes e colaboradores (2008). Eles mostraram que este modo é energeticamente favorável e estabilizado pela interação entre o orbital molecular π^* do NO e o orbital atômico d_z^2 do paládio. No modo *ontop*, a molécula NO ancora mais fortemente em modo *bridge* envolvendo Pd(1) e Pd(2) (sítio D1D2), com uma energia de $-29,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Equação 168, p. 131). Entretanto, este modo é apenas $1,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ mais energético do que o segundo preferencial, *ontop* sobre Pd(2) (D2) ($-28,5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Ambos os valores apresentam boa proximidade com o dado experimental de calor de adsorção da molécula NO sobre paládio suportado em γ -alumina ($-114,0 \pm 6,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ou $-27,2 \pm 1,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, WANG; YEH; LIN, 2002).¹⁵ Os outros modos *ontop* formados envolvem Pd(1) (D1) e Pd(3) (D3) e apresentam energias de adsorção iguais a $-23,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-14,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente.

Avaliando os parâmetros geométricos, é possível verificar que ambas as distâncias de ligação Pd–N e N–O são mais curtas no modo *ontop* do que no *bridge* (Tabela 6). As distâncias Pd–N em D1D2 apresentam valores iguais a 2,030 Å (Pd(1)) e 2,084 Å (Pd(2)), contra 1,909 Å, 1,901 Å e 1,969 Å, relativos ao modo *ontop* nos sítios D1, D2 e D3, respectivamente. Já o comprimento da ligação N–O observado no modo *bridge* é mais longo, 1,197 Å, tanto em relação ao valor para NO isolado calculado (1,148 Å), como para o experimental (1,150 Å, ROY, HEGDE e MADRAS,

¹⁵ Resultado obtido por análise termogravimétrica acoplada à técnica de calorimetria exploratória diferencial (no inglês, *Thermogravimetric Analysis and Differential Scanning Calorimetry* – TGA-DSC), com adsorção de NO na faixa de temperatura entre 220 K e 300 K.

2009). No modo *ontop*, porém, este alongamento é bem menor: 1,163 Å (D1 e D2) e 1,161 Å (D3). O ângulo de ligação Pd–N–O apresenta-se na faixa de 133,2–138,3°, valores em bom acordo com resultados teóricos (entre 115° e 143°) encontrados na literatura para a adsorção da molécula NO em aglomerados Pd_n (n = 1–6) isolados (BEGUM et al., 2015; GRYBOS et al., 2009b) e suportados na zeólita mordenita (GRYBOS et al., 2009a).

Tabela 6 – Energia de adsorção da molécula NO (E_{ad} , kcal mol⁻¹) sobre os conjuntos Pd₄/γ-alumina nos respectivos sítios Pd–íon, parâmetros geométricos (distância de ligação, em Å, e ângulo de ligação, em °) destes sistemas e carga NBO (em $\bar{e}$) sobre as unidades γ-alumina, Pd₄ e NO e sobre os átomos de paládio ao qual NO ancora

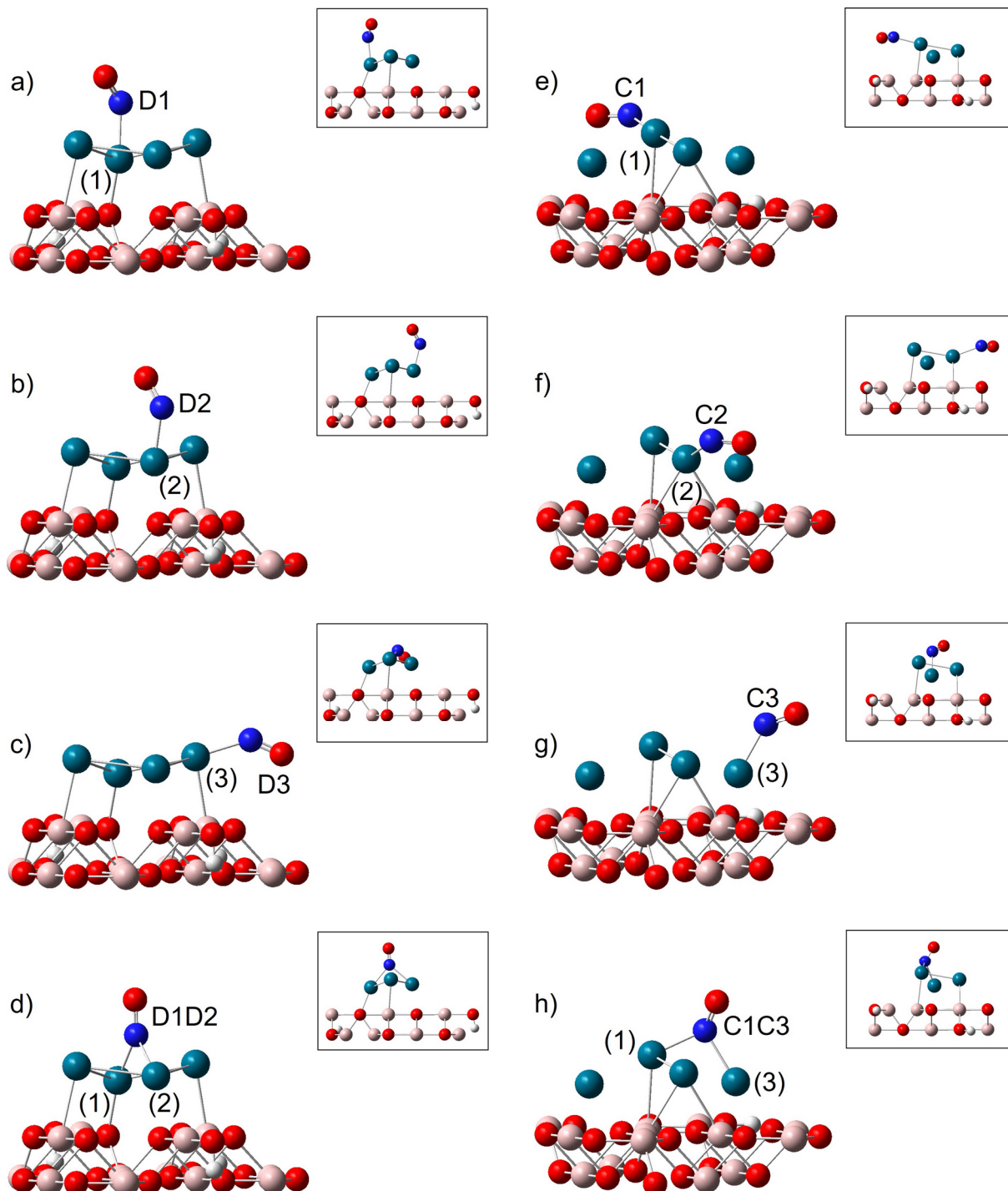
Face	(110D)				(110C)			
Modo	<i>Ontop</i>			<i>Bridge</i>	<i>Ontop</i>			<i>Bridge</i>
Sítio	D1	D2	D3	D1D2	C1	C2	C3	C1C3
Íons	O _{di}	O _{tr}	Al _o	O _{di} , O _{tr}	Al _t	2Al _o	O _{tr} , O _{di} (Al _o , Al _o ⁺)	Al _t , O _{tr} , O _{di} , (Al _o , Al _o ⁺)
E_{ad}	-23,09	-28,46	-14,74	-29,79	-17,91	-6,18	-25,20	-14,40
Pd—N	1,909	1,901	1,969	2,030 ⁽¹⁾ 2,084 ⁽²⁾	2,006	2,086	1,901	2,031 ⁽¹⁾ 2,031 ⁽³⁾
N—O	1,163	1,163	1,161	1,197	1,151	1,157	1,156	1,181
Pd—N—O	133,41	134,48	138,30	137,81 ⁽¹⁾ 133,20 ⁽²⁾	134,83	130,12	129,57	121,78 ⁽¹⁾ 119,41 ⁽³⁾
q _{Alumina}	-0,315	-0,262	-0,232	-0,239	-0,461	-0,395	-0,385	-0,409
q _{Pd₄}	+0,317	+0,283	+0,271	+0,609	+0,393	+0,376	+0,316	+0,513
q _{Pd}	+0,053	-0,077	-0,030	+0,238 ⁽¹⁾ +0,123 ⁽²⁾	-0,138	-0,289	+0,155	+0,075 ⁽¹⁾ +0,249 ⁽³⁾
q _{NO}	-0,002	-0,021	-0,039	-0,370	+0,068	+0,019	+0,069	-0,104

Legenda: (*) = Átomos de paládio pertencentes ao sítio de adsorção.

Em C3 e C1C3 a proximidade dos Al_o vizinhos (entre parênteses) é considerada para a discussão dos resultados.

Fonte: O autor, 2021.

Figura 27 – Vistas laterais das estruturas resultantes NO/Pd₄/γ-alumina, com a exposição das faces (110D) (a-d) e (110C) (e-h) do suporte



Legenda: Para facilitar a visualização das estruturas, alguns átomos foram omitidos nestas representações.

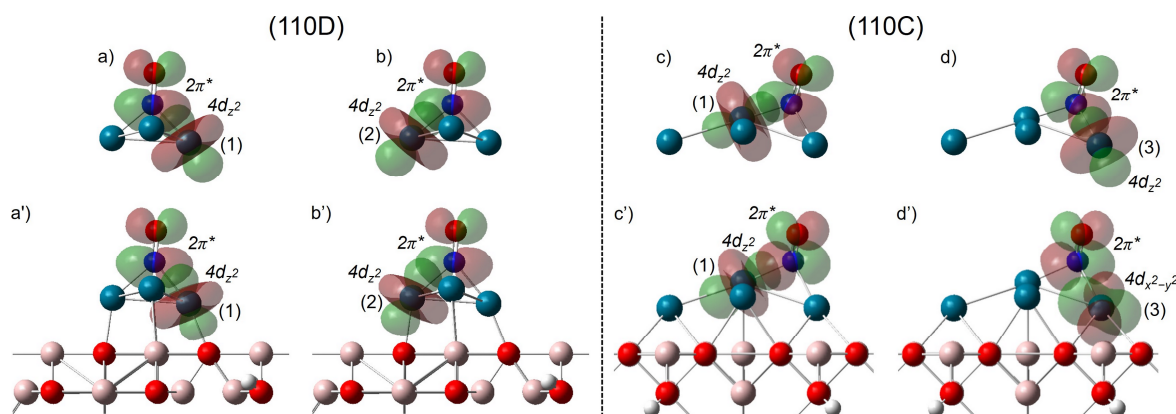
Fonte: O autor, 2021.

O cálculo NBO mostra que a molécula NO recebe a maior densidade eletrônica quando adsorvida no modo *bridge* ($q_{NO} = -0,370 \text{ e}$). Consequentemente, é nesta configuração de ancoramento que o aglomerado Pd₄ adquire a maior deficiência

eletrônica dentro do complexo. Em relação ao conjunto $\text{Pd}_4/(110\text{D})$, a carga em Pd_4 varia em +0,311 e^- (de +0,298 e^- para +0,609 e^- , Figura 24 – a', p. 151, e Tabela 6). A unidade γ -alumina compensa a carga positiva de Pd_4 em 0,059 e^- (15%). Este comportamento sugere, portanto, que a presença de NO em modo *bridge* induz a, pelo menos, um pequeno fluxo eletrônico do suporte para os átomos metálicos e promove retrodoação do Pd_4 para a molécula NO. Já nas configurações *ontop*, porém, a carga sobre NO possui valores muito próximos a zero, variando entre –0,002 e^- e –0,039 e^- . Por este motivo, as variações na densidade eletrônica das unidades Pd_4 e γ -alumina são pequenas. A distribuição de carga completa sobre os conjuntos $\text{NO}/\text{Pd}_4/(110\text{D})$ é mostrada na Tabela 24 (APÊNDICE A, p. 246).

O resultado da análise NBO para as transferências eletrônicas na interface de adsorção no sistema NO/Pd_4 na presença do suporte, para a molécula NO ancorada em modo *bridge*, aponta para o sentido $\text{Pd} \rightarrow \text{NO}$ como efeito predominante. A retrodoação no sítio D1D2 envolve uma energia de estabilização (E^2) igual a 20,0 kcal mol⁻¹ para $\text{Pd}(1) \rightarrow \text{NO}$ e 17,0 kcal mol⁻¹ para $\text{Pd}(2) \rightarrow \text{NO}$, totalizando 37,0 kcal mol⁻¹, como mostra a Tabela 7. Esta transferência ocorre via sobreposição entre orbitais $4d_{z^2}$ no paládio e $2\pi^*$ na molécula NO (polarizado 65% sobre o átomo de nitrogênio, Figura 28). Este resultado está de acordo com a carga negativa observada em NO (–0,370 e^-), com a ocupação eletrônica na molécula (0,433 e^-) e com o alongamento da distância N–O (1,148 Å contra 1,197 Å), quando a adsorção envolve o sítio *bridge* em Pd_4 suportado.

Figura 28 – Orbitais envolvidos nas transferências eletrônicas $\text{Pd} \rightarrow \text{NO}$, para NO adsorvido em modo *bridge* nos aglomerados Pd_4 *boat* (a, b) e *butterfly* (c, d) isolados e nos conjuntos $\text{Pd}_4/(110\text{D})$ (a', b') e $\text{Pd}_4/(110\text{C})$ (c', d')



Legenda: Para facilitar a visualização alguns íons da γ -alumina foram removidos.

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 7 – Análise do processo de retrodoação eletrônica Pd→NO nos sistemas NO/Pd₄ suportados e isolados, nos arranjos *boat* e *butterfly*, em modo de adsorção de NO *bridge* (Energia de perturbação de segunda ordem envolvida no processo de retrodoação individual ($E_{R(I)}$) e total ($E_{R(T)}$) em kcal mol⁻¹, ocupação do orbital (oc.) em e, hibridização do orbital para Pd e caráter do orbital $2\pi^*$ do NO em porcentagem)

		Paládio			NO				
Aglomerado		Átomo	Hib.	Oc.	Hib. ($2\pi^*$)		Oc.	$E_{R(I)}$	$E_{R(T)}$
					(%)N	(%)O			
Suportado	Boat	(1)	$4d_{z^2}$	0,696	65,82	34,18	0,433	20,04	36,99
		(2)	$4d_{z^2}$	0,768				16,95	
	Butterfly	(1)	$4d_{z^2}$	0,810	66,14	33,86	0,325	23,78	28,93
		(3)	$4d_{x^2-y^2}$	0,922	65,52	34,48	0,280	5,13	
Isolado	Boat	(1)	$4d_{z^2}$	0,789	65,76	34,24	0,399	26,12	52,03
		(2)	$4d_{z^2}$	0,790				25,91	
	Butterfly	(1)	$4d_{z^2}$	0,742	67,53	32,47	0,374	21,11	41,90
		(3)	$4d_{z^2}$	0,789				20,79	

Fonte: O autor, 2021.

O cálculo NBO também mostra fluxo eletrônico no sentido contrário (NO→Pd), que ocorre pela sobreposição entre os orbitais $2sp^{0,56}$ (centrado no nitrogênio) e 5s no paládio. Entretanto, o *gap* de energia entre estes orbitais é muito maior do que o observado em $4d_{z^2} \rightarrow 2\pi^*$ (17,2 eV contra 2,7 eV),¹⁶ indicando que a sobreposição de orbitais é menos efetiva na doação do que na retrodoação.

Adicionalmente, o cálculo da energia de deleção (NBODEL, Gráfico 7 – b, p. 153) indica que o ancoramento de NO em sítio *bridge* D1D2 altera pouco a magnitude das transferências eletrônicas na interface Pd₄/(110D), sendo as variações de apenas -0,1 kcal mol⁻¹ na doação e -1,0 kcal mol⁻¹ na retrodoação. Entretanto, a presença de NO neste mesmo modo de adsorção intensifica em três vezes a interação entre os átomos de paládio (69,3 kcal mol⁻¹ contra 209,2 kcal mol⁻¹).

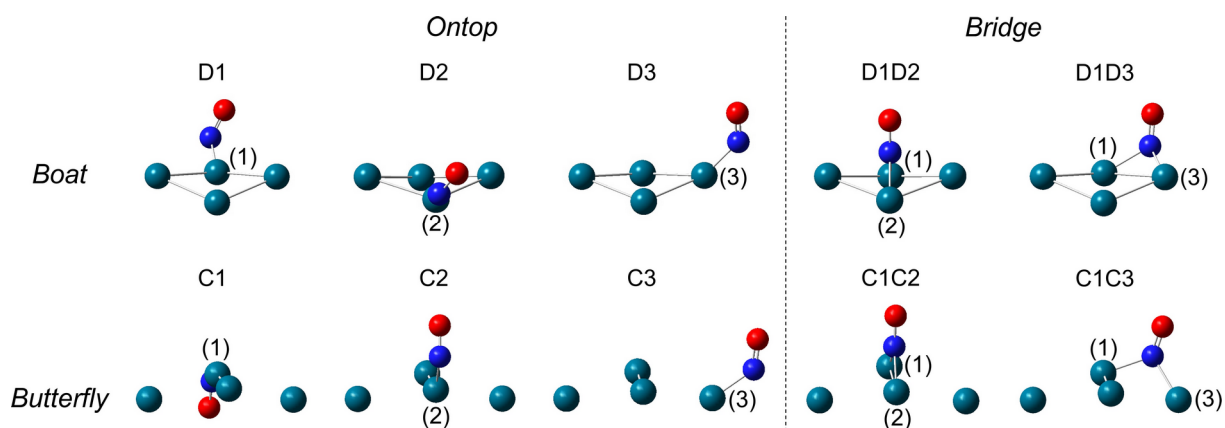
¹⁶ Este valor encontra-se na mesma ordem de magnitude do *gap* HOMO–LUMO para aglomerados NO/Pd_n (n = 1–6) (1,6–2,3 eV), obtida por cálculos teóricos em Ahmed, Ahmed e Abouhaddaf (2020). HOMO = Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia (*Highest Occupied Molecular Orbital*); LUMO = Orbital Molecular Desocupado de Mais Baixa Energia (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

4.1.4.1 Avaliação do efeito MSI na adsorção de NO

Para ajudar na compreensão da influência da interação metal–suporte (MSI) no processo de adsorção de NO sobre Pd₄/(110D), fez-se necessária a implementação de um artifício de cálculo: a utilização de Pd₄ com a geometria *boat*, porém, na ausência do aglomerado de γ -alumina. Assim, um conjunto de complexos NO/Pd₄(*boat*) foi obtido, conforme mostra a Figura 29. Em todas as configurações calculadas, o estado de spin eletrônico duplete foi encontrado como o de mais baixa energia (APÊNDICE A, Tabela 23, p. 245).

Na ausência das coordenadas de γ -alumina, um aumento significativo, de 16,4 kcal mol⁻¹, na energia de adsorção é observado apenas para NO ancorado no sítio D3 (de -14,7 kcal mol⁻¹ a -31,1 kcal mol⁻¹, Tabelas 6 e 8). Quanto aos outros sítios *ontop*, as variações são muito menos significativas: em D1 de +3,8 kcal mol⁻¹ (de -23,1 kcal mol⁻¹ a -26,9 kcal mol⁻¹) e em D2 de -1,5 kcal mol⁻¹ (de -28,5 kcal mol⁻¹ a -27,0 kcal mol⁻¹). A menor modificação é verificada no modo *bridge*, apenas -1,0 kcal mol⁻¹ (de -29,8 kcal mol⁻¹ a -28,8 kcal mol⁻¹). Além disso, outras possibilidades de sítios que não foram formados na presença do suporte, como as formas *bridge* D1D3 e D2D3 (-39,2 kcal mol⁻¹), e ainda, um modo envolvendo três centros metálicos, *hollow* D1D2D3 (-33,4 kcal mol⁻¹), são produzidas no modelo NO/Pd₄(*boat*) (APÊNDICE A, Figura 44 e Tabela 26, p. 249).

Figura 29 – Estruturas resultantes da adsorção da molécula NO sobre os aglomerados Pd₄ nos arranjos *boat* e *butterfly*



Fonte: O autor, 2021.

Tabela 8 – Energia de adsorção da molécula NO (E_{ad} , kcal mol⁻¹) sobre os aglomerados Pd₄ isolados nos arranjos *boat* e *butterfly* em modo *ontop* e *bridge*, parâmetros geométricos (distância de ligação, em Å, e ângulo de ligação, em °) destes sistemas e carga NBO (em $\bar{e}$) sobre as unidades Pd₄ e NO e sobre os átomos de paládio ao qual NO ancora

Arranjo	<i>Boat</i>					<i>Butterfly</i>				
Modo	<i>Ontop</i>			<i>Bridge</i>		<i>Ontop</i>			<i>Bridge</i>	
Sítio	D1	D2	D3	D1D2	D1D3	C1	C2	C3	C1C2	C1C3
E_{ad}	-26,86	-27,03	-31,07	-28,81	-39,18	-26,82	-36,58	-31,94	-32,28	-45,15
Pd–N	1,875	1,875	1,830	1,969 ⁽¹⁾ 1,971 ⁽²⁾	1,965 ⁽¹⁾ 1,983 ⁽³⁾	1,843	1,853	1,865	1,847 ⁽¹⁾ 1,847 ⁽²⁾	1,935 ⁽¹⁾ 1,976 ⁽³⁾
N–O	1,160	1,160	1,153	1,206	1,180	1,158	1,155	1,157	1,201	1,185
Pd–N–O	129,56	129,58	135,15	133,10 ⁽¹⁾ 132,89 ⁽²⁾	124,69 ⁽¹⁾ 121,12 ⁽³⁾	131,21	131,11	131,82	133,40 ⁽¹⁾ 133,74 ⁽²⁾	125,04 ⁽¹⁾ 120,98 ⁽³⁾
qPd ₄	+0,019	+0,018	-0,011	+0,467	+0,188	+0,012	+0,007	+0,032	+0,372	+0,236
qPd	-0,157	-0,151	+0,086	+0,165 ⁽¹⁾ +0,167 ⁽²⁾	+0,003 ⁽¹⁾ +0,217 ⁽³⁾	-0,142	-0,072	+0,123	+0,118 ⁽¹⁾ +0,190 ⁽²⁾	-0,031 ⁽¹⁾ +0,273 ⁽³⁾
qNO	-0,019	-0,018	+0,011	-0,467	-0,188	-0,012	-0,007	-0,032	-0,372	-0,236

Legenda: ^(*) = Átomos de paládio pertencentes ao sítio de adsorção.

Fonte: O autor, 2021.

Quando os parâmetros geométricos que foram permitidos relaxar durante o processo de otimização de NO são considerados (Pd–N, N–O e Pd–N–O), mudanças muito pouco significativas são observadas, com exceção da distância Pd–N, que sofre um encurtamento mais pronunciado em dois casos: i) D3, de 0,139 Å (de 1,969 Å para 1,830 Å), sítio onde também há um aumento considerável da energia de adsorção de NO, e ii) D1D2, de 0,061 Å em Pd(1)–N (de 2,030 Å para 1,969 Å) e de 0,113 Å em Pd(2)–N (de 2,084 Å para 1,971 Å) (Tabelas 6 e 8).

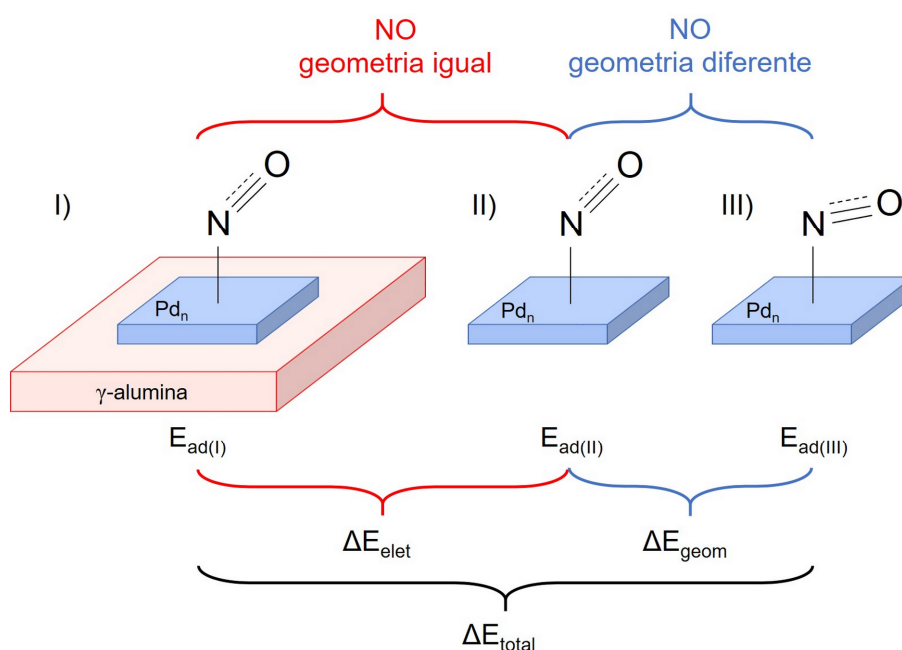
A variação na energia de adsorção de NO devido à interação metal–suporte (ΔE_{total}) apresentada nesta seção foi então fragmentada em dois efeitos: um *eletrônico* (ΔE_{elet}) e outro *geométrico* (ΔE_{geom}). A primeiro refere-se à modificação da estrutura eletrônica do aglomerado metálico promovida pelas transferências de elétrons na interface metal/suporte e, o segundo, à mudança na geometria com a qual a molécula adsorve.

$$\Delta E_{\text{total}} = E_{\text{ad(III)}} - E_{\text{ad(I)}} = \Delta E_{\text{elet}} + \Delta E_{\text{geom}} \quad (178)$$

$$\Delta E_{\text{elet}} = E_{\text{ad(II)}} - E_{\text{ad(I)}} \quad (179)$$

$$\Delta E_{\text{geom}} = E_{\text{ad(III)}} - E_{\text{ad(II)}} \quad (180)$$

Figura 30 – Esquema ilustrativo dos efeitos MSI total (ΔE_{total}), eletrônico (ΔE_{elet}) e geométrico (ΔE_{geom}) envolvidos na adsorção da molécula NO sobre Pd₄/γ-alumina



O efeito eletrônico é obtido pela diferença entre as energias de adsorção de NO – *fixo no arranjo sobre o sistema suportado* – em Pd₄ *boat* isolado ($E_{ad(II)}$) e em Pd₄/(110D) ($E_{ad(I)}$) (Equação 179). O efeito geométrico é oriundo da variação entre a energia de adsorção de NO – *com geometria relaxada* – em Pd₄ *boat* isolado ($E_{ad(III)}$) e o termo $E_{ad(II)}$ (Equação 180). Por fim, o efeito total promovido pela MSI (ΔE_{total}) é a soma dos efeitos eletrônico e geométrico (Equação 178). Esta elaboração de cálculo é explicada pelo esquema ilustrativo na Figura 30.

Tabela 9 – Efeitos MSI total (ΔE_{total}), eletrônico (ΔE_{elet}) e geométrico (ΔE_{geom}) (todos em kcal mol⁻¹) na energia de adsorção da molécula NO sobre os sistemas Pd₄/γ-alumina

Face	(110D)				(110C)			
Modo	<i>Ontop</i>		<i>Bridge</i>		<i>Ontop</i>		<i>Bridge</i>	
Sítio	D1	D2	D3	D1D2	C1	C2	C3	C1C3
Íons	O _{di}	O _{tr}	Al _o	O _{di} , O _{tr}	Al _t	2Al _o	O _{tr'} , O _{di'} (Al _o , Al _o ⁺)	Al _t , O _{tr'} , O _{di'} , (Al _o , Al _o ⁺)
ΔE_{total}	-3,77	+1,43	-16,33	+0,98	-8,91	-30,40	-6,74	-30,75
ΔE_{elet}	+8,55	+7,03	-7,95	+3,81	-3,22	-11,66	-3,76	-28,42
ΔE_{geom}	-12,32	-5,60	-8,38	-2,83	-5,69	-18,74	-2,98	-2,33

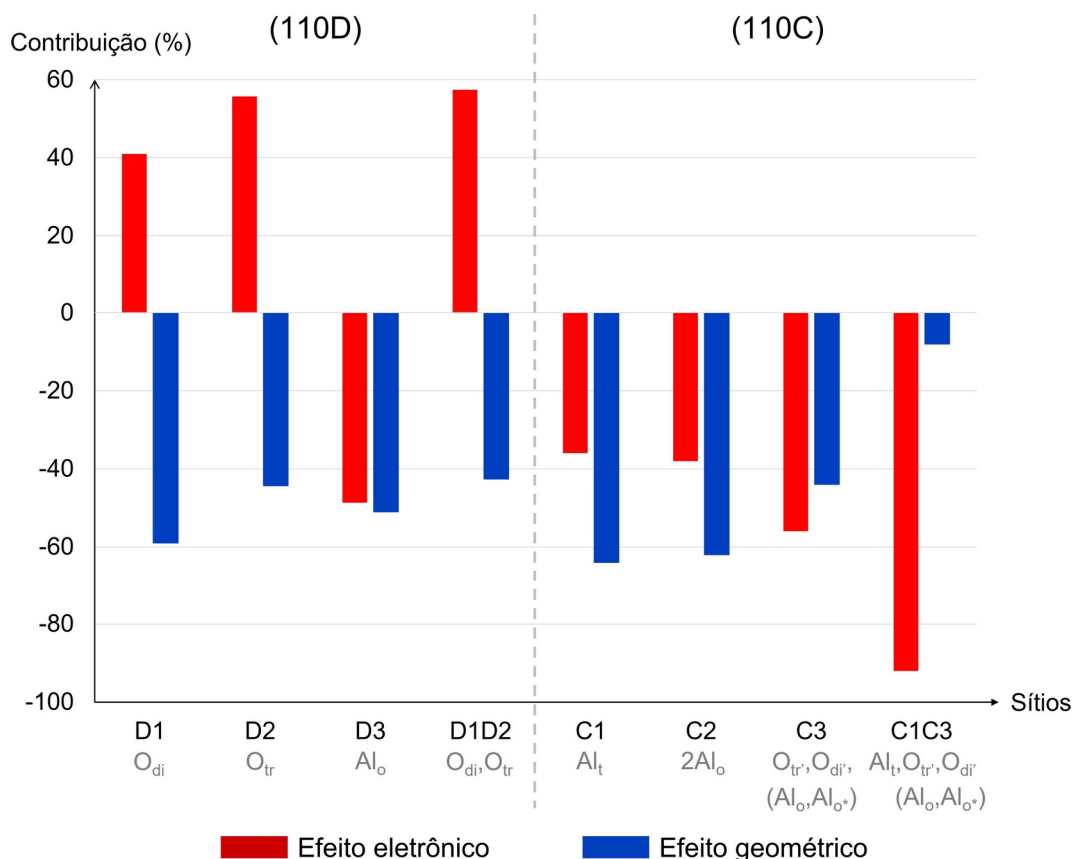
Legenda: Em C3 e C1C3 a proximidade dos Al_o vizinhos (entre parênteses) é considerada para a discussão dos resultados.

Fonte: O autor, 2021.

O Gráfico 8 apresenta o percentual de participação dos efeitos eletrônico e geométrico na energia de adsorção da molécula NO sobre os sistemas Pd₄/(110D), em todas as configurações estruturais obtidas. É possível observar que, nos sítios onde ânions oxigênio estão envolvidos, D1, D2 e D1D2, estes efeitos atuam em sentidos opostos. Enquanto a contribuição eletrônica intensifica a força de adsorção, o geométrico enfraquece. Devido à esta compensação, o efeito total é pequeno, na faixa de 1,0–3,8 kcal mol⁻¹ (Tabela 9). A exceção ocorre apenas no modo *ontop* no sítio D3, o único onde o íon coordenado ao átomo de paládio é um Al_o. Nesta configuração de ancoramento, ambas as contribuições são de mesmo sinal e de magnitudes próximas ($\Delta E_{elet} = -8,0$ kcal mol⁻¹, 49%, $\Delta E_{geom} = -8,4$ kcal mol⁻¹, 51%),

produzindo um expressivo enfraquecimento total de $-16,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ na energia de adsorção de NO.

Gráfico 8 – Contribuição percentual (%) dos efeitos MSI eletrônico e geométrico na energia de adsorção da molécula NO nos sistemas Pd₄/γ-alumina



Legenda: Em C3 e C1C3 a proximidade dos Al_O vizinhos (entre parênteses) é considerada para a discussão dos resultados.

Fonte: O autor, 2021.

A análise de distribuição de carga NBO reforça que, de fato, a adsorção em modo *ontop* não leva a uma densidade eletrônica considerável sobre a molécula NO, independentemente da presença ou não do efeito MSI. Entretanto, no modo *bridge* D1D2, a carga negativa produzida sobre NO aumenta em 26% (de $-0,370$ é para $-0,467$ é, Tabelas 6, p. 160, e 8). Os valores de carga sobre NO/Pd₄ calculados pelos demais modelos são mostrados na Tabela 25 (APÊNDICE A, p. 248).

A análise NBO também mostra um aumento de 40% na energia de estabilização total (E^2) envolvida na sobreposição de orbitais na retrodoação Pd→NO para o modo *bridge* D1D2, após a remoção das coordenadas da γ-alumina (de

37,0 kcal mol⁻¹ para 52,0 kcal mol⁻¹, Tabela 7, p. 163). Este resultado aponta na mesma direção do aumento da carga negativa sobre NO adsorvido neste sítio.

O cálculo da energia de deleção aponta que a contribuição das interações Pd-Pd para a estabilidade do aglomerado Pd₄ aumenta cerca de 2,7 vezes (de 60,8 kcal mol⁻¹ para 163,2 kcal mol⁻¹) após a adsorção de NO. Este aumento é similar ao observado no aglomerado metálico quando o suporte está presente (Gráfico 7 – c, p. 153).

4.1.5 Análise comparativa dos sistemas Pd₄/γ-alumina

A partir deste ponto do texto, os dados apresentados até o momento, referentes à face (110D), serão comparados com os resultados para o modelo que expõe a face (110C) (Al₁₄O₂₄H₆), os quais foram reportados, parcialmente, em Prates (2017) e Prates et al. (2017).

A face (110C) exposta no modelo Al₁₄O₂₄H₆ exibe um total de nove cátions alumínio e dez ânions oxigênio, como é mostrado na Figura 17 – c' (p. 137). Diferentemente da face (110D), a (110C) expõe dois tipos de cátions alumínio, com arranjo octaédrico (Al_o, tetracoordenado) e com arranjo tetraédrico (Al_t, tricoordenado). Os ânions oxigênio localizados nesta face também apresentam arranjo tetraédrico, assim como na (110D), porém, são dicoordenados por dois Al_o (O_{di'}) ou tricoordenados por dois Al_o e um Al_t (O_{tr}). Ânions oxigênio dicoordenados por Al_o e Al_t (O_{di}) também estão presentes, porém nas bordas do modelo (Figura 18, p. 138).

Devido ao maior número de íons expostos na superfície (110C), as menores distâncias íon-íon são mais curtas que em (110D) (Figura 19, p. 138). A menor distância Al_o-Al_o mede a metade do valor observado na superfície (110D) (2,786 Å contra 5,572 Å). As distâncias que envolvem o Al_t (cátion não presente na superfície (110D)), Al_t-O e Al_t-Al_o, apresentam valores de 1,706 Å e 3,267 Å, respectivamente. Consequentemente, a superfície (110C) apresenta interstícios de área significativamente menor, cujo menor valor observado é quatro vezes inferior ao verificado na (110D) (5,488 Å² contra 21,954 Å²).

O aglomerado Al₁₄O₂₄H₆ apresenta estado de spin eletrônico tripleto como o de mais baixa energia (APÊNDICE A, Tabela 27, p. 250). Entretanto, por meio da análise

da distribuição de densidade de spin, é possível verificar que os valores mais significativos pertencem a íons situados abaixo da camada exposta para a adsorção (+0,754 $\bar{e}$ e +0,527 $\bar{e}$, em Al(11) e O(19,20), respectivamente). Assim, é uma aproximação razoável considerar que em ambos os modelos há ausência de elétrons desemparelhados na face exposta à adsorção para Pd₄ (APÊNDICE A, Figura 42 e Gráfico 13, p. 234 e 250).

A análise de distribuição de carga sobre os íons situados nas faces de adsorção mostra que os ânions oxigênio expostos em (110C) apresentam cargas negativas numa faixa mais ampla do que em (110D) (-1,098 $\bar{e}$ a -1,405 $\bar{e}$ contra -1,192 $\bar{e}$ a -1,292 $\bar{e}$). Já os cátions alumínio em (110C) apresentam cargas dependentes do modo de hibridização, sendo os maiores valores observados sobre aqueles com arranjo tetraédrico (q_{Al_t} = +1,950 $\bar{e}$ a +1,999 $\bar{e}$ e q_{Al_o} = +1,536 $\bar{e}$ e +1,751 $\bar{e}$). Na face (110D), onde há somente Al_o, os íons alumínio apresentam cargas muito próximas às observadas nos Al_t localizados na (110C) (de +1,913 $\bar{e}$ e +1,950 $\bar{e}$). As cargas sobre todos os íons, para ambos os modelos de γ -alumina, estão dispostas na Tabela 15 (APÊNDICE A, p. 233).

Para testar a dependência destes resultados com o tamanho do modelo, uma estrutura maior foi construída, Al₈₄O₁₃₂H₆,¹⁷ a qual expõe ambas as faces (110D) e (110C) (APÊNDICE A, Figura 45, p. 251). Neste modelo, os Al_o (desconsiderando aqueles presentes nas bordas do modelo de γ -alumina) apresentam carga NBO na faixa de +1,455 $\bar{e}$ a +1,662 $\bar{e}$ quando expostos na face (110C), valores bem menores que os observados quando estão na face (110D), entre +2,092 $\bar{e}$ e +2,247 $\bar{e}$. Os Al_t também assumem cargas bastante elevadas, entre +1,880 $\bar{e}$ e +2,184 $\bar{e}$, como mostra a Figura 46 (APÊNDICE A, p. 251). Os ânions oxigênio (também desconsiderando aqueles localizados nas bordas) mantêm valores mais negativos na superfície (110C) (entre -1,498 $\bar{e}$ e -1,520 $\bar{e}$) do que na (110D) (entre -1,334 $\bar{e}$ e -1,425 $\bar{e}$). Assim sendo, em geral, o comportamento da carga visto no modelo Al₈₄O₁₃₂H₆ é similar ao observado nos modelos menores.

¹⁷ Esta estrutura foi construída com base nos mesmos parâmetros experimentais dos demais modelos (MARESCA et al., 2003; WYCKOFF, 1968) e o cálculo *single point* de distribuição de carga foi feito com a metodologia B3LYP/LANL2DZ. Este modelo possui quatro camadas, onde as terminações (110D) e (110C) são dispostas de forma intercalada, de modo que ambas são expostas como faces de adsorção na mesma estrutura. Este sistema maior foi utilizado apenas para a avaliação da superfície, devido ao alto custo computacional envolvido.

A aproximação de um aglomerado Pd₄ planar sobre a face (110C) do modelo de γ -alumina nos modos paralelo e perpendicular resulta em uma mesma estrutura Pd₄/(110C), mostrada na Figura 20 – b, b', b'' (p. 141). O estado de spin eletrônico preferencial para este conjunto é o tripleto (APÊNDICE A, Tabela 28, p. 250). A energia de adsorção de Pd₄ sobre a face (110C) é duas vezes maior do que sobre a (110D) ($-157,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ contra $-81,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, Figura 20 – b), indicando que intensidade da MSI deve variar de acordo com a superfície exposta da γ -alumina. Alguns trabalhos na literatura apontam que a reatividade da γ -alumina depende da natureza da superfície exposta. A terminação (110C) é indicada como sendo a mais reativa, seguida da (110D) e (100), frente à adsorção de moléculas CO, H₂O e H₂S (IONESCU et al., 2002; MARESCA et al., 2000, 2003) e de folhas de MoS₂ (IONESCU et al., 2003).

A interação com a face (110C) também promove distorção do arranjo Pd₄ de partida, porém para uma geometria diferente da observada sobre a (110D), a qual é denominada *butterfly* (Figuras 20 – b'' e 21, p. 141 e 142), conforme observado também no trabalho de Valero, Raybaud e Sautet (2007). Como unidade isolada, o arranjo *butterfly* é $25,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos estável que o *boat* e é caracterizado por uma distorção para dentro do plano (em sentido anti-horário) de $-30,0^\circ$ e um alongamento de quase todos os comprimentos de ligação Pd–Pd, que assumem valores entre $2,995 \text{ \AA}$ e $5,415 \text{ \AA}$. A exceção está na ligação entre os átomos de paládio centrais Pd(1)–Pd(2), que encurta para $2,677 \text{ \AA}$.

O cálculo de energia de coesão para a forma isolada de Pd₄ ($E_{\text{coe(iso)}}$) mostra que o arranjo *butterfly* é $24,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos coeso do que o *boat* ($-55,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ contra $-80,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, Gráfico 4, p. 143). Ambos os arranjos distorcidos são menos coesos do que a forma tetraédrica ($-102,4 \text{ kcal mol}^{-1}$), o que mostra que as geometrias resultantes da interação com a γ -alumina mantêm os quatro átomos de paládio dispersos. Curiosamente, porém, quando a contribuição eletrônica da MSI é considerada (EMSI , $E_{\text{coe(sup)}}$), observa-se uma inversão deste comportamento, fazendo com que a energia de coesão no arranjo *butterfly* supere em $4,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ a do arranjo *boat* ($60,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ contra $-55,2 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Ao contrário do complexo Pd₄/(110D), onde todos os átomos de paládio ancoram apenas em modo *ontop*, na face (110C) apenas Pd(1) adsorve sobre um centro (sítio C1). O átomo Pd(2) adsorve em modo *bridge* sobre dois Al_o (C2). Já Pd(3)

(e seu simétrico $\text{Pd}(3)^{\dagger}$) ancoram em um modo *bridge* sobre dois ânions oxigênio, O_{tr} e O_{dir} (C3), porém mantendo também alguma proximidade a dois cátions alumínio, Al_o e Al_o^* (* = borda) (Figuras 20, 22 e 23, p. 141, 144 e 146). As distâncias de ligação Pd–Al e Pd–O têm valores próximos em ambos os modelos (110C) e (110D), sendo ligeiramente mais curtas na (110D) (Tabela 4, p. 145). Em $\text{Pd}_4/(110\text{C})$, as distâncias Pd(2)– Al_o medem 2,526 Å, valores inferiores à Pd(1)– Al_t , 2,616 Å. As distâncias Pd(3)– Al_o são as mais longas, sendo iguais a 2,765 Å (Al_o) e 2,843 Å (Al_o^*). Já os comprimentos Pd(3)–O são iguais a 2,154 Å (O_{tr}) e 2,254 Å (O_{dir}). Considerando as distâncias Pd–face, o modelo (110C) apresenta o valor médio mais curto do que no (110D) (2,022 Å contra 2,230 Å). Este resultado é um indicativo de que a superfície (110C) deve atrair mais o aglomerado Pd_4 do que a (110D).

O cálculo da energia de ligação ($E_{\text{lig}(\text{Pd}_4/\text{sup})}$) mostra que a maioria dos átomos de paládio estão mais fortemente ligados no complexo $\text{Pd}_4/(110\text{C})$ do que em $\text{Pd}_4/(110\text{D})$. O átomo Pd(2), o qual está ancorado em dois Al_o (C2), é o que apresenta a maior energia de ligação ($-83,9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Este valor é 1,5 vezes maior que o verificado para o paládio que adsorve em um Al_t (C1, $-55,6 \text{ kcal mol}^{-1}$) e duas vezes em relação àquele que se posiciona sobre Al_o na face (110D) (D3, $-48,5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Quando o sítio envolvido é o *bridge* sobre dois ânions oxigênio (C3), a energia de ligação para o átomo de paládio é intermediária aos valores observados em (110D) ($-59,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ contra $-65,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ em D1 e $-47,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ em D2, Gráfico 5, p. 147, e Tabela 17, APÊNDICE A, p. 236). A contribuição estimada da MSI ($E_{\text{lig}(\text{sup})}$) para a energia de ligação é maior do que a da MMI ($E_{\text{lig}(\text{Pd}_4)}$) em $\text{Pd}_4/(110\text{C})$, exceto no sítio C1. Esse comportamento é oposto ao verificado em (110D), onde o efeito da MMI é predominante. Estes resultados mostram que na superfície onde ocorre o ancoramento dos átomos de paládio em sítios contendo mais de um centro, a MSI apresenta um peso maior que a MMI na força da ligação do átomo metálico dentro do complexo $\text{Pd}_4/(110)$.

O efeito sinérgico das contribuições MSI/MMI leva a um enfraquecimento da energia de ligação dos átomos de paládio ancorados em cátions Al, sendo a redução de energia igual a $15,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $10,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, em C1 e C2, respectivamente (Gráfico 5 e Tabela 17). Já nos sítios *bridge* sobre ânions oxigênio (C3), este efeito promove um pequeno aumento na energia de ligação em $4,5 \text{ kcal mol}^{-1}$. No entanto, em $\text{Pd}_4/(110\text{D})$, este efeito sinérgico leva a uma diminuição da energia de ligação,

independentemente do sítio de γ -alumina envolvido. As maiores variações ocorrem sobre os ânions O ($28,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $23,8 \text{ kcal mol}^{-1}$), seguidos por Al_o ($9,7 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Quando cada átomo de paládio tem suas coordenadas relaxadas no complexo Pd₁/(110C), algumas alterações de posição são observadas. A maior modificação é verificada em Pd(1). Este átomo migra de um sítio *ontop* (em Al_t) para um *bridge* (em dois Al_o), o que envolve um abaixamento de energia de $40,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Figura 23). Desta forma, o Al_t não parece ser um sítio estável para a adsorção de um único átomo de paládio. O átomo Pd(2) permanece neste mesmo sítio *bridge*, apenas encurtando a distância Pd–Al_o (para $2,493 \text{ Å}$, Tabela 4), o que altera suavemente a energia absoluta do complexo ($0,7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Já Pd(3) aproxima-se mais de um dos íons Al_o vizinhos (de $2,843 \text{ Å}$ para $2,438 \text{ Å}$), mudando do modo *bridge* para o *hollow*, sobre O_{tr}^{*}, O_{di}^{*} e Al_o^{*}, modificando a energia do conjunto em $10,0 \text{ kcal mol}^{-1}$. Portanto, o cálculo de relaxação das coordenadas de paládio em Pd₁/(110) sugere que o aglomerado Pd₄ distribui seus quatro átomos em sítios mais estáveis na superfície (110C) do que na (110D). Tal observação é mais um indicativo da maior intensidade da MSI quando a face (110C) está exposta.

Os cálculos LMOEDA em Pd_{1(sp)}/(110C) mostram que a repulsão se mantém como a contribuição de maior peso para a energia de interação Pd–íon, independentemente do sítio, assim como em Pd_{1(sp)}/(110D), correspondendo entre 41–46% da energia total (Gráfico 6 – b, p. 150). Considerando as componentes estabilizantes, é observado que elas variam de acordo com o sítio da γ -alumina. Na interação Pd–Al_t, a maior contribuição é a polarização (22%), seguida pelos termos eletrostático (16%), troca (15%) e dispersão (5%). Em Pd(2)–2Al_o, a componente eletrostática torna-se maior que a polarização (21% contra 16%) na face (110C), enquanto os termos de troca e dispersão são iguais a 17% e 3%, respectivamente. Nas interações Pd–O, entretanto, as contribuições são distribuídas quase uniformemente - eletrostática (19%), polarização (15%) e troca (17%) - com exceção da dispersão (3%). Quando os diferentes perfis EDA obtidos em Pd₁/(110C) e Pd₁/(110D) são comparados, apenas aqueles envolvendo interações Pd–O são semelhantes. Os sítios Pd–Al_o são majoritariamente eletrostáticos em (110C), porém são covalentes em (110D). Os valores de energia de interação total e suas componentes, calculados com o método LMOEDA, para os complexos Pd_{1(sp)}/(110C) são exibidos no Gráfico 12 (APÊNDICE A, p. 237).

A análise de distribuição de carga também aponta uma carga negativa sobre a unidade γ -alumina no conjunto $\text{Pd}_4/(110\text{C})$, igual a $-0,473 \text{ e}$, valor superior, porém, ao calculado sobre o aglomerado que expõe a face (110D) ($-0,298 \text{ e}$, Figura 24 – a', b', p. 151). De forma similar ao outro modelo, a carga sobre os ânions oxigênio praticamente não é alterada após o ancoramento de Pd_4 . Entretanto, nos cátions alumínio as mudanças são maiores. O cátion Al_t (C1) recebe $0,183 \text{ e}$ ($+1,999 \text{ e}$ contra $+1,816 \text{ e}$), assim como os Al_o centrais (C2), os quais recebem cada um $0,115 \text{ e}$ ($+1,536 \text{ e}$ contra $+1,421 \text{ e}$).

A carga total em Pd_4 após a adsorção na face (110C) ($+0,473 \text{ e}$) também é distribuída de forma não uniforme entre os átomos de paládio. Os átomos de paládio ancorados em cátions Al assumem cargas negativas: $-0,053 \text{ e}$ ($\text{Pd}(1)\text{--Al}_\text{t}$) e $-0,189 \text{ e}$ ($\text{Pd}(2)\text{--}2\text{Al}_\text{o}$). Sobre os ânions oxigênio ($\text{Pd}(3)\text{--}2\text{O}$), eles mantêm uma carga positiva de $+0,356 \text{ e}$. Em comparação aos valores em Pd_4 *butterfly* isolado, a presença do suporte faz com que $\text{Pd}(1)$ e $\text{Pd}(3)$ percam densidade eletrônica ($\Delta q = +0,223 \text{ e}$ e $+0,180 \text{ e}$, respectivamente) e $\text{Pd}(2)$ ganhe ($\Delta q = -0,110 \text{ e}$, Figura 24 – b, b'). Consequentemente, o aumento da magnitude das cargas de sinal oposto eleva a força das interações eletrostáticas atrativas, um fator que pode contribuir para o aumento da energia de coesão observada para Pd_4 adsorvido na superfície (110C) (Gráfico 4, p. 143).

Quando o efeito MMI é removido (pelos complexos $\text{Pd}_{1(\text{sp})}/(110\text{C})$, Figura 23, p. 146), é verificado que todos os átomos de paládio, individualmente, assumem carga positiva (APÊNDICE A, Tabela 29, p. 252). O caráter eletrostático da ligação $\text{Pd}\text{--O}$ leva a uma polarização da densidade eletrônica que resulta na carga mais positiva observada no átomo de paládio ($+0,382 \text{ e}$). Quando adsorvido em Al_t , paládio assume a segunda carga mais positiva ($+0,150 \text{ e}$) e sobre dois Al_o , o valor mais próximo de zero ($+0,045 \text{ e}$).

O cálculo NBO da energia de deleção mostra que as transferências eletrônicas de retrodoação $\text{Pd}_4 \rightarrow (110\text{C})$ (MSI) são as que mais contribuem para a estabilidade do complexo, tal como é verificado em $\text{Pd}_4/(110\text{D})$, porém apresentam um valor superior ($84,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ contra $44,5 \text{ kcal mol}^{-1}$, Gráfico 7 – a, p. 153). Este resultado está de acordo com a direção e com a maior magnitude do fluxo eletrônico, apontados pela análise de carga, no complexo $\text{Pd}_4/(110\text{C})$. No processo de doação ($\overline{E}_{\text{del}} = 63,4 \text{ kcal mol}^{-1}$), as interações $\text{O} \rightarrow \text{Pd}$ se mantêm como as principais

contribuintes, assim como em Pd₄/(110D), porém com uma participação percentual menor (54%, 40,1 kcal mol⁻¹ contra 34,4 kcal mol⁻¹ de Al→Pd). Da mesma forma, as interações Pd→Al são as maiores contribuições no sentido de retrodoação (99%, 83,7 kcal mol⁻¹ contra 0,7 kcal mol⁻¹ de Pd–O).

A contribuição das transferências eletrônicas entre os átomos de paládio (MMI) é maior em Pd₄/(110C) do que em Pd₄/(110D) (95,3 kcal mol⁻¹ contra 69,3 kcal mol⁻¹). Na ausência do suporte, esta contribuição se inverte, sendo menor no arranjo *butterfly* do que no *boat* (40,5 kcal mol⁻¹ contra 60,8 kcal mol⁻¹, Gráfico 7 – c). Estes resultados estão em bom acordo com os resultados da energia de coesão, os quais apontam que para as formas isoladas o valor é maior em *boat* do que em *butterfly* e sobre a γ -alumina ocorre uma inversão (Gráfico 4).

Aliada a estes resultados, a análise NBO indica que a principal contribuição no processo de retrodoação na interface Pd₄/(110C) é Pd(1)→Al_t ($4d_{yz} \rightarrow 3sp^{0,65}$, $E^2 = 14,0$ kcal mol⁻¹). A interação Pd(2)→Al_o envolve apenas 6,2 kcal mol⁻¹ e ocorre via sobreposição $4d_{xz} \rightarrow 3sp^{0,48}$ (Figura 25 – b, c, p. 155). Na ausência dos demais átomos de paládio, estes valores de E^2 aumentam para 25,5 kcal mol⁻¹ e 15,4 kcal mol⁻¹, respectivamente (Figura 25 – b', c'). Tais observações, juntamente com a análise de carga, indicam um caráter ácido de Lewis superior para o cátion Al_t em comparação ao Al_o, quando exposto na superfície (110C), como também é apontado pela literatura (CARNEIRO; CRUZ, 2008; DONG et al., 2017b; LIU, 2008; MÁRQUEZ; SANZ, 2004; WISCHERT et al., 2011a). É interessante notar que o comportamento do cátion Al_t é semelhante ao observado em Al_o na face (110D) ($E^2 = 27,6$ kcal mol⁻¹, Figura 25 – a'), o que pode sugerir que a acidez do cátion alumínio octaédrico depende da superfície de γ -alumina onde está exposto.

4.1.5.1 Frente o ancoramento do quinto átomo de paládio

Um quinto átomo de paládio adsorve no complexo Pd₄/(110C) em modo *hollow* envolvendo três átomos de paládio, Pd(1), Pd(2) e Pd(3), com distâncias iguais a 2,671 Å, 2,741 Å e 2,627 Å, respectivamente (Figura 26 – b, p. 157). O átomo Pd(5) ancora a uma distância de 3,896 Å da face (110C). A maioria das distâncias Pd–Pd é

alongada após a aproximação do quinto átomo, sendo a maior variação em Pd(1)–(3) ($\Delta d = +0,376 \text{ \AA}$, APÊNDICE A, Tabela 21, p. 242). Entretanto, os átomos de paládio em Pd₄ se mantêm nos mesmos sítios sobre esta face. Este modo de ancoramento produz um arranjo tetraédrico no lado direito do aglomerado (Figura 26 – b, b’). Tal resultado é diferente do verificado sobre a face (110D), onde os átomos de paládio migram na superfície para formar um arranjo pirâmide de base quadrada após a interação com Pd(5). Além disso, é verificado que o ancoramento de Pd(5) envolve os centros mais positivos em ambos os modelos Pd₄/(110), Pd(1) (+0,173 e) e Pd(2) (+0,045 e) em (110D) e Pd(3) (+0,357 e) em (110C) (Figura 24 – a’, b’, p. 151).

A energia de nucleação deste quinto átomo em Pd₅/(110C) ($E_{\text{nuc(sup)}}$) é igual a $-36,4 \text{ kcal mol}^{-1}$, sendo este valor apenas metade do observado em Pd₅/(110D) ($-60,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, Tabela 5, p. 158). A contribuição da interação Pd(5)–(110C) ($E_{\text{lig(sup)}}$) para esta energia é $-3,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, um valor ligeiramente maior do que na face (110D) ($-1,6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Na ausência de suporte, a energia de nucleação ($E_{\text{nuc(iso)}}$) aumenta, em $15,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ (para $-51,7 \text{ kcal mol}^{-1}$), uma variação muito mais expressiva do que sobre a face (110D) (de $-2,6 \text{ kcal mol}^{-1}$).

A carga negativa no suporte é atenuada em 0,165 e após a adsorção de Pd(5) (de $-0,473 \text{ e}$ a $-0,308 \text{ e}$), resultado oposto ao verificado em Pd₅/(110D), onde o suporte recebe densidade eletrônica (de $-0,298 \text{ e}$ a $-0,423 \text{ e}$) (APÊNDICE A, Tabela 30, p. 254). Além disso, observa-se que Pd(2) e Pd(3) aumentam sua densidade eletrônica ($\Delta q = -0,069 \text{ e}$ e $-0,139 \text{ e}$, respectivamente), sendo estes os principais responsáveis pela atenuação da carga mantida pela unidade γ -alumina.

Estes resultados combinados sugerem que o crescimento inicial de partícula, partindo de um aglomerado Pd₄, seria mais favorecido sobre a superfície (110D), onde os efeitos MSI/MMI intensificam a energia de nucleação de um quinto átomo de paládio, levando a um arranjo mais organizado para Pd₅. Na superfície (110C), ao contrário, esta energia é altamente atenuada, além dos átomos de paládio permanecerem em uma configuração mais dispersa do que aquela produzida sobre a terminação (110D).

4.1.5.2 Frente à adsorção de NO

De uma forma geral, a molécula NO interage mais fracamente sobre Pd₄ quando a face exposta é a (110C). O modo de ancoramento preferencial muda para *ontop*, envolvendo o átomo Pd(3) (2O, C3), com uma energia de adsorção de -25,2 kcal mol⁻¹; valor em bom acordo com o obtido experimentalmente (-27,2 ± 1,4 kcal mol⁻¹, WANG; YEH; LIN, 2002). Este resultado difere daquele obtido como o preferencial sobre a face (110D), o modo *bridge* (D1D2, -29,8 kcal mol⁻¹) (Figura 27 e Tabela 6, p. 161 e 160). Entretanto, em ambos os casos há a participação de ânions oxigênio diretamente coordenados aos átomos de paládio onde a molécula NO se liga.

Outra diferença importante entre as duas faces a ser ressaltada, é que em (110C) o modo de adsorção de NO que envolve dois átomos de paládio é apenas o terceiro em ordem de energia, possuindo aproximadamente a metade do valor observado em (110D) (C1C3, -14,4 kcal mol⁻¹). Já os modos de ancoramento de NO que envolvem um número maior de átomos de paládio (*hollow*) não se formam sobre nenhuma das faces (110).

A adsorção mais fraca ocorre sobre Pd(2), o qual é coordenado por dois Al_o (C2, -6,2 kcal mol⁻¹), caracterizando um processo de fisissorção.¹⁸ Este comportamento também é observado sobre a face (110D), onde a adsorção mais fraca envolve um átomo de paládio ligado a Al_o (D3, -14,4 kcal mol⁻¹). No sítio *ontop* C1 (Pd(1)-Al_i), a energia é igual a -17,9 kcal mol⁻¹. Tais resultados mostram que os menores valores de energia de adsorção de NO são observados sobre sítios que envolvem cátions alumínio.

Em relação aos parâmetros geométricos, pode-se destacar que, no modo de adsorção *ontop*, as distâncias de ligação Pd-N sobre sítios que contêm cátions alumínio, C1 e C2, se mantêm como as maiores (2,006 Å e 2,086 Å, respectivamente), em comparação com o sítio onde paládio ancora sobre oxigênio, C3 (1,901 Å). No modo *bridge* C1C3, o qual envolve tanto alumínio quanto oxigênio, o valor é intermediário (2,031 Å). A ligação N-O praticamente não é modificada quando comparada aos valores para a molécula isolada calculado (1,148 Å) e experimental

¹⁸ A literatura reporta que processos de fisissorção envolvem energia abaixo de -40,0 kJ mol⁻¹ (-9,6 kcal mol⁻¹) (BOPARAI; JOSEPH; O'CARROLL, 2011; PRINS; WANG; LI, 2016).

(1,150 Å, ROY; HEGDE; MADRAS, 2009) no modo *ontop*. Entretanto, no modo *bridge* pode ser observado um alongamento desta distância, para 1,181 Å, porém, menor do que sobre Pd₄/(110D) (1,197 Å). Além disso, a faixa de ângulos de ligação Pd–N–O desloca-se para valores um pouco menores que aqueles vistos sobre (110D), entre 119,4–134,8° (Tabela 6).

A análise de distribuição de carga NBO mostra que NO, quando adsorvido em modo *bridge* sobre Pd₄/(110C), recebe menor densidade eletrônica do que sobre Pd₄/(110D) (–0,104 e contra –0,370 e, Tabela 6). Entretanto, parte da carga perdida pelo aglomerado metálico é compensada pelo suporte, como consequência da MSI, levando a uma diminuição de apenas 0,040 e na carga sobre Pd₄ (de +0,473 e para +0,513 e) e de 0,064 e sobre a γ -alumina (de –0,473 e a –0,409 e, Figura 24 e Tabela 6, p. 151 e 160). Portanto, o efeito MSI leva a uma atenuação de 62% da carga mantida pelo Pd₄ na presença de NO. O mesmo comportamento é observado em Pd₄/(110D), sendo esta atenuação, porém, de apenas 15%. A distribuição de carga completa em NO/Pd₄/(110C) é mostrada na Tabela 31 (APÊNDICE A, p. 256).

Aliada a estes resultados, a análise das transferências eletrônicas mostra que, sobre a face (110C), a retrodoação Pd→NO no modo *bridge*, envolve uma energia total (E^2) 22% menos intensa que a verificada sobre a face (110D) (28,9 kcal mol^{–1} contra 37,0 kcal mol^{–1}, Tabela 7, p. 163). Pd(1) apresenta maior capacidade de retrodoação que Pd(3), com valores de E^2 iguais a 23,8 kcal mol^{–1} ($4d_{z^2} \rightarrow 2\pi^*$) e 5,1 kcal mol^{–1} ($4d_{x^2-y^2} \rightarrow 2\pi^*$), respectivamente (Figura 28 – c', d', p. 162).

A análise NBOdel mostra que os processos de doação e retrodoação Pd₄↔(110C) passam a contribuir mais para a estabilidade do sistema após a adsorção de NO em modo *bridge*: 11% (de 63,4 kcal mol^{–1} para 70,1 kcal mol^{–1}) e 41% (de 84,0 kcal mol^{–1} para 118,4 kcal mol^{–1}), respectivamente. Tal comportamento difere daquele observado em Pd₄↔(110D), onde praticamente não há mudança nestas contribuições (Gráfico 7 – b, p. 153). A magnitude das contribuições Pd–Pd também aumenta, em cerca de três vezes (de 95,3 kcal mol^{–1} para 266,7 kcal mol^{–1}). Neste caso, o comportamento é similar ao verificado em Pd₄/(110D) (Gráfico 7 – c).

4.1.5.2.1 Nos arranjos Pd₄ na ausência do suporte (*boat versus butterfly*)

A adsorção de NO também foi testada sobre o aglomerado Pd₄ *butterfly* isolado (Figura 29 e Tabela 8, p. 164 e 165), como uma forma de avaliação da contribuição do efeito MSI quando a face (110C) está exposta. Analisando e comparando os sítios de adsorção de NO semelhantes formados nos sistemas Pd₄/(110C) e Pd₄ *butterfly*,¹⁹ pode-se observar que o *efeito total* da MSI é de atenuação da energia de adsorção de NO, como mostram a Tabela 9 e o Gráfico 8 (p. 167 e 168). Ambas as *contribuições eletrônica e geométrica* vão no sentido de diminuir a intensidade do ancoramento na presença do suporte, diferentemente do que acontece em Pd₄/(110D), onde este comportamento só é observado no sítio D3.

Sobre o sítio C2 (Pd-2Al_o), é verificado o maior efeito total na adsorção de NO no modo *ontop*, sendo o valor quase o dobro do observado no sítio semelhante, D3 (Pd-Al_o) (-30,4 kcal mol⁻¹ contra -16,3 kcal mol⁻¹) sobre (110D). Os efeitos eletrônico (38%, -11,6 kcal mol⁻¹) e geométrico (62%, -18,7 kcal mol⁻¹) também são superiores ao de D3. Da mesma forma, em C3 (Pd-2O) é observado o menor efeito total (-6,7 kcal mol⁻¹), similar ao já visto sobre os sítios D1 (-3,8 kcal mol⁻¹) e D2 (+1,4 kcal mol⁻¹), os quais também envolvem ânions oxigênio. Em C3 também são verificadas as menores contribuições eletrônica (-3,8 kcal mol⁻¹, 56%) e geométrica (-3,0 kcal mol⁻¹, 44%). Sobre o sítio C1 (Pd-Al_t) o efeito total da MSI não é muito acentuado (-8,9 kcal mol⁻¹), porém é superior ao observado sobre D1 (-3,8 kcal mol⁻¹), onde paládio ancora o mais próximo possível ao Al_t localizado na segunda camada do aglomerado de γ -alumina. Assim como sobre a face (110D), a contribuição eletrônica (-3,2 kcal mol⁻¹, 36%) é inferior à geométrica (-5,7 kcal mol⁻¹, 64%).

No modo *bridge*, entretanto, verifica-se um comportamento bastante diferente ao observado sobre a face (110D). A adsorção de NO no sítio C1C3 é a mais atenuada de todas ($\Delta E_{\text{total}} = -30,8$ kcal mol⁻¹), e esta variação de energia é quase totalmente consequência de um efeito eletrônico (-28,4 kcal mol⁻¹, 92%). Este maior efeito no sítio *bridge* faz com que ele não seja o preferencial na presença do suporte. Tal

¹⁹ As informações adicionais sobre os demais modos de adsorção de NO formados sobre Pd₄ *butterfly* isolado são mostradas no APÊNDICE A, Figura 44 e Tabela 26 (p. 249).

comportamento pode estar relacionado à presença do cátion Al_i (ligado à $Pd(1)$) e à proximidade de dois Al_o de $Pd(3)$ neste sítio (Tabela 4, p. 145). O fluxo $Pd \rightarrow Al$ apontado como preferencial deve ser o responsável pela alta contribuição eletrônica verificada neste modo, sendo mais um indicativo de que a transferência de elétrons $Pd \rightarrow \gamma$ -alumina é mais intensa sobre a face (110C) em comparação com a (110D). Este comprometimento dos átomos de paládio com os cátions Al deve, inclusive, justificar a menor retrodoação $Pd \rightarrow NO$ em C1C3, quando comparado ao modo *bridge* D1D2, o qual envolve apenas ânions oxigênio.

Estes resultados mostram que os sítios onde a molécula NO adsorve mais fortemente envolvem átomos de paládio coordenados a ânions oxigênio, enquanto que os sítios mais fracos, envolvem Al_o diretamente (ou apresentam alguma influência destes cátions), em ambas as superfícies (110C) e (110D) (Tabela 6 e Figura 27, p. 160 e 161). Tal comportamento pode estar relacionado à distribuição de carga nos átomos de paládio dentro dos complexos $Pd_4/(110)$. Como os átomos de paládio ancorados sobre os ânions oxigênio são os mais positivos, eles se comportam como centros ácidos de Lewis, os quais têm maior capacidade de atrair a molécula NO. A densidade eletrônica nos átomos de paládio adsorvidos em sítios de Al, entretanto, é maior, o que pode induzir a uma interação repulsiva com o NO.

A análise de carga NBO mostra que a densidade eletrônica em NO adsorvido em modo *bridge* aumenta na ausência da γ -alumina. Entretanto, a capacidade de Pd_4 de retrodoar elétrons para a molécula é maior no arranjo *butterfly* do que no *boat*. Enquanto no primeiro a carga negativa sobre NO mais do que dobra (de $-0,104 \text{ e}$ para $-0,236 \text{ e}$), no último esta é apenas 26% maior (de $-0,370 \text{ e}$ para $-0,467 \text{ e}$, Tabelas 6 e 8). Corroborando com este resultado, a energia de estabilização envolvida na retrodoação $Pd \rightarrow NO$ aumenta um pouco mais em Pd_4 *butterfly* (45%, de $28,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ para $41,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) do que em *boat* (40%, de $37,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ a $52,0 \text{ kcal mol}^{-1}$), na ausência de suporte (Tabela 7, p. 163).

A energia de deleção envolvida na interação entre os átomos de paládio aumenta em 3,2 vezes com a presença de NO ancorado em Pd_4 *butterfly* (de $40,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ para $131,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, Gráfico 7 – c, p. 153), uma proporção similar ao aumento verificado na presença do suporte. Tais resultados, assim como verificado para o arranjo *boat*, sugerem que o ancoramento da molécula NO intensifica a MMI

na mesma magnitude (em torno de três vezes), independentemente da presença do suporte ou da superfície (110) exposta pela γ -alumina.

Com o conjunto de resultados apresentados na Parte I desta Tese foi possível obter informações importantes acerca do efeito da exposição de duas superfícies (110) distintas da γ -alumina na MSI e na MMI e de como estes dois processos, atuando sinergisticamente, influenciam na nucleação de um quinto átomo de paládio em Pd_4/γ -alumina e na adsorção de NO neste complexo. Para isto, uma série de parâmetros foram calculados, tais como: os *energéticos*, que permitiram estimar a intensidade da MSI, total e por sítio, da MMI, da interação catalisador-adsorvato e a contribuição das duas primeiras interações para a estabilidade do sistema e investigar a natureza das ligações Pd-íon; os *eletrônicos*, que possibilitaram observar o sentido e a magnitude dos fluxos eletrônicos metal-suporte e metal-molécula, os principais orbitais envolvidos nestes processos, inferir algumas informações a respeito das transferências metal-metal e de como estas três atuam em conjunto e também identificar o caráter ácido-base dos cátion Al em ambas as superfícies; os *geométricos*, que em associação aos demais reforçaram as proposições levantadas. A partir destas observações é possível, então, sugerir qual destas superfícies (110) poderia conferir maior estabilidade ao catalisador quanto ao processo de sinterização e maior atividade frente à molécula NO.

4.2 Parte II – Estudo do crescimento sequencial de aglomerados de paládio (Pd_n , $n=1-7$) sobre a superfície (110D) da γ -alumina

Para melhor compreender o processo inicial de crescimento de um aglomerado Pd_n sobre a γ -alumina, foi realizada a deposição sequencial de átomos de paládio até $n=7$ sobre a superfície (110D) do suporte. Nesta etapa são avaliados os processos de adsorção e nucleação dos átomos de paládio e de como as interações metal-suporte e metal-metal as influenciam, por meio da obtenção de parâmetros geométricos, energéticos e eletrônicos, os quais são descritos e discutidos nas Seções 4.2.1 e 4.2.2 a seguir.

4.2.1 Modelo de γ -alumina $\text{Al}_{47}\text{O}_{77}\text{H}_{13}$

O modelo estendido $\text{Al}_{47}\text{O}_{77}\text{H}_{13}$ foi construído de forma a expor majoritariamente a superfície (110D) da γ -alumina, em um arranjo do tipo espinélio. A Figura 31 apresenta o arranjo estrutural para este modelo. Esta face expõe um total de trinta íons, dentre estes, vinte ânions oxigênio tetraédricos, os quais são di- (O_{di}) e tricoordenados (O_{tr}), e dez cátions alumínio octaédricos (Al_{o}), todos tetracoordenados, além de três hidroxilas.

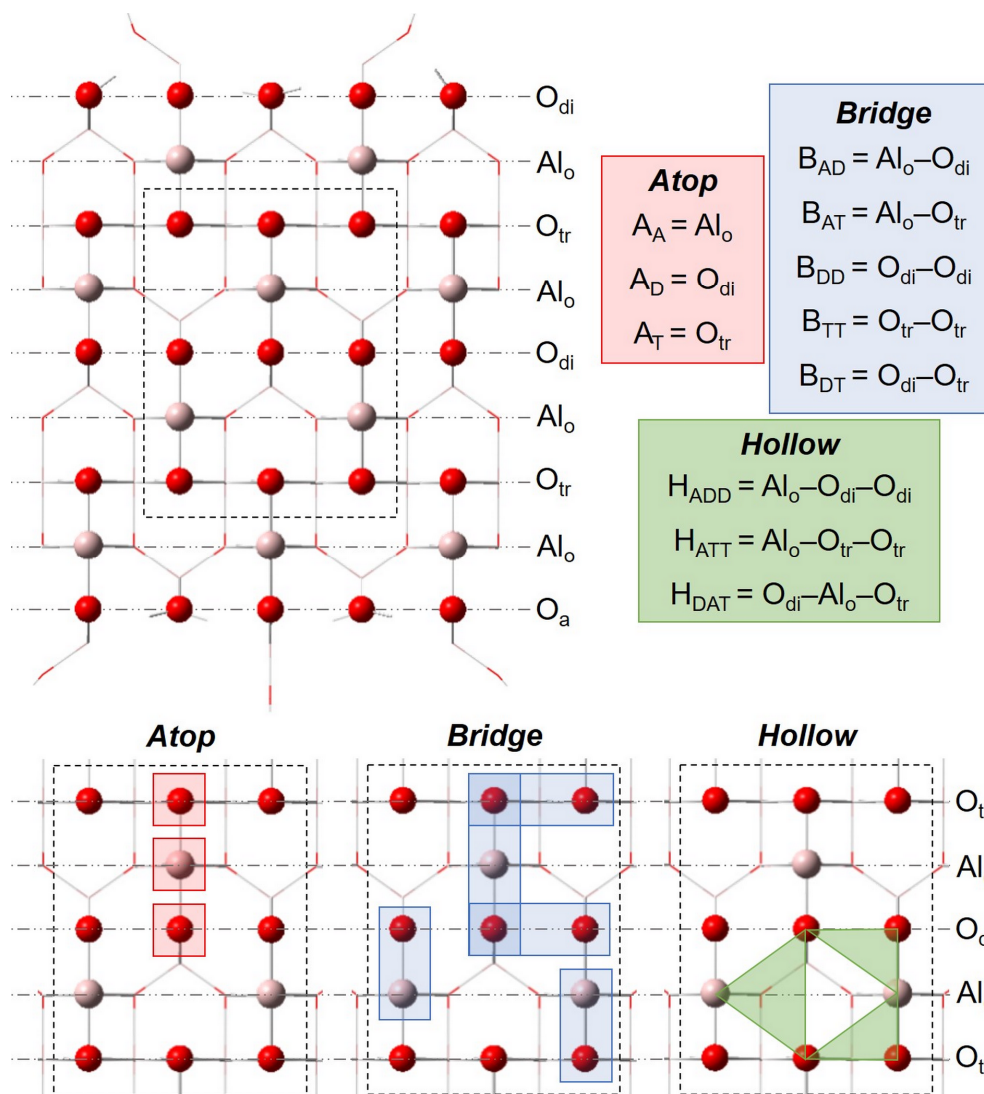
Tabela 10 – Energia relativa (E_{rel} , em kcal mol^{-1}) e contaminação de spin (S^2 e $S^2(\text{A})$, A=aniquilado) calculados para o modelo de γ -alumina $\text{Al}_{47}\text{O}_{77}\text{H}_{13}$ em diferentes estados de spin eletrônico (ESE) com a metodologia 3-21G/6-31G(d)/LC- ω PBE

ESE	S	S^2	$S^2(\text{A})$	E_{rel}
Singleto	0	0,00	0,00	0,00
Tripleto	1	2,02	2,00	47,20
Quintupletto	2	6,02	6,00	112,13
Septeto	3	12,05	12,00	171,12

Fonte: O autor, 2021.

Neste modelo o estado de spin eletrônico singleto é o mais estável. A Tabela 10 mostra as energias relativas aos demais estados calculados tripleto ($S=1$), quintupletto ($S=2$) e septeto ($S=3$). Ao longo do texto, em todas as estruturas envolvendo este aglomerado de γ -alumina será utilizado o termo (110D)* (* somente para diferenciar do modelo menor que expõe a face (110D) na Parte I desta Tese).

Figura 31 – Nomenclatura adotada para identificar todas as possibilidades de modos de adsorção sobre a superfície (110D) do modelo $\text{Al}_{47}\text{O}_{77}\text{H}_{13}$



Legenda: Para facilitar a visualização, a representação dos íons pertencentes às 2ª e 3ª camadas do modelo de γ -alumina foi modificada.

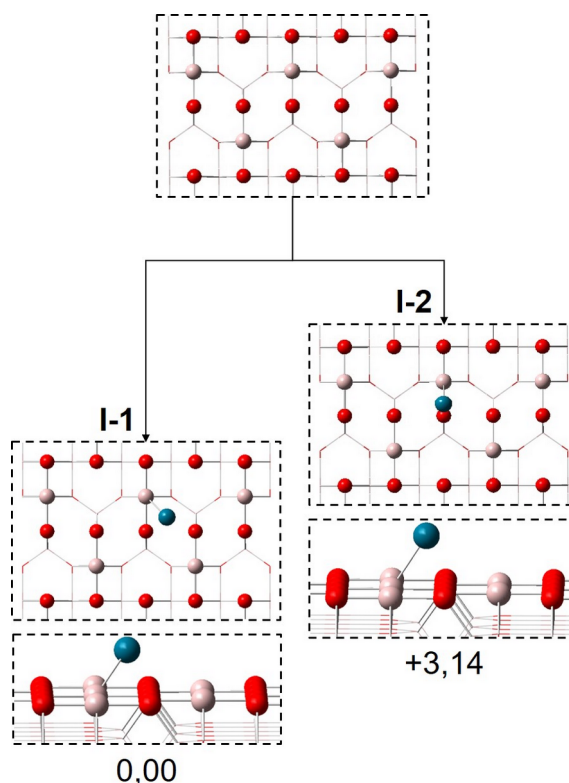
Fonte: O autor, 2021.

4.2.2 Crescimento da partícula Pd_n sobre $\text{Al}_{47}\text{O}_{77}\text{H}_{13}$

Após a definição do estado de spin eletrônico de mais baixa energia para o modelo $\text{Al}_{47}\text{O}_{77}\text{H}_{13}$, iniciou-se o estudo do crescimento de um aglomerado de paládio sobre o suporte γ -alumina. A aproximação do primeiro átomo de paládio foi feita dentro da área delimitada pelo retângulo central representativo de todas as possibilidades de

modos (*atop*, *bridge* e *hollow*) e sítios de adsorção na superfície (110D), mostrado na Figura 31.

Figura 32 – Vistas superior e lateral das estruturas mais estáveis (E_{rel} , kcal mol⁻¹) formadas para o conjunto Pd₁/(110D)*



Legenda: Para facilitar a visualização, foi escolhido apresentar apenas a área central das estruturas e a representação dos íons pertencentes às 2ª e 3ª camadas do modelo de γ -alumina foi modificada.

Fonte: O autor, 2021.

Destas formas iniciais testadas, um total de quatro estruturas foram formadas. A partir deste ponto do texto, uma nomenclatura será adotada para facilitar a identificação de todos os aglomerados. O termo n-N será utilizado, onde n refere-se à quantidade de átomos de paládio ancorados sobre Al₄₇O₇₇H₁₃, de 1 a 7 em algarismo romano (I–VII), e N refere-se à ordem de estabilidade, em algarismo arábico. Desta forma, as quatro configurações resultantes para Pd₁/(110D)* são denominadas I-1, I-2, I-3 e I-4, sendo I-1 a mais estável e I-4 a menos estável (maior energia relativa, Equação 169, p. 131). Apenas aquelas mais estáveis, dentro de um limite de até 5,0 kcal mol⁻¹ de energia relativa à forma mais estável, são mostradas na Figura 32. As demais estruturas estão dispostas no APÊNDICE B, Figura 47, p. 258.

Na estrutura de mais baixa energia para o conjunto $\text{Pd}_1/(110\text{D})^*$, I-1, paládio adsorve em modo *hollow* (H_{ADD}), sobre um Al_o e dois O_{di} (Figuras 32 e 31). Na segunda forma mais estável, I-2, cuja energia relativa é igual a $+3,1 \text{ kcal mol}^{-1}$, a adsorção ocorre em modo *bridge* (B_{AD}), envolvendo um Al_o e um O_{di} . A adsorção em modo *hollow* H_{ADD} envolve uma energia de $-50,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Equação 168, p. 131), a qual diminui um pouco no modo *bridge* B_{AD} , $-48,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, como mostra a Tabela 11. As demais configurações formadas, I-3 (sítio B_{DT}) e I-4 (sítio B_{AT}), são $13,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $21,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos estáveis que a primeira, respectivamente (Figura 47). Em comparação com os modelos $\text{Pd}_{1(\text{oti})}/\text{Al}_{13}\text{O}_{23}\text{H}_7$ apresentados na primeira parte, observa-se que a adsorção de um átomo de paládio sobre um sítio semelhante H_{ADD} (Figura 23 – a, c, p. 146) envolve uma energia de $-44,6 \text{ kcal mol}^{-1}$, sendo a diferença para o modelo maior de apenas $5,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, a qual é provocada pela mudança do funcional e do tamanho do aglomerado de γ -alumina.

Tabela 11 – Energia relativa (E_{rel}) entre as estruturas $\text{Pd}_n/(110\text{D})^*$ ($n=1-3$) formadas, energia de adsorção (E_{ad}) de Pd_n sobre o suporte (todas as energias em kcal mol^{-1}) e distâncias médias de ligação Pd-X ($\bar{d}$ em Å, $X = \text{Al}_o$, O e Pd) nestes conjuntos

Estrutura	I-1	I-2	II-1	II-2	II-3	III-1	III-2	III-3	III-4
E_{rel}	0,00	+3,14	0,00	+1,94	+2,83	0,00	+2,31	+3,85	+4,60
E_{ad}	-50,26	-48,17	-95,63	-97,77	-92,82	-139,08	-187,42	-186,49	-221,78
$\bar{d}(\text{Pd-Al}_o)$	2,338	2,337	2,362	2,337	2,364	2,367	2,410	2,420	2,416
$\bar{d}(\text{Pd-O})$	2,296	2,073	2,304	2,300	2,330	2,335	2,384	2,375	2,338
$\bar{d}(\text{Pd-Pd})$			3,186	5,451	3,177	3,258	2,871	2,895	2,981

Legenda: O limite considerado para o cálculo da média é de $3,000 \text{ Å}$ para Pd-íon e $3,300 \text{ Å}$ para Pd-Pd. Estes valores foram escolhidos com base nas distâncias máximas Pd-X verificadas para átomos vizinhos.

Fonte: O autor, 2021.

As distâncias de ligação médias Pd-X ($\bar{d}$, $X = \text{Al}_o$ e O) foram analisadas nas estruturas mais estáveis mostradas na Figura 32. Os valores para Pd- Al_o são iguais em ambos os sítios *hollow* e *bridge* formados, $2,338 \text{ Å}$, os quais são ligeiramente mais curtos do que a distância experimental na liga PdAl ($2,460-2,670 \text{ Å}$, ETTENBERG; KOMAREK; MILLER, 1971). Quanto às ligações Pd-O, observa-se que a distância é

mais curta no sítio *bridge* B_{AD}, igual a 2,073 Å, a qual está em proximidade com o valor experimental no óxido PdO, 2,020 Å (KEATING et al., 2013; VALERO; RAYBAUD; SAUTET, 2006). Já no sítio *hollow* H_{ADD}, este comprimento é mais longo, 2,296 Å (Tabela 11).

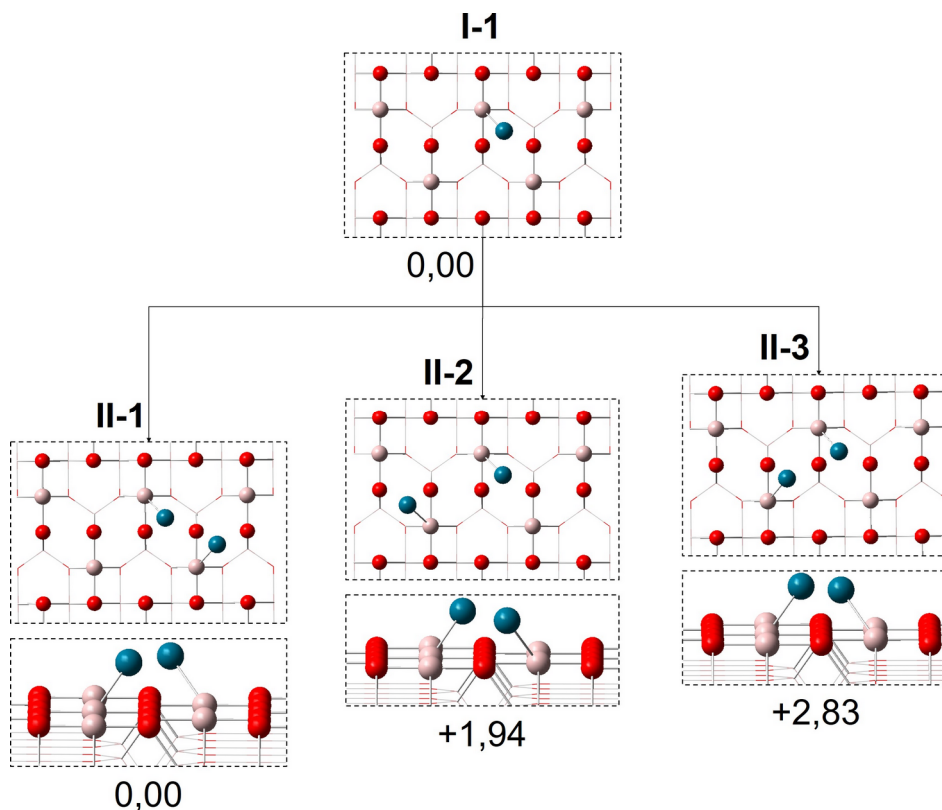
O critério adotado para a aproximação do segundo átomo de paládio sobre o sistema Pd₁/(110D)* segue a ordem de estabilidade das estruturas formadas. Somente foram selecionadas aquela de menor energia (I-1, E_{rel} = 0,0 kcal mol⁻¹) e aquelas que apresentam energia relativa de no máximo 5,0 kcal mol⁻¹ (neste caso apenas I-2, E_{rel} = +3,1 kcal mol⁻¹). A aproximação do segundo átomo foi feita nas vizinhanças do primeiro, em todas as possibilidades de sítios de adsorção e ainda respeitando a área central delimitada pelo retângulo mostrado na Figura 31.

Um total de seis estruturas foram formadas para o conjunto Pd₂/(110D)*. A Figura 33 mostra as três configurações mais estáveis (de II-1 a II-3). As formas resultantes da aproximação do segundo átomo de paládio em I-2 são as mesmas que algumas das estruturas geradas a partir de I-1 e, por este motivo, não serão ilustradas. As três demais, II-4, II-5 e II-6, têm energias relativas que variam entre +6,1 kcal mol⁻¹ e +8,2 kcal mol⁻¹ (APÊNDICE B, Figura 48, p. 259).

Dentro do grupo de estruturas Pd₂/(110D)* mais estáveis selecionadas, os dois átomos de paládio ancoram sobre sítios *hollow* do tipo H_{ADD}. Para a configuração II-1, a energia envolvida na adsorção de Pd₂ é de -95,6 kcal mol⁻¹, quase o dobro da observada para um átomo de paládio no mesmo sítio *hollow* H_{ADD} (-50,3 kcal mol⁻¹, Tabela 11). As demais formas são apenas 1,9 kcal mol⁻¹ (II-2) e 2,8 kcal mol⁻¹ (II-3) menos estáveis que a primeira (Figura 33) e apresentam energias de adsorção próximas, iguais a -97,8 kcal mol⁻¹ e -92,8 kcal mol⁻¹, respectivamente.

As distâncias Pd-Al_o e Pd-O variam em uma faixa de valores um pouco maiores que o observado em Pd₁/(110D)*, entre 2,337 Å e 2,364 Å e entre 2,300 Å e 2,330 Å, respectivamente (Tabela 11). Já a ligação Pd-Pd mede 3,186 Å em II-1, 5,451 Å em II-2 e 3,177 Å em II-3, sendo todos os valores superiores à distância no *bulk* (2,751 Å, LIDE, 1996).

Figura 33 – Vistas superior e lateral das estruturas mais estáveis (E_{rel} , kcal mol⁻¹) formadas para o conjunto Pd₂/(110D)*



Legenda: Para facilitar a visualização, foi escolhido apresentar apenas a área central das estruturas e a representação dos íons pertencentes às 2ª e 3ª camadas do modelo de γ-alumina foi modificada.

Fonte: O autor, 2021.

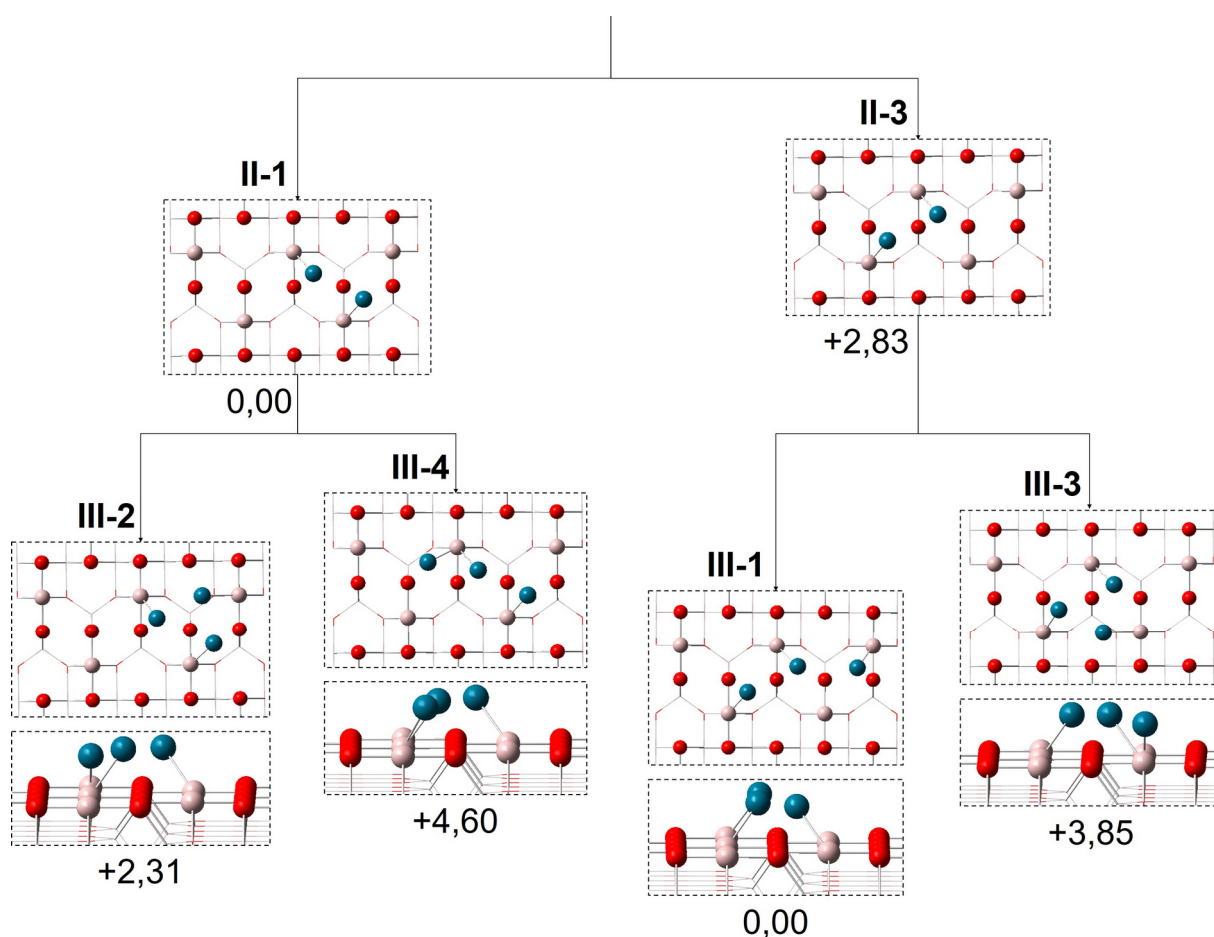
Para a adsorção do terceiro átomo de paládio foram escolhidas como ponto de partida as três estruturas mais estáveis para Pd₂/(110D)*, II-1, II-2 e II-3. Novamente considerou-se todas as possibilidades de sítios de adsorção sobre a γ-alumina nas proximidades dos dois primeiros átomos de paládio. Esta etapa resultou num total de sete configurações para Pd₃/(110D)*. Quatro destas foram selecionadas como as mais estáveis, III-1 (0,0 kcal mol⁻¹), III-2 (+2,3 kcal mol⁻¹), III-3 (+3,8 kcal mol⁻¹) e III-4 (+4,6 kcal mol⁻¹), como mostra a Figura 34. As demais, III-5 a III-7, apresentam energias relativas entre +8,8 kcal mol⁻¹ e +9,8 kcal mol⁻¹ (APÊNDICE B, Figura 49, p. 259).

Os resultados apontam que três átomos de paládio adsorvem em arranjos angular ou triangular sobre (110D)*, sendo este primeiro o de maior estabilidade (III-1). Para a forma angular, todos os átomos de paládio ancoram no mesmo tipo de sítio *hollow* H_{ADD}, enquanto que para a formação da geometria triangular a adsorção

envolve sítios H_{ADD} e H_{DAT} . A energia de adsorção de Pd_3 varia em uma faixa ampla, entre $-139,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-221,8 \text{ kcal mol}^{-1}$.

As distâncias de ligação $Pd-Al_o$ e $Pd-O$ são, em geral, maiores do que em $Pd_2/(110D)^*$, apresentando valores entre $2,367 \text{ \AA}$ e $2,420 \text{ \AA}$ e entre $2,335 \text{ \AA}$ e $2,384 \text{ \AA}$, respectivamente. Já o comprimento de ligação médio $Pd-Pd$ é superior nos arranjos Pd_3 angulares, $3,258 \text{ \AA}$ (III-1) e $2,981 \text{ \AA}$ (III-4), quando comparado com aqueles nos arranjos triangulares, $2,871 \text{ \AA}$ (III-2) e $2,895 \text{ \AA}$ (III-3, Tabela 11).

Figura 34 – Vistas superior e lateral das estruturas mais estáveis (E_{rel} , kcal mol^{-1}) formadas para o conjunto $Pd_3/(110D)^*$



Legenda: Para facilitar a visualização, foi escolhido apresentar apenas a área central das estruturas e a representação dos íons pertencentes às 2ª e 3ª camadas do modelo de γ -alumina foi modificada.

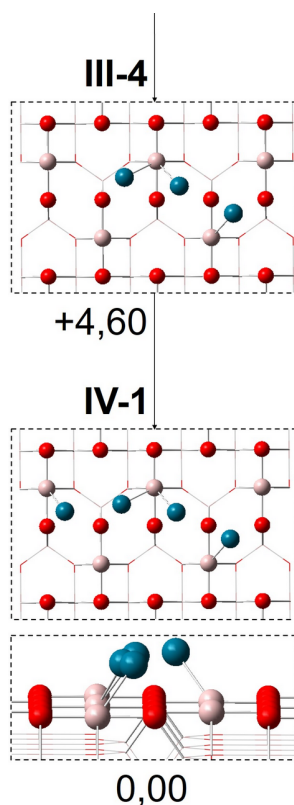
Fonte: O autor, 2021.

A partir destas quatro configurações mais estáveis para $Pd_3/(110D)^*$ foi aproximado o quarto átomo de paládio. Um total de treze estruturas foram obtidas, porém apenas uma delas foi selecionada (IV-1, Figura 35), devido às demais

apresentarem energia relativa acima de $5,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (IV-2 a IV-13 entre $+8,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $+58,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, APÊNDICE B, Figura 50, p. 260).

O arranjo de maior estabilidade para Pd_4 sobre $(110\text{D})^*$ é angular, onde todos os átomos de paládio ancoram em modo *hollow* H_{ADD} , e envolve uma energia de adsorção superior à faixa descrita para Pd_3 , igual a $-265,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabelas 11 e 12). As distâncias de ligação Pd-Al_o e Pd-O estão dentro das faixas reportadas para Pd_3 , sendo iguais a $2,416 \text{ \AA}$ e $2,351 \text{ \AA}$, respectivamente. O mesmo comportamento é observado para o comprimento de ligação Pd-Pd , que é igual a $2,983 \text{ \AA}$.

Figura 35 – Vistas superior e lateral das estruturas mais estáveis (E_{rel} , kcal mol^{-1}) formadas para o conjunto $\text{Pd}_4/(110\text{D})^*$



Legenda: Para facilitar a visualização, foi escolhido apresentar apenas a área central das estruturas e a representação dos íons pertencentes às 2ª e 3ª camadas do modelo de γ -alumina foi modificada.

Fonte: O autor, 2021.

É interessante destacar que, por este método sequencial de deposição de paládio átomo a átomo, a primeira conformação para Pd_4 mais próxima de uma planar é $8,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos estável que a angular e, um tetraedro, é $18,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Figura 50). Tais conformações se diferenciam daquela formada sobre o modelo apresentado na Parte I, porém é preciso considerar que, nesse caso, o método de

deposição envolve os quatro átomos de paládio em um arranjo de partida planar, o que pode privilegiar já inicialmente as interações entre os átomos metálicos.

Tabela 12 – Energia relativa (E_{rel}) entre as estruturas $Pd_n/(110D)^*$ ($n=4$ e 5) formadas, energia de adsorção (E_{ad}) de Pd_n sobre o suporte (todas as energias em $kcal\ mol^{-1}$) e distâncias médias de ligação $Pd-X$ ($\bar{d}$ em Å, $X = Al_o, O$ e Pd) nestes conjuntos

Estrutura	IV-1	V-1	V-2	V-3
E_{rel}	0,00	0,00	+3,12	+4,69
E_{ad}	-265,77	-207,57	-201,47	-181,47
$\bar{d}(Pd-Al_o)$	2,410	2,549	2,447	2,440
$\bar{d}(Pd-O)$	2,351	2,273	2,369	2,378
$\bar{d}(Pd-Pd)$	2,983	2,806	2,999	2,993

Legenda: O limite considerado para o cálculo da média é de 3,000 Å para $Pd-ion$ e 3,300 Å para $Pd-Pd$. Estes valores foram escolhidos com base nas distâncias máximas $Pd-X$ verificadas para átomos vizinhos.

Fonte: O autor, 2021.

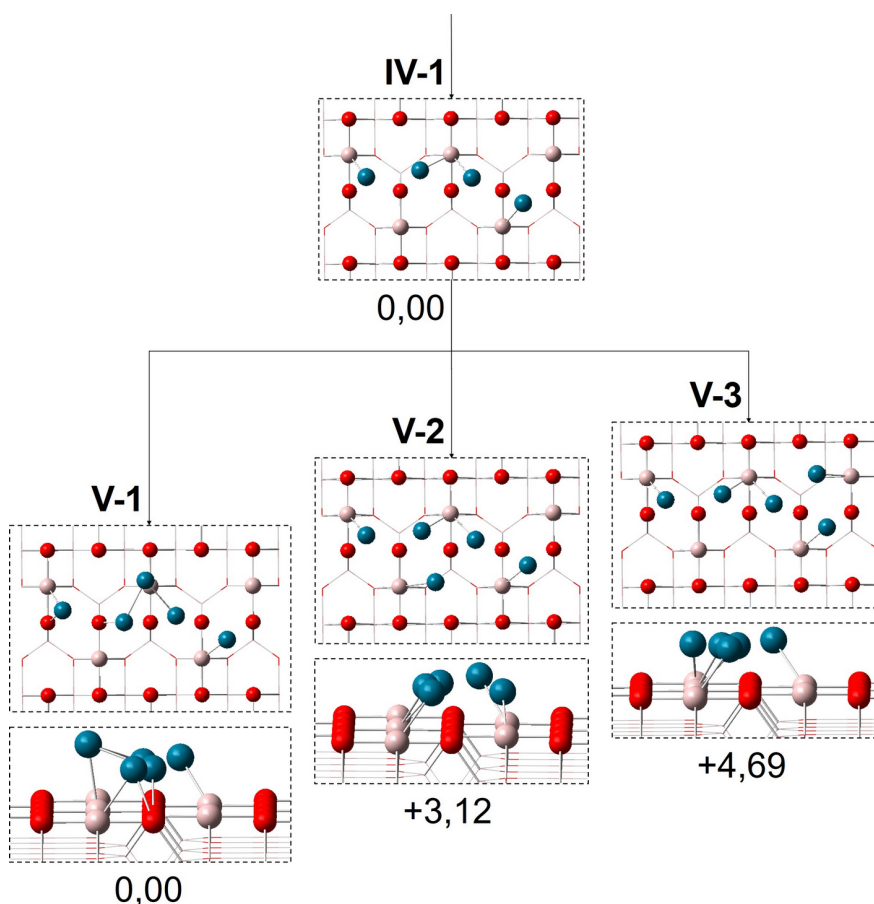
Na aproximação do quinto átomo de paládio sobre IV-1, cinco estruturas resultantes foram obtidas, sendo selecionada apenas as três mais estáveis: V-1 (0,0 $kcal\ mol^{-1}$), V-2 (+3,1 $kcal\ mol^{-1}$) e V-3 (+4,7 $kcal\ mol^{-1}$) (Figura 36). As formas V-4 e V-5 apresentam energias relativas iguais a +5,7 $kcal\ mol^{-1}$ e +16,8 $kcal\ mol^{-1}$, respectivamente (APÊNDICE B, Figura 51, p. 261).

A formação do aglomerado Pd_5 sobre $(110D)^*$ envolve o aparecimento de um arranjo triangular. É interessante notar que este arranjo não é o mais estável para Pd_3 , o que indica que o mesmo passa a ser favorável sobre o suporte γ -alumina somente na presença de um número maior de átomos de paládio. Além disso, estes resultados apontam $n=5$ como o ponto de mudança de um crescimento linear (unidimensional) do aglomerado para bidimensional. A energia de adsorção diminui em relação à Pd_4 , variando numa faixa entre -181,5 $kcal\ mol^{-1}$ e -207,6 $kcal\ mol^{-1}$ (Tabela 12).

A maior parte dos átomos se mantém ancorados em sítios *hollow* H_{ADD} ou H_{DAT} , porém em V-1, o quinto átomo adsorve em modo *ontop* A_A , sobre um Al_o . A distância $Pd-Al_o$ passa a variar em valores superiores ao observado em $Pd_4/(110D)^*$, entre 2,440 Å e 2,549 Å. Em V-1, especificamente, o comprimento de ligação $Pd-O$ encurta,

para 2,273 Å, enquanto que nos demais conjuntos há um aumento em relação à Pd₄, sendo iguais a 2,369 Å (V-2) e 2,378 Å (V-3). Já a distância Pd-Pd compreende valores entre 2,806 Å e 2,999 Å (Tabela 12).

Figura 36 – Vistas superior e lateral das estruturas mais estáveis (E_{rel} , kcal mol⁻¹) formadas para o conjunto Pd₅/(110D)*

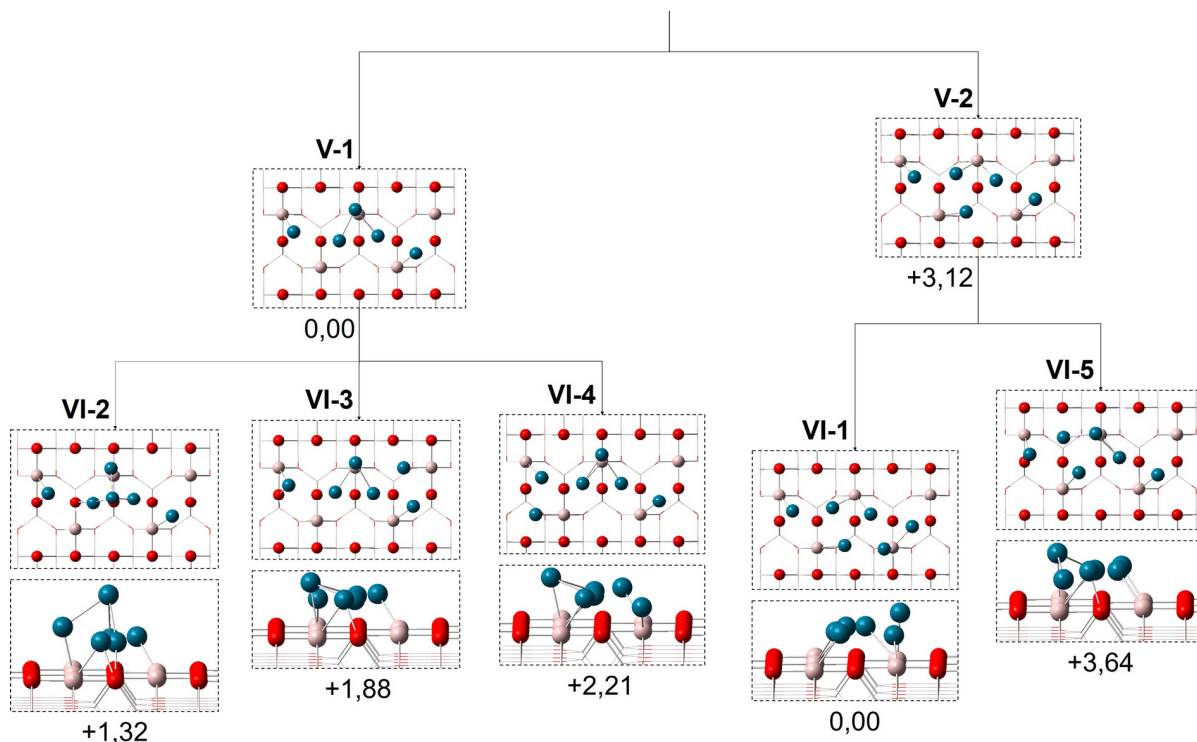


Legenda: Para facilitar a visualização, foi escolhido apresentar apenas a área central das estruturas e a representação dos íons pertencentes às 2^a e 3^a camadas do modelo de γ -alumina foi modificada.

Fonte: O autor, 2021.

Para o crescimento até o sexto átomo de paládio foram consideradas as formas mais estáveis V-1, V-2 e V-3. Um total de quatorze estruturas foram obtidas, sendo apenas cinco destas selecionadas (Figura 37). As formas VI-2 a VI-5 apresentam energias relativas de até +3,6 kcal mol⁻¹. As demais configurações, VI-6 a VI-14, são entre 7,4 kcal mol⁻¹ e 16,1 kcal mol⁻¹ menos estáveis que VI-1 (APÊNDICE B, Figura 52, p. 262).

Figura 37 – Vistas superior e lateral das estruturas mais estáveis (E_{rel} , kcal mol⁻¹) formadas para o conjunto Pd₆/(110D)*



Legenda: Para facilitar a visualização, foi escolhido apresentar apenas a área central das estruturas e a representação dos íons pertencentes às 2^a e 3^a camadas do modelo de γ -alumina foi modificada.

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 13 – Energia relativa (E_{rel}) entre as estruturas Pd₆/(110D)* formadas, energia de adsorção (E_{ad}) de Pd_n sobre o suporte (todas as energias em kcal mol⁻¹) e distâncias médias de ligação Pd-X ($\bar{d}$ em Å, X = Al_o, O e Pd) nestes conjuntos

Estrutura	VI-1	VI-2	VI-3	VI-4	VI-5
E_{rel}	0,00	+1,32	+1,88	+2,21	+3,64
E_{ad}	-223,78	-213,70	-226,73	-233,33	-222,15
$\bar{d}$ (Pd-Al _o)	2,493	2,538	2,559	2,503	2,473
$\bar{d}$ (Pd-O)	2,341	2,281	2,334	2,307	2,278
$\bar{d}$ (Pd-Pd)	2,954	2,810	2,849	2,836	2,897

Legenda: O limite considerado para o cálculo da média é de 3,000 Å para Pd-íon e 3,300 Å para Pd-Pd. Estes valores foram escolhidos com base nas distâncias máximas Pd-X verificadas para átomos vizinhos.

Fonte: O autor, 2021.

Para este tamanho de aglomerado de paládio é observada a formação da primeira estrutura tridimensional (3D) VI-2, apenas 1,3 kcal mol⁻¹ menos estável que VI-1. Isso mostra que o arranjo tetraédrico só passa a ter maior estabilidade na presença de um número maior que quatro átomos de paládio. A energia de adsorção aumenta em relação à Pd₅, variando numa faixa entre -213,7 kcal mol⁻¹ e -233,3 kcal mol⁻¹ (Tabelas 12 e 13).

As distâncias de ligação Pd-Al_o caminham para valores mínimo e máximo maiores que em Pd₅, entre 2,473 Å e 2,559 Å, enquanto que Pd-O se mantém similar, entre 2,278 Å e 2,341 Å. Nestas configurações pode-se observar que alguns átomos de paládio migram do modo *hollow* H_{ADD} para o *bridge* B_{DD} ou B_{AD} (Figura 37). O comprimento de ligação Pd-Pd se mantém numa faixa similar à vista em Pd₅/(110D)*, entre 2,810 Å e 2,954 Å (Tabela 13).

Na aproximação do sétimo átomo de paládio, sete estruturas foram selecionadas como as mais estáveis de um total de vinte e oito (Figura 38). As energias relativas de VII-2 a VII-7 são até 4,9 kcal mol⁻¹ menos estáveis que VII-1 e as demais variam (VII-8 a VII-28) entre +5,2 kcal mol⁻¹ e +18,0 kcal mol⁻¹ (APÊNDICE B, Figura 53, p. 263).

Tabela 14 – Energia relativa (E_{rel}) entre as estruturas Pd₇/(110D)* formadas, energia de adsorção (E_{ad}) de Pd_n sobre o suporte (todas as energias em kcal mol⁻¹) e distâncias médias de ligação Pd-X ($\bar{d}$ em Å, X = Al_o, O e Pd) nestes conjuntos

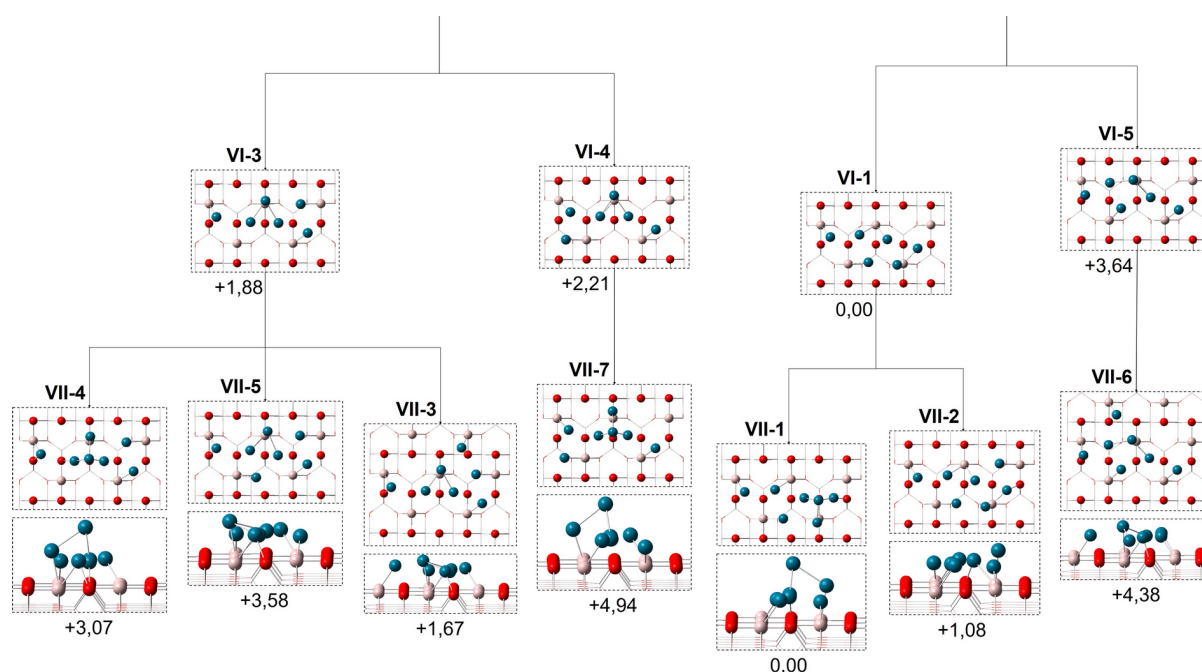
Estrutura	VII-1	VII-2	VII-3	VII-4	VII-5	VII-6	VII-7
E_{rel}	0,00	+1,08	+1,67	+3,07	+3,58	+4,38	+4,94
E_{ad}	-238,02	-252,02	-262,65	-238,34	-226,99	-262,29	-242,52
$\bar{d}$ (Pd-Al _o)	2,540	2,489	2,514	2,583	2,530	2,469	2,515
$\bar{d}$ (Pd-O)	2,311	2,380	2,327	2,346	2,378	2,375	2,338
$\bar{d}$ (Pd-Pd)	2,875	2,905	2,896	2,842	2,871	2,893	2,828

Legenda: O limite considerado para o cálculo da média é de 3,000 Å para Pd-íon e 3,300 Å para Pd-Pd. Estes valores foram escolhidos com base nas distâncias máximas Pd-X verificadas para átomos vizinhos.

Fonte: O autor, 2021.

Dentre as estruturas mais estáveis, em três delas, VII-1, VII-2 (+3,1 kcal mol⁻¹) e VII-7 (+4,9 kcal mol⁻¹), o aglomerado Pd₇ apresenta um arranjo 3D, caracterizado pela formação de um tetraedro, como mostra a Figura 38. Este resultado reforça que a formação de um tetraedro só passa ser estável na presença de um número maior que quatro de átomos de paládio e mostra que n=7 parece ser o ponto de mudança de um crescimento 2D para 3D. A energia de adsorção de Pd₇ varia numa faixa de -227,0 kcal mol⁻¹ a -262,6 kcal mol⁻¹.

Figura 38 – Vistas superior e lateral das estruturas mais estáveis (E_{rel}, kcal mol⁻¹) formadas para o conjunto Pd₇/(110D)*



Legenda: Para facilitar a visualização, foi escolhido apresentar apenas a área central das estruturas e a representação dos íons pertencentes às 2^a e 3^a camadas do modelo de γ -alumina foi modificada.

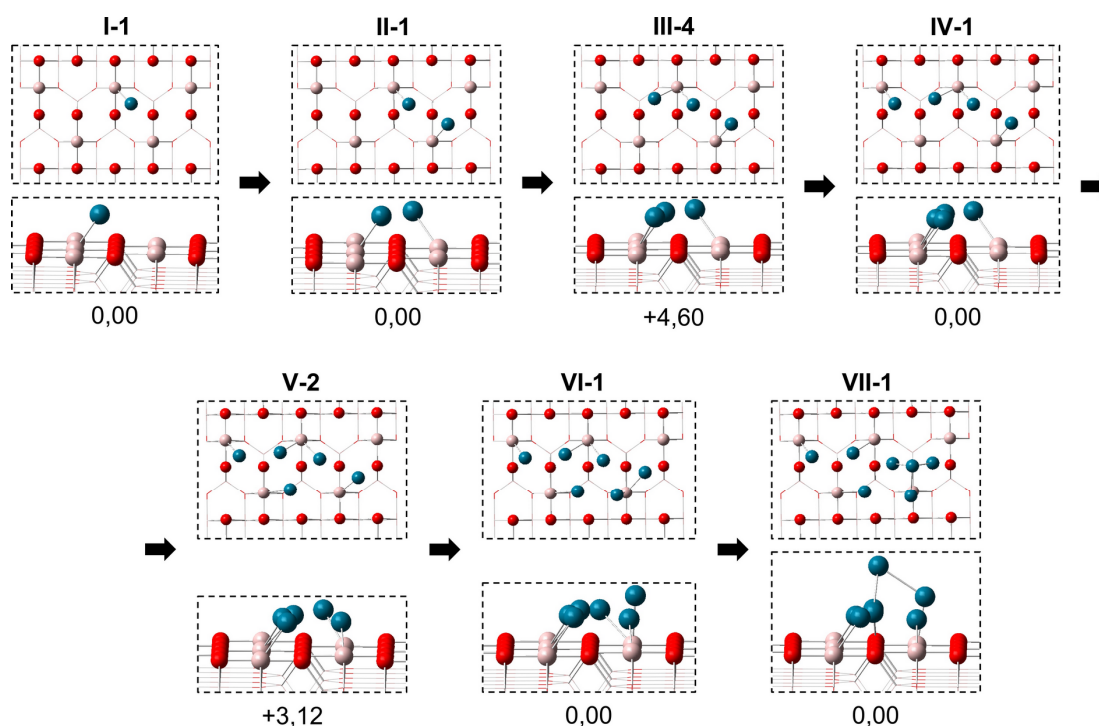
Fonte: O autor, 2021.

As distâncias de ligação Pd-Al_o passam a variar numa faixa mais ampla que em Pd₆/(110D)*, entre 2,469 Å e 2,583 Å, e o valor máximo para Pd-O aumenta, estando os valores entre 2,311 Å e 2,380 Å. Já o comprimento de ligação Pd-Pd mantém valores compreendidos na mesma faixa vista para Pd₆, entre 2,828 Å e 2,905 Å (Tabelas 13 e 14).

Após a obtenção de um grupo grande de estruturas Pd_n/(110D)* (n=1-7), foi feita a escolha de uma estrutura para cada n para compor um possível caminho de crescimento do aglomerado de paládio sobre o suporte γ -alumina. Nesta seleção

considerou-se as configurações que levariam à maior estabilidade global do sistema, mensurada pela energia relativa, como é mostrado na Figura 39. Quase todas as estruturas são as mais estáveis em cada tamanho de aglomerado, exceto para Pd_3 e Pd_5 , cujas formas são a quarta (III-4) e a segunda (V-2) em ordem de estabilidade, respectivamente. O crescimento do aglomerado para $n+1$ a partir destas configurações leva a um maior abaixamento da energia e, por este motivo, as mesmas foram selecionadas.

Figura 39 – Caminho selecionado de maior estabilidade (E_{rel} , em kcal mol^{-1}) para o crescimento de um aglomerado de paládio Pd_n ($n=1-7$) sobre o modelo de γ -alumina $\text{Al}_{47}\text{O}_{77}\text{H}_{13}$



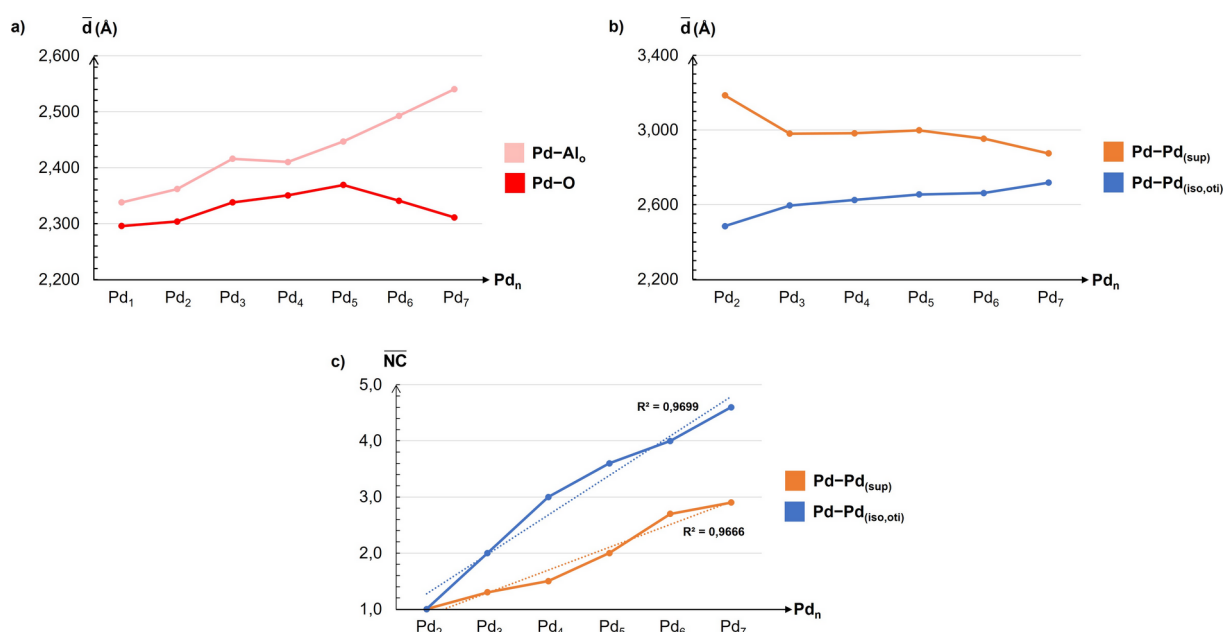
Legenda: Para facilitar a visualização, foi escolhido apresentar apenas a área central das estruturas e a representação dos íons pertencentes às 2ª e 3ª camadas do modelo de γ -alumina foi modificada.

Fonte: O autor, 2021.

A partir do caminho selecionado, o comportamento de uma série de propriedades destes sistemas foi analisado. Os valores médios relativos aos parâmetros geométricos de distâncias Pd-X ($\bar{d}$, $X = \text{Al}_o, \text{O}, \text{Pd}$) e número de coordenação de Pd_n ($\bar{\text{NC}}$) são mostrados no Gráfico 9. A distância Pd-Al_o cresce até Pd_3 , de 2,338 Å para 2,416 Å, diminui muito suavemente em Pd_4 , para 2,410 Å, e volta a crescer até Pd_7 , para 2,540 Å. Já a distância Pd-O cresce até $n=5$, de 2,296 Å para

2,369 Å e, posteriormente, diminui até 2,311 Å em $n=7$ (Gráfico 9 – a). Estes resultados sugerem que com o crescimento do aglomerado Pd_n , as ligações Pd–O vão passando a contribuir cada vez mais no ancoramento de paládio sobre a superfície (110D) da γ -alumina, principalmente a partir do sexto átomo. Isso ocorre pois, à medida que o número de átomos de paládio aumenta, alguns destes passam a migrar de sítios *hollow* (H_{ADD}) para *bridge* (B_{DD}), se afastando dos cátions alumínio e se aproximando dos ânions oxigênio. Todas as distâncias Pd–X envolvendo átomos vizinhos encontram-se na Tabela 32 (APÊNDICE B, p. 264).

Gráfico 9 – Distâncias médias de ligação ($\bar{d}$, em Å) Pd–Al_o e Pd–O nos conjuntos $\text{Pd}_n/(110\text{D})^*$ (a) e Pd–Pd nos sistemas Pd_n suportados (sup) e otimizados isoladamente (iso,oti) (b) e número de coordenação médio ($\overline{\text{NC}}$) nestes mesmos aglomerados Pd_n (c)



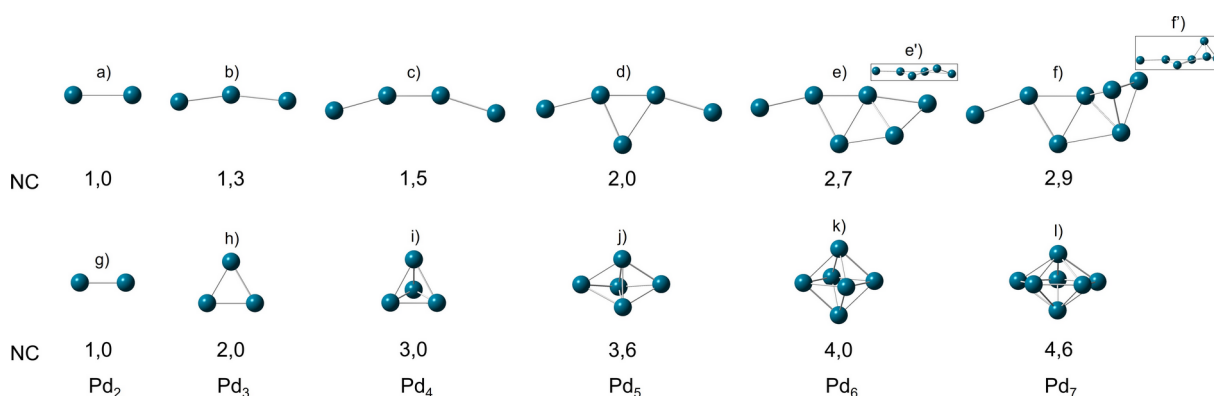
Fonte: O autor, 2021.

Sobre o suporte, a distância Pd–Pd diminui de Pd₂ para Pd₃, de 3,186 Å para 2,981 Å, e depois mantém valores próximos a este último até Pd₅ (2,999 Å). A partir daí, a distância volta a diminuir até Pd₇, para 2,875 Å, sendo este o menor valor dentre todos os demais (Gráfico 9 – b). Tais resultados mostram que a entrada do terceiro átomo de paládio provoca um encurtamento maior da distância Pd–Pd e, de $n=3$ –5, do arranjo linear (unidimensional, 1D) até a formação do primeiro triângulo (arranjo bidimensional, 2D), os valores se mantêm próximos (Figuras 39 e 40 – a-f, e', f').

Entretanto, em $n=6$ mais dois triângulos se formam e a distância Pd-Pd volta a encurtar até $n=7$, onde o primeiro tetraedro (arranjo 3D) é formado. O encurtamento sucessivo das distâncias Pd-Pd durante o caminho de crescimento sequencial de Pd_n suportado indica um processo de compactação do aglomerado formado.

Para avaliar o efeito da MSI neste comportamento de crescimento de Pd_n ($n=1-7$), os parâmetros geométricos do sistema suportado foram comparados com os aglomerados isolados otimizados mais estáveis para cada n (Figura 40 – g-l). Os resultados apontam que, na ausência do suporte, o comprimento de ligação Pd-Pd cresce com o aumento do número de átomos metálicos até 7, de 2,485 Å até 2,718 Å, como mostra o Gráfico 9 – b. Todos estes valores são, entretanto, menores que os observados em $Pd_n/(110D)^*$. Pela curva mostrada no gráfico, é possível observar que a partir de $n=6$, os valores de distância Pd-Pd no sistema suportado vão se aproximando um pouco mais daqueles calculados em Pd_n isolado. Este comportamento é um indicativo de que, à medida que Pd_n cresce sobre a face (110D) da γ -alumina, a MSI vai influenciando cada vez menos nas distâncias entre os átomos de paládio, as quais tendem a se aproximar mais daquelas presentes nos aglomerados formados na ausência de suporte.

Figura 40 – Aglomerados Pd_n ($n=1-7$) com a conformação obtida pela interação com a γ -alumina (a-f, e', f') e otimizados isoladamente (g-l)



Legenda: Para Pd_6 e Pd_7 obtidos pela interação com o suporte, é necessário uma segunda vista (lateral, e' e f') que mostra o início de um crescimento tridimensional.

Fonte: O autor, 2021.

O Gráfico 9 – c e a Figura 40 mostram o número de coordenação ($\overline{NC}$) nos aglomerados Pd_n . Para as formas isoladas otimizadas, o aumento do $\overline{NC}$ é quase linear ($R^2 = 0,9699$), estando na faixa de 1,0–4,6 para $n=2-7$. Não é observada a

formação de um arranjo linear como estrutura mais estável e a primeira configuração 2D (triângulo) é formada em $n=3$, enquanto que a primeira 3D (tetraedro) é produzida em $n=4$. Na presença da γ -alumina, o comportamento quase linear de crescimento do $\overline{NC}$ se mantém ($R^2 = 0,9666$), entretanto a MSI faz com que este ocorra mais lentamente, sendo os valores sempre menores para um mesmo n , entre 1,0–2,9. Tais observações são indicativos de que a interação com o suporte promove uma maior dispersão dos átomos metálicos, retardando a formação dos arranjos 2D e 3D, onde os números de coordenação são maiores. Entretanto, pelos resultados de $\bar{d}$ pode ser visto que, para uma quantidade de átomos de paládio maior (a partir de $n=6$), Pd–Pd começa a encurtar, indo na direção dos valores obtidos nos aglomerados isolados, sugerindo uma diminuição da atuação do efeito MSI no processo de crescimento de Pd_n .

A magnitude da MSI foi medida por meio da energia de adsorção média de Pd_n sobre (110D)* ($\overline{E}_{ad}$, Equação 181). O Gráfico 10 – a mostra a variação desta energia com o aumento de n . A adsorção de um átomo de paládio envolve uma energia de $-50,3 \text{ kcal mol}^{-1}$. O ancoramento do segundo átomo tem uma influência pequena sobre $\overline{E}_{ad}$ ($-47,8 \text{ kcal mol}^{-1}$), devido à distância relativamente longa Pd–Pd em Pd_2 ($3,186 \text{ \AA}$, Gráfico 9 – b). Em Pd_3 , arranjo linear, há um grande aumento de $\overline{E}_{ad}$ ($-73,9 \text{ kcal mol}^{-1}$) e, em seguida, estes valores voltam a diminuir, de forma mais abrupta até o primeiro arranjo 2D (Pd_5 , $-40,3 \text{ kcal mol}^{-1}$), e depois mais lentamente até Pd_7 (3D, $-34,0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Tal comportamento mostra que, à medida que Pd_n cresce, e os arranjos são modificados de 1D para 2D e 3D, a intensidade da MSI diminui.

$$\overline{E}_{ad} = [E_{Pd_n/\gamma\text{-alumina}} - E_{Pd_n} - E_{\gamma\text{-alumina}}] / n, \quad (181)$$

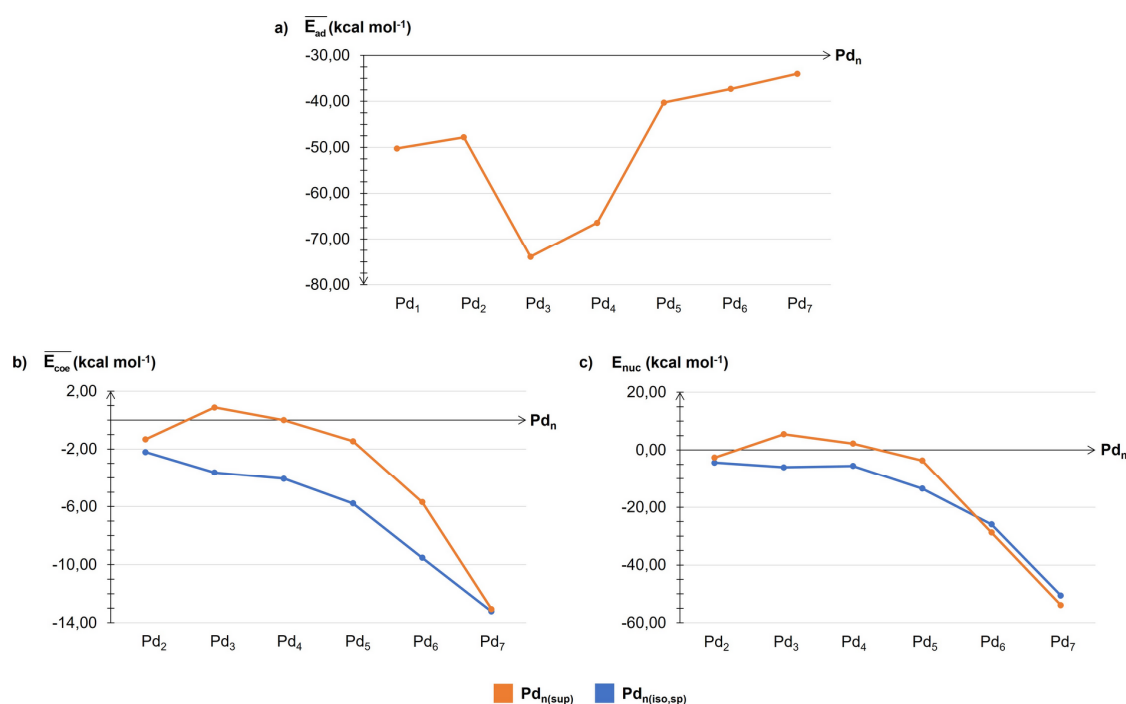
$$\overline{E}_{coe(sup)} = [E_{Pd_n/\gamma\text{-alumina}} - \sum E_{Pd_1/\gamma\text{-alumina}} + (n-1)E_{\gamma\text{-alumina}}] / n \quad (182)$$

$$\overline{E}_{coe(iso,sp)} = [E_{Pd_n} - nE_{Pd_1}] / n \quad (183)$$

Uma estimativa de como a magnitude da MMI varia com o crescimento do aglomerado foi obtida por meio do cálculo da energia de coesão média entre os átomos de paládio em cada Pd_n na presença ($\overline{E}_{coe(sup)}$, Equação 182) e na ausência

($\overline{E}_{\text{coe(iso,sp)}}$, Equação 183) do suporte, mantendo a mesma geometria para os aglomerados Pd_n em ambos os casos. O Gráfico 10 – b mostra que até $n=4$, a $\overline{E}_{\text{coe(sup)}}$ é muito próxima a zero, chegando até mesmo a assumir um valor levemente positivo em $n=3$ (+0,9 kcal mol⁻¹). De Pd_4 em diante, porém, esta energia aumenta de 0,0 kcal mol⁻¹ até -13,1 kcal mol⁻¹. Na ausência da γ -alumina é observado um aumento contínuo de $\overline{E}_{\text{coe(iso,sp)}}$ com o crescimento de Pd_n (de -2,2 kcal mol⁻¹ a -13,2 kcal mol⁻¹). Os valores são muito próximos aos do sistema suportado nas extremidades, $n=2$ e 7, e são maiores entre $n=4-6$. Estes resultados são indicativos de que a presença da MSI atenua a MMI, levando a valores de energia de coesão muito pequenos até $n=4$. Entretanto, à medida que Pd_n cresce, a diferença entre os valores de energia de coesão na presença e na ausência do suporte vai diminuindo, até que que $n=7$ estas energias praticamente se igualam. Novamente, é sugerido, portanto, que a MSI vai passando a ter uma influência cada vez menor no processo de crescimento do aglomerado de paládio.

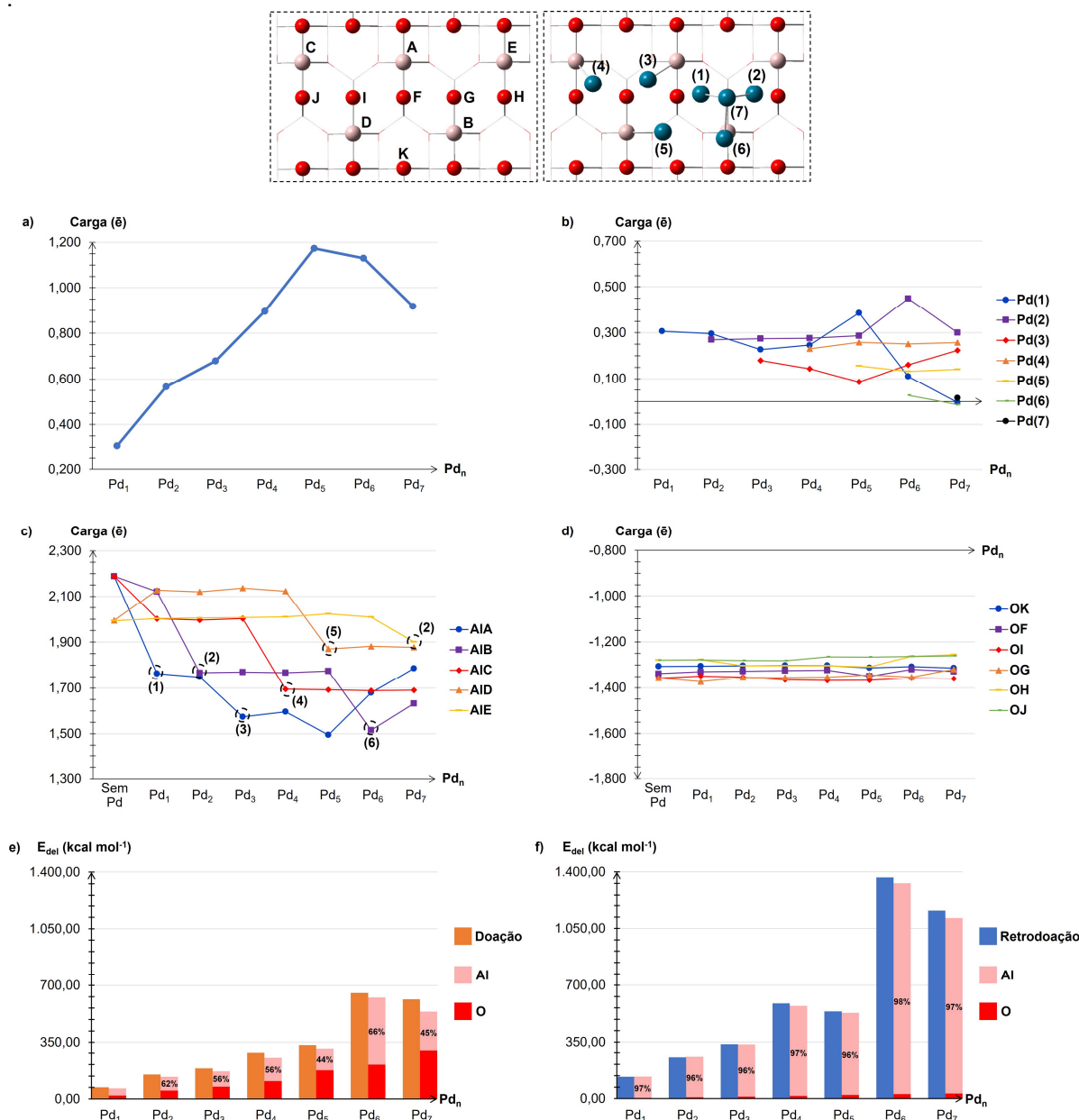
Gráfico 10 – Energia de adsorção média ($\overline{E}_{\text{ad}}$) de Pd_n sobre o suporte (110D)* (a), energias de coesão média ($\overline{E}_{\text{coe}}$) (b) e de nucleação (E_{nuc}) (c) de Pd_n na presença (sup) e na ausência do suporte (iso,sp) (todas as energias em kcal mol⁻¹)



A energia de nucleação (Gráfico 10 – c), apresenta um comportamento similar ao da energia de coesão média. No sistema suportado ($E_{\text{nuc(sup)}}$, Equação 173, p. 132), o ancoramento do enésimo átomo de paládio não é (ou é apenas pouco) favorecido, apresentando valores de energia próximos a zero (entre $-2,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $+5,5 \text{ kcal mol}^{-1}$). Em $n=6$, porém, a energia de nucleação tem um aumento bastante considerável em seu valor negativo ($-28,8 \text{ kcal mol}^{-1}$), o qual aumenta ainda mais em $n=7$ ($-53,9 \text{ kcal mol}^{-1}$). Na ausência das coordenadas da γ -alumina ($E_{\text{nuc(iso)}}$, Equação 174), o processo de nucleação é favorecido energeticamente desde o início do crescimento de Pd_n , apresentando valores de energia pequenos até $n=4$ (entre $-4,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-5,6 \text{ kcal mol}^{-1}$) e, a partir de $n=5$, estes aumentam, praticamente igualando-se à $E_{\text{nuc(sup)}}$ em $n=6$ e 7 (de $-13,5 \text{ kcal mol}^{-1}$ a $-50,6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Estes resultados mostram que a MSI dificulta o processo de nucleação do enésimo átomo de paládio até $n=5$. A partir de Pd_6 , porém, a MSI passa a ter pouca influência na magnitude desta energia, passando a favorecer, ainda que suavemente, a entrada do sexto e do sétimo átomo metálico. Sobre o modelo menor de γ -alumina que também expõe a face (110D), $\text{Al}_{13}\text{O}_{23}\text{H}_7$, apresentado na Parte I desta Tese, verifica-se um favorecimento da nucleação de paládio já em Pd_5 . Entretanto, é preciso ter em mente que os processos simulados de formação do aglomerado de paládio partem de pontos diferentes, o que leva, conseqüentemente, à arranjos distintos. Ainda assim, nos dois modelos os resultados indicam haver um favorecimento do processo de nucleação sobre a superfície (110D) já a partir de um número pequeno de átomos de paládio.

Analisando o resultado da distribuição de carga total nos aglomerados Pd_n na presença do suporte, calculada pelo modelo NBO (Gráfico 11 – a), verifica-se que Pd_n assume carga positiva independentemente do tamanho do aglomerado (entre $+0,307 \text{ e}$ $+1,173 \text{ e}$). A carga cresce com o aumento do número de átomos de paládio até $n=5$, e depois decai até $n=7$. Tal fato é indicativo de que a transferência eletrônica ocorre preferencialmente no sentido $\text{Pd}_n \rightarrow \gamma\text{-alumina}$ nestes sistemas, assim como foi observado nos aglomerados $\text{Pd}_4/\gamma\text{-alumina}$ apresentados na Parte I. A distribuição de carga na unidade Pd_n suportada calculada pelos demais modelos é mostrada na Tabela 33 (APÊNDICE B, p. 264).

Gráfico 11 – Carga NBO (em $\bar{e}$) total sobre os aglomerados Pd_n (a), individual sobre cada átomo de paládio (b) e sobre os íons alumínio (c) e oxigênio (d) envolvidos nos sítios de adsorção na face (110D)* dos conjuntos Pd_n/γ -alumina e energia de deleção total (em kcal mol^{-1}) envolvida nos processos de doação (e) e retrodoação (f) eletrônica $\text{Pd} \leftrightarrow \gamma$ -alumina com as respectivas contribuições das interações Pd-Al_o e Pd-O



Legenda: Em (c) a numeração indica qual átomo de paládio ancora no determinado sítio de alumínio.
Fonte: O autor, 2021.

Para tentar compreender este comportamento da carga, foi também analisada a sua distribuição nos átomos de paládio e íons da face (110D)* pertencentes aos sítios de adsorção. No Gráfico 11 – b é possível observar que o enésimo átomo de paládio, que ancora sobre a γ -alumina em cada Pd_n , assume carga positiva, a qual vai

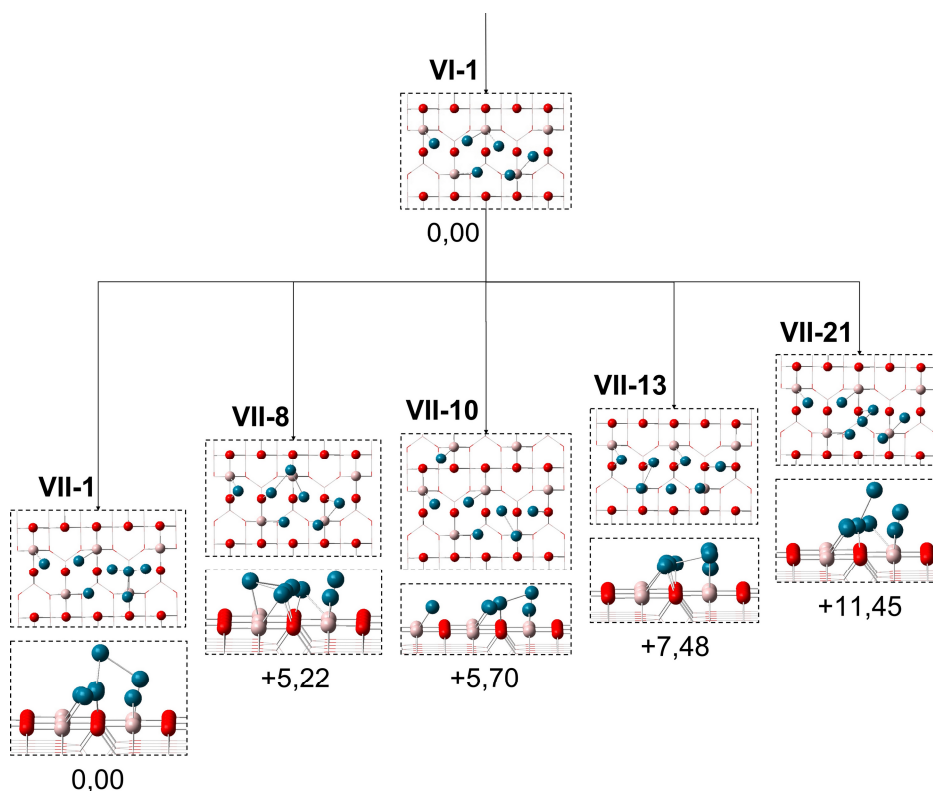
diminuindo gradativamente com o crescimento de n (de $+0,307 \text{ e}$ a $+0,015 \text{ e}$). Uma exceção pode ser observada para o quarto paládio, o qual entra no sistema com uma carga maior que o terceiro ($+0,231 \text{ e}$ contra $+0,179 \text{ e}$). Ao longo do crescimento, os átomos de paládio que adsorvem mais afastados dos demais (Figura 39 e Tabela 33, p. 195 e 264), Pd(4) e Pd(5), praticamente não têm alteração na carga. Já aqueles átomos que mantêm maior proximidade aos demais, Pd(1) e Pd(3) (e Pd(2) a partir de Pd₆), sofrem maior flutuação em sua densidade eletrônica com o aumento de n . É possível destacar que de $n=3-5$, a carga positiva sobre Pd(1) aumenta (de $+0,227 \text{ e}$ a $+0,386 \text{ e}$), enquanto que sobre Pd(3) diminui (de $+0,179 \text{ e}$ até $+0,086 \text{ e}$). A partir deste ponto, a carga sobre Pd(1) decresce até $n=7$ (até $-0,005 \text{ e}$) e em Pd(3) há um aumento (até $+0,223 \text{ e}$). Tal comportamento sugere que com o crescimento de n há inversão no fluxo eletrônico, o qual parece ir no sentido do enésimo átomo de paládio que ancora. Isto faz com que estes átomos entrem no sistema assumindo cargas cada vez menos positivas, conforme n aumenta.

É interessante observar que a formação da primeira forma 3D, em Pd₇, envolve o ancoramento do sétimo átomo sobre três átomos de paládio, sendo um destes o mais positivo de todos em Pd₆ (Pd(2), $q = +0,449 \text{ e}$). Dentre todas as possibilidades de formação de Pd₇, a partir da estrutura VI-1, apenas em mais uma além da selecionada VII-1 pode ser observada a formação de um arranjo 3D (VII-21, Figura 41). Esta estrutura porém é $11,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ menos estável que VII-1 e o sétimo átomo ancora sobre Pd(1), Pd(3), Pd(5) e Pd(6), os quais são menos positivos (entre $+0,027 \text{ e}$ e $+0,161 \text{ e}$). Este resultado é mais um indicativo, assim como observado também na Parte I, de que na nucleação de paládio para a formação de aglomerados 3D, este adsorve preferencialmente sobre centros metálicos mais positivos, ou seja, de maior avidez por elétrons.

Em relação aos cátions Al_o localizados em cada sítio, verifica-se que a adsorção de paládio provoca diminuição na carga positiva no respectivo Al_o ao qual ancora, sugerindo a ocorrência de transferência eletrônica Pd→Al_o (Gráfico 11 – c). Tal resultado vai ao encontro das observações apresentadas também na Parte I, quanto ao fluxo verificado neste mesmo sentido. Os cátions onde dois átomos de paládio adsorvem, AIA (Pd(1) e Pd(3)) e AIB (Pd(2) e Pd(6)), sofrem esta atenuação na carga duas vezes. A carga positiva em AIA, porém, diminui novamente em Pd₅ e depois volta a subir a partir de Pd₆, o que pode ser consequência do afastamento de Pd(1) ao migrar em direção à OE e OF. Já Pd(2) afasta-se de AIB e aproxima-se de AIE em

Pd₇, o que provoca diminuição na carga positiva do primeiro cátion e aumento na do segundo. Os cátions AIC e AID mantêm cargas estáveis após a adsorção de Pd(4) e Pd(5), respectivamente. Como já mencionado, estes átomos de paládio estão mais afastados dos demais e, por isso, o fluxo eletrônico nestes sítios é menos perturbado com o crescimento de n. Nos ânions oxigênio, a adsorção dos átomos de paládio praticamente não provoca alteração em suas cargas (Gráfico 11 – d), o que mais uma vez sugere a existência de um efeito de compensação, assim como foi apontado na Parte I.

Figura 41 – Vistas superior e lateral das estruturas formadas para o conjunto Pd₇/(110D)* a partir da estrutura VI-1 e suas respectivas energias relativas (em kcal mol⁻¹)



Legenda: Para facilitar a visualização, foi escolhido apresentar apenas a área central das estruturas e a representação dos íons pertencentes às 2^a e 3^a camadas do modelo de γ -alumina foi modificada.

Fonte: O autor, 2021.

Os resultados de energia de deleção confirmam que o sentido preferencial das transferências eletrônicas é a retrodoação Pd_n→ γ -alumina, visto que a deleção destas interações contribuem mais para estabilidade destes sistemas (entre 1,6 e 2,1 vezes) do que aquelas envolvidas na doação (Gráfico 11 – e). Quando as contribuições das

interações Pd-Al_o e Pd-O são separadas, verifica-se que no sentido de doação o cátion alumínio tem maior peso até Pd₄ (entre 67% e 54%) e, a partir de Pd₅, há uma oscilação, sendo a contribuição dos ânions oxigênio superior em Pd₅ (56%) e em Pd₇ (55%). Em Pd₆, o sexto átomo de paládio ancora *atop* sobre Al_o, o que deve provocar o aumento da sua contribuição (66%). Esta diminuição da participação de Al_o→Pd e aumento de O→Pd no processo de doação deve estar relacionado à aproximação gradual dos átomos de paládio ao ânions oxigênio e afastamento dos cátions Al_o com o crescimento de Pd_n, mostrado no Gráfico 9 – a (p. 196). Para a retrodoação, entretanto, o efeito da interação Pd→Al_o é amplamente majoritário, contribuindo entre 96% a 98% para a estabilidade do sistema.

Em síntese, nesta seção foi investigado o processo de crescimento sequencial átomo a átomo de um aglomerado de paládio até o sétimo átomo sobre a superfície (110D) de um modelo de γ -alumina e de como os efeitos MSI e MMI atuam nesta etapa. A variação de parâmetros ao longo do crescimento, como as distâncias médias Pd-íon e Pd-Pd, a magnitude da MSI e MMI, da energia envolvida no ancoramento do enésimo átomo de paládio e dos fluxos eletrônicos foi avaliada. Este conjunto de resultados permitiu a obtenção de informações importantes acerca da competição MSI/MMI e de como ela influencia na morfologia do aglomerado metálico, nas transferências de elétrons e na estabilidade do catalisador, indicando um possível ponto onde o processo de sinterização poderia começar a ser favorecido energeticamente.

CONCLUSÕES

Neste trabalho, um estudo teórico do efeito MSI em modelos de aglomerados de paládio suportado em γ -alumina foi realizado por meio de duas abordagens. Como principais conclusões obtidas acerca dos sistemas $\text{Pd}_4/(110)$ ($(110\text{D}) = \text{Al}_{13}\text{O}_{23}\text{H}_7$ e $(110\text{C}) = \text{Al}_{14}\text{O}_{24}\text{H}_6$) e $\text{Pd}_n/(110\text{D})^*$ ($(110\text{D})^* = \text{Al}_{47}\text{O}_{77}\text{H}_{13}$), podem ser destacadas:

- i. A intensidade da MSI varia de acordo com a superfície exposta pela γ -alumina. Na interface $\text{Pd}_4/(110)$, este efeito é duas vezes maior quando a terminação (110C) é exposta, em comparação à (110D) . Tal comportamento está relacionado principalmente a dois fatores: ao maior número de íons exibidos na superfície (110C) , o que implica em distâncias íon-íon mais curtas, facilitando, portanto, o ancoramento de paládio em sítios *bridge* (dois centros) e aumentando a energia de adsorção de Pd_4 , e ao fluxo eletrônico (EMSI) mais intenso verificado no complexo $\text{Pd}_4/(110\text{C})$;
- ii. A exposição das diferentes terminações (110) produz arranjos distintos para o aglomerado Pd_4 , *boat* sobre a (110D) e *butterfly* sobre a (110C) , os quais mantêm os átomos de paládio mais dispersos do que a forma mais estável para Pd_4 isoladamente, a tetraédrica. Quando isolado, o arranjo *boat* é mais coeso que o *butterfly*, entretanto o efeito EMSI provoca uma inversão neste comportamento;
- iii. O ancoramento de paládio em sítios que envolvem apenas um centro (modos *ontop*) só é possível na presença dos quatro átomos de paládio em $\text{Pd}_4/(110)$ e a partir do sexto átomo em $\text{Pd}_n/(110\text{D})^*$;
- iv. A MSI apresenta maior contribuição na ligação de cada átomo de paládio dentro do complexo $\text{Pd}_4/(110\text{C})$, enquanto em $\text{Pd}_4/(110\text{D})$, o efeito da MMI é o predominante. O efeito sinérgico MSI/MMI leva a um enfraquecimento da energia de ligação total de quase todos os átomos de paládio nos conjuntos $\text{Pd}_4/(110)$, sendo mais intenso em $\text{Pd}_4/(110\text{D})$;
- v. De acordo com o cálculo LMOEDA, a interação Pd-O é majoritariamente eletrostática, independentemente da superfície (110) exposta. A natureza da interação Pd-Al, porém, é dependente da superfície da γ -alumina e do ambiente de coordenação do cátion alumínio, sendo Pd-Al₆

predominantemente covalente em (110D) e eletrostática em (110C) e Pd-Al_t covalente em (110C);

- vi. O efeito EMSI nas interfaces Pd₄/(110) e Pd_n/(110D)* envolve um fluxo de elétrons que é preferencial no sentido da retrodoação metal→suporte, promovendo redistribuição eletrônica dentro das unidades metal e suporte;
- vii. Os átomos de paládio que adsorvem sobre ânions oxigênio assumem as cargas mais positivas nos complexos Pd₄/(110) e Pd_n/(110D)* e, portanto, atuam como os centros mais ácidos, sendo sítios preferenciais para a nucleação de um átomo de paládio e também para a adsorção da molécula NO;
- viii. A acidez do Al_o depende da superfície (110) onde está exposto. Em (110D) ele é o sítio mais ácido, entretanto na (110C) é o Al_t;
- ix. Os efeitos combinados MSI/MMI tornam a nucleação de um quinto átomo de paládio em Pd₄/(110) mais favorecida sobre a (110D), produzindo um arranjo mais organizado para Pd₅ (próximo à uma pirâmide de base quadrada);
- x. No ancoramento de NO, a combinação destes efeitos promove diminuição da energia de adsorção desta molécula na maioria dos modos formados, em ambos os complexos Pd₄/(110), sendo esta influência maior sobre (110C) e nos sítios que envolvem ligação Pd-Al;
- xi. O modo *bridge*, o qual mais favorece a retrodoação Pd→NO ($4d_z^2 \rightarrow 2\pi^*$) e, conseqüentemente, o alongamento da distância de ligação N-O, é o preferencial sobre a terminação (110D). Entretanto, é bem menos favorecido sobre a (110C), onde o efeito eletrônico da MSI na adsorção de NO é de 92%;
- xii. A adsorção da molécula NO em modo *bridge* produz mais alteração na MMI do que na MSI, independentemente da topografia da superfície exposta;
- xiii. No processo de crescimento do aglomerado Pd_n (n=1-7) sobre (110D)*, o ponto de mudança do regime de 1D (linear) para 2D (triangular) é n=5 e, de 2D para 3D (tetraedro) é n=7;
- xiv. À medida que Pd_n cresce, a MSI parece influenciar cada vez menos no processo de nucleação, enquanto que a MMI passa a ter um maior peso a partir de n=6, sugerindo que o processo de sinterização deve começar a ser favorecido energeticamente a partir do sexto átomo de paládio adsorvido sequencialmente.

Em suma, os resultados apresentados nesta Tese sugerem, pelo menos com os modelos Pd_n/γ-alumina propostos, que a exposição da superfície (110D) da γ-alumina é interessante, por um lado, pois direciona a adsorção de NO para um modo que favorece a etapa catalítica de quebra da ligação N–O. Entretanto, esta mesma terminação também favorece mais a nucleação do aglomerado de Pd₄, indicando uma menor estabilidade que pode potencializar o processo de sinterização. Além disso, o efeito de competição MSI/MMI, apontado na literatura, também é mostrado neste trabalho, o qual influencia na morfologia, no crescimento e na estabilidade do aglomerado de paládio e no processo de adsorção da molécula NO.

REFERÊNCIAS

- ACIKGOZ, M.; HARRELL, J.; PAVANELLO, M. Seeking a structure–function relationship for γ -Al₂O₃ surfaces. *J. Phys. Chem. C*, v. 122, n. 44, p. 25314–25330, 2018.
- ADADUROV, I. J. [Sem título]. *J. Phys. Chem. USSR*, v. 6, p. 206, 1935.
- AHMADI, M.; MISTRY, H.; CUENYA, B. R. Tailoring the catalytic properties of metal nanoparticles via support interactions. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 7, n. 17, p. 3519–3533, 2016.
- AHMED, A. A.; AHMED, M. A. E.; ABOUHADDAF, R. M. Density functional investigation of the adsorption of nitric oxide on palladium clusters (Pd_n n =1-6). *Int. J. Adv. Chem. Res.*, v. 2, p. 05–08, 2020.
- AHREM, L. et al. Direct observation of coordinatively unsaturated sites on the surface of a fluoride-doped alumina catalyst. *J. Phys. Chem. C*, v. 121, n. 22, p. 12206–12213, 2017.
- AHREM, L. et al. A novel fluoride-doped aluminium oxide catalyst with tunable Brønsted and Lewis acidity. *Catal. Sci. Technol.*, v. 8, n. 5, p. 1404–1413, 2018.
- ALVAREZ, L. J. et al. Surface models for γ -Al₂O₃ from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, v. 89, n. 19, p. 3623–3628, 1993.
- ATKINS, P.; PAULA, J. DE. *Physical Chemistry*. 8. ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2006.
- BACHRACH, S. M. Population analysis and electron densities from quantum mechanics. In: LIPKOWITZ, K. B.; BOYD, D. B. (Eds.). *Reviews in Computational Chemistry V*. New York: VCH Publishers, Inc., 1994. p. 171–228.
- BADER, R. F. W. *Atoms in molecules: A quantum theory*. 1. ed. New York: Oxford University Press Inc., 1990.
- BAZYARI, A. et al. Effects of alumina phases as nickel supports on deep reactive adsorption of (4,6-dimethyl) dibenzothiophene: Comparison between γ , δ , and θ -alumina. *Appl. Catal. B Environ.*, v. 180, p. 312–323, 2016.
- BEAUFILS, J. P.; BARBAUX, Y. Détermination, par diffraction différentielle de neutrons, des faces cristallines exposées par des supports de catalyseurs en poudre. *J. Chim. Phys.*, v. 78, p. 347, 1981.
- BECKE, A. D. Density functional calculations of molecular bond energies. *J. Chem. Phys.*, v. 84, n. 8, p. 4524–4529, 1986a.
- BECKE, A. D. On the large-gradient behavior of the density functional exchange energy. *J. Chem. Phys.*, v. 85, n. 12, p. 7184–7187, 1986b.

- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.
- BECKE, A. D. A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.*, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993a.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, v. 98, n. 7, p. 5648–5652, 1993b.
- BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. *J. Chem. Phys.*, v. 107, n. 20, p. 8554–8560, 1997.
- BEGUM, P. et al. Theoretical insight of nitric oxide adsorption on neutral and charged Pd_n ($n = 1\text{--}5$) clusters. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 115, n. 13, p. 837–845, 2015.
- BEHNEJAD, B.; ABDOUSS, M.; TAVASOLI, A. Comparison of performance of Ni–Mo/ γ -alumina catalyst in HDS and HDN reactions of main distillate fractions. *Pet. Sci.*, v. 16, p. 645–656, 2019.
- BESLER, B. H.; MERZ, K. M.; KOLLMAN, P. A. Atomic charges derived from semiempirical methods. *J. Comput. Chem.*, v. 11, p. 431–439, 1990.
- BINKLEY, J. S.; POPL, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XIX. Split-valence Gaussian-type basis sets for beryllium. *J. Chem. Phys.*, v. 66, n. 2, p. 879–880, 1977.
- BINKLEY, J. S.; POPL, J. A.; HEHRE, W. J. Self-consistent molecular orbital methods. 21. Small split-valence basis sets for first-row elements. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 102, n. 3, p. 939–947, 1980.
- BLAUDEAU, J. P. et al. Extension of Gaussian-2 (G2) theory to molecules containing third-row atoms K and Ca. *J. Chem. Phys.*, v. 107, n. 13, p. 5016–5021, 1997.
- BLIEM, R. et al. Dual role of CO in the stability of subnano Pt clusters at the Fe_3O_4 (001) surface. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, v. 113, n. 32, p. 8921–8926, 2016.
- BLIGAARD, T.; NØRSKOV, J. K. Heterogeneous catalysis. In: NILSSON, A.; PETTERSSON, L. G. M.; NØRSKOV, J. K. (Eds.). *Chemical Bonding at Surfaces and Interfaces*. 1. ed. Amsterdam: Elsevier Science, 2008. p. 255–321.
- BOPARAI, H. K.; JOSEPH, M.; O’CARROLL, D. M. Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles. *J. Hazard. Mater.*, v. 186, n. 1, p. 458–465, 2011.
- BORN, M. Quantenmechanik der stoßvorgänge. *Zeitschrift für Phys.*, v. 38, p. 803–807, 1926.
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Ann. Phys.*, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927.

BOUMAZA, A. et al. Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An X-ray diffraction and infrared spectroscopy study. *J. Solid State Chem.*, v. 182, n. 5, p. 1171–1176, 2009.

BOYS, S. F. Electronic wave functions. I. A general method of calculation for the stationary states of any molecular system. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, v. 200, n. 1063, p. 542–554, 1950.

BOYS, S. F.; BERNARDI, F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Mol. Phys.*, v. 19, p. 553–566, 1970.

BŘEZINA, J. et al. Comparison of dual CO light-off effect on Pt/CeO₂/γ-Al₂O₃, Pd/CeO₂/γ-Al₂O₃, Pt/γ-Al₂O₃ and Pd/γ-Al₂O₃ in the presence of C₃H₆. *Chem. Eng. Sci.*, v. 218, p. 115542, 2020.

BRUIX, A. et al. Effects of deposited Pt particles on the reducibility of CeO₂(111). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 13, n. 23, p. 11384–11392, 2011.

BRUIX, A. et al. A new type of strong metal-support interaction and the production of H₂ through the transformation of water on Pt/CeO₂(111) and Pt/CeO_x/TiO₂(110) catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 134, n. 21, p. 8968–8974, 2012.

BULTINCK, P. et al. Critical analysis and extension of the Hirshfeld atoms in molecules. *J. Chem. Phys.*, v. 126, n. 14, p. 144111, 2007.

BUSCA, G. The surface of transitional aluminas: A critical review. *Catal. Today*, v. 226, p. 2–13, 2014.

ÇAKÍR, D.; GÜLSEREN, O. Adsorption of Pt and bimetallic PtAu clusters on the partially reduced rutile (110) TiO₂ surface: A first-principles study. *J. Phys. Chem. C*, v. 116, n. 9, p. 5735–5746, 2012.

CAMPBELL, C. T. Catalyst–support interactions: Electronic perturbations. *Nat. Chem.*, v. 4, n. 8, p. 597–598, 2012.

CAMPBELL, C. T. The energetics of supported metal nanoparticles: Relationships to sintering rates and catalytic activity. *Acc. Chem. Res.*, v. 46, n. 8, p. 1712–1719, 2013.

CARNEIRO, J. W. DE M.; CRUZ, M. T. DE M. Density functional theory study of the adsorption of formaldehyde on Pd₄ and on Pd₄/γ-Al₂O₃ clusters. *J. Phys. Chem. A*, v. 112, n. 111, p. 8929–8937, 2008.

CARPENTER, J. E.; WEINHOLD, F. Analysis of the geometry of the hydroxymethyl radical by the “different hybrids for different spins” natural bond orbital procedure. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, v. 169, p. 41–62, 1988.

CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, n. 7, p. 566–569, 1980.

CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Systematic optimization of long-range corrected hybrid density functionals. *J. Chem. Phys.*, v. 128, n. 8, p. 084106, 2008a.

CHAI, J.-D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 10, n. 44, p. 6615–6620, 2008b.

CHANDRASEKARAN, K.; KUMAR, R. T. Structural, spectral, thermodynamical, NLO, HOMO, LUMO and NBO analysis of fluconazole. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, v. 150, p. 974–991, 2015.

CHANG, J. R.; CHANG, S. L.; LIN, T. B. γ -alumina-supported Pt catalysts for aromatics reduction: A structural investigation of sulfur poisoning catalyst deactivation. *J. Catal.*, v. 169, n. 1, p. 338–346, 1997.

CHEN, A.; OSTROM, C. Palladium-based nanomaterials: Synthesis and electrochemical applications. *Chem. Rev.*, v. 115, n. 21, p. 11999–12044, 2015.

CHEN, F. R.; DAVIS, J. G.; FRIPIAT, J. J. Aluminum coordination and Lewis acidity in transition aluminas. *J. Catal.*, v. 133, n. 2, p. 263–278, 1992.

CHEN, K. et al. Molybdenum-doped titanium dioxide supported low-Pt electrocatalyst for highly efficient and stable hydrogen evolution reaction. *Chinese Chem. Lett.*, v. 32, n. 2, p. 765–769, 2021a.

CHEN, W.; WEI, X.; ZHANG, Y. A comparative study of tungsten-modified PtRu electrocatalysts for methanol oxidation. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 39, n. 13, p. 6995–7003, 2014.

CHEN, X. et al. Catalytic methane oxidation performance over Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst optimized by the synergy of phosphorus and MO_x (M = La, Ba and Zr). v. 299, p. 120933, 2021b.

CHING, W. Y. et al. Ab initio study of the physical properties of γ -Al₂O₃: Lattice dynamics, bulk properties, electronic structure, bonding, optical properties, and ELNES/XANES spectra. *Phys. Rev. B*, v. 78, n. 1, p. 014106, 2008.

CHIRLIAN, L. E.; FRANCL, M. M. Atomic charges derived from electrostatic potentials: A detailed study. *J. Comput. Chem.*, v. 8, n. 6, p. 894–905, 1987.

CLARK, T. et al. Efficient diffuse function-augmented basis sets for anion calculations. III. The 3-21+G basis set for first-row elements, Li–F. *J. Comput. Chem.*, v. 4, n. 3, p. 294–301, 1983.

CLEVELAND, C. L. et al. Structural evolution of smaller gold nanocrystals: The truncated decahedral motif. *Phys. Rev. Lett.*, v. 79, n. 10, p. 1873–1876, 1997.

CONNER JR., W. C.; FALCONER, J. L. Spillover in heterogeneous catalysis. *Chem. Rev.*, v. 95, n. 3, p. 759–788, 1995.

CORTESE, R. et al. DFT calculations on subnanometric metal catalysts: a short review on new supported materials. *Theor. Chem. Acc.*, v. 137, n. 4, p. 59, 2018.

COSTER, D.; BLUMENFELD, A. L.; FRIPIAT, J. J. Lewis acid sites and surface aluminum in aluminas and zeolites: A high-resolution NMR study. *J. Phys. Chem.*, v. 98, n. 24, p. 6201–6211, 1994.

COULSON, C. A. The hydrogen bond - a review of the present position. *Research*, v. 10, n. 44, p. 149, 1957.

CRAMER, C. J. *Essentials of computational chemistry theories and models*. 2. ed. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 2004.

CRUZ, M. T. DE M. *A influência da gamma-alumina na adsorção de moléculas pequenas sobre aglomerados de paládio*. 2008. 139 f. Tese (Doutorado em Química Orgânica) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2008.

CUENYA, B. R. Metal nanoparticle catalysts beginning to shape-up. *Acc. Chem. Res.*, v. 46, n. 8, p. 1682–1691, 2013.

CURTISS, L. A. et al. Extension of Gaussian-2 theory to molecules containing third-row atoms Ga-Kr. *J. Chem. Phys.*, v. 103, n. 14, p. 6104–6113, 1995.

DABBAGH, H. A.; TABAN, K.; ZAMANI, M. Effects of vacuum and calcination temperature on the structure, texture, reactivity, and selectivity of alumina: Experimental and DFT studies. *J. Mol. Catal. A Chem.*, v. 326, n. 1–2, p. 55–68, 2010.

DALLA BETTA, R. A.; BOUDART, M. [Sem título]. *Proc. Int. Congr. Catal.*, v. 2, n. 5, p. 1329, 1972.

DIGNE, M. et al. Structure and stability of aluminum hydroxides : A theoretical study. *J. Phys. Chem. B*, v. 106, n. 20, p. 5155–5162, 2002a.

DIGNE, M. et al. Hydroxyl groups on γ -alumina surfaces: A DFT study. *J. Catal.*, v. 211, n. 1, p. 1–5, 2002b.

DIGNE, M. et al. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid-basic properties of γ -alumina surfaces. *J. Catal.*, v. 226, n. 1, p. 54–68, 2004.

DIGNE, M. et al. Comment on “Examination of spinel and nonspinel structural models for γ - Al_2O_3 by DFT and Rietveld refinement simulations”. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, n. 41, p. 20719–20720, 2006.

DILL, J. D.; POPLER, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XV. Extended Gaussian-type basis sets for lithium, beryllium, and boron. *J. Chem. Phys.*, v. 62, n. 7, p. 2921–2923, 1975.

DIRAC, P. A. M. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, v. 26, n. 3, p. 376–385, 1930.

DIRAC, P. A. M. A new notation for quantum mechanics. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, v. 35, n. 3, p. 416–418, 1939.

DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.*, v. 54, n. 2, p. 724, 1971.

DOBBS, K. D.; HEHRE, W. J. Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds 4. Extended basis sets for third-and fourth-row, main-group elements. *J. Comput. Chem.*, v. 7, n. 3, p. 359–378, 1986.

DOBBS, K. D.; HEHRE, W. J. Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds. 6. Extended basis sets for second-row transition metals. *J. Comput. Chem.*, v. 8, n. 6, p. 880–893, 1987a.

DOBBS, K. D.; HEHRE, W. J. Molecular orbital theory of the properties of inorganic and organometallic compounds 5. Extended basis sets for first-row transition metals. *J. Comput. Chem.*, v. 8, n. 6, p. 861–879, 1987b.

DONG, J. et al. Hydrogenous spinel γ -alumina structure. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 19, p. 27389–27396, 2017a.

DONG, J. et al. Enhanced thermal stability of palladium oxidation catalysts using phosphate-modified alumina supports. *Catal. Sci. Technol.*, v. 7, n. 21, p. 5038–5048, 2017b.

DONG, J. et al. Carbide-supported Au catalysts for water-gas shift reactions: A new territory for the strong metal-support interaction effect. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 140, n. 42, p. 13808–13816, 2018.

DRUDE, P. Zur elektronentheorie der metalle. *Ann. Phys.*, v. 308, n. 11, p. 369–402, 1900a.

DRUDE, P. Zur elektronentheorie der metalle. *Ann. Phys.*, v. 306, n. 3, p. 566–613, 1900b.

DU, L. et al. Interface engineering of palladium and zinc oxide nanorods with strong metal-support interactions for enhanced hydrogen production from base-free formaldehyde solution. *J. Mater. Chem. A*, v. 7, p. 8855–8864, 2019.

DUAN, S.; WANG, R.; LIU, J. Stability investigation of a high number density Pt₁/Fe₂O₃ single-atom catalyst under different gas environments by HAADF-STEM. *Nanotechnology*, v. 29, n. 20, p. 204002, 2018.

DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: Formalismo e perspectivas. *Quim. Nova*, v. 24, n. 4, p. 501–508, 2001.

DUIJNEVELDT, F. B. VAN; RIJDT, J. G. C. M. VAN D. DE; LENTHE, J. H. VAN. State of the art in counterpoise theory. *Chem. Rev.*, v. 94, n. 7, p. 1873–1885, 1994.

DUNNING JR, T. H.; HAY, P. J. *Modern theoretical chemistry*. New York: H. F. Schaefer III, 1977.

DUPREE, R.; LEWIS, M. H.; SMITH, M. E. A study of the vacancy distribution in non-stoichiometric spinels by magic-angle spinning NMR. *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter, Struct. Defects Mech. Prop.*, v. 53, n. 2, p. 195–L20, 1986.

EINSTEIN, A. Über einen die erzeugung und verwandlung des liches betreffenden heurstischen gesichtspunkt. *Ann. Phys.*, v. 322, n. 6, p. 132–148, 1905.

ESCRIBANO, V. S. et al. γ -alumina and amorphous silica–alumina: Structural features, acid sites and the role of adsorbed water. *Top. Catal.*, v. 60, n. 19–20, p. 1554–1564, 2017.

ETTENBERG, M.; KOMAREK, K. L.; MILLER, E. Thermodynamic properties and ordering in PdAl. *Metall. Trans.*, v. 2, p. 1173–1181, 1971.

FAN, J. et al. The SMSI between supported platinum and $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ mixed oxides in oxidative atmosphere. *Catal. Today*, v. 126, n. 3–4, p. 303–312, 2007.

FENG, H. et al. Subnanometer palladium particles synthesized by atomic layer deposition. *ACS Catal.*, v. 1, n. 6, p. 665–673, 2011.

FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune prioprietá dell'atomo. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, v. 6, p. 602–607, 1927.

FERREIRA, A. R. et al. Direct comparison between two γ -alumina structural models by DFT calculations. *J. Solid State Chem.*, v. 184, n. 5, p. 1105–1111, 2011.

FERREIRA, A. R. et al. Structural models of activated γ -alumina surfaces revisited: Thermodynamics, NMR and IR spectroscopies from ab initio calculations. *Chem. Phys.*, v. 423, p. 62–72, 2013.

FIGUEIREDO, W. T. et al. Understanding the strong metal–support interaction (SMSI) effect in $\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}/\text{CeO}_2$ ($0 < x < 1$) nanoparticles for enhanced catalysis. *Appl. Nano Mater.*, v. 2, n. 4, p. 2559–2573, 2019.

FOSTER, J. P.; WEINHOLD, F. Natural hybrid orbitals. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 102, n. 24, p. 7211–7218, 1980.

FRANCL, M. M. et al. Self-consistent molecular orbital methods. XXIII. A polarization-type basis set for second-row elements. *J. Chem. Phys.*, v. 77, n. 7, p. 3654–3665, 1982.

FRISCH, M. J. et al. *Gaussian 03*. Revision E.01. Pittsburgh, Pennsylvania: Gaussian, Inc, 2003.

FRISCH, M. J. et al. *Gaussian 09*. Revision D.01. Wallingford, Connecticut: Gaussian, Inc, 2009.

FU, Q. et al. Metal–oxide interfacial reactions: Encapsulation of Pd on TiO_2 (110). *J. Phys. Chem. B*, v. 109, p. 944–951, 2005.

GANESH, I. A review on magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel: synthesis, processing and applications. *Int. Mater. Rev.*, v. 58, n. 2, p. 63–112, 2013.

GAO, F.; GOODMAN, D. W. Model catalysts: Simulating the complexities of heterogeneous catalysts. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, v. 63, p. 265–286, 2012.

GAO, Y.; LIANG, Y.; CHAMBERS, S. A. Thermal stability and the role of oxygen vacancy defects in strong metal support interaction - Pt on Nb-doped TiO₂(100). *Surf. Sci.*, v. 365, n. 3, p. 638–648, 1996.

GAVRILOVIĆ, L. et al. Fischer-Tropsch synthesis over an alumina-supported cobalt catalyst in a fixed bed reactor – Effect of process parameters. *Catal. Today*, v. 369, p. 150–157, 2021.

GE, T. et al. Catalytic activity and molecular behavior of lanthanum modified CoS_x/γ-Al₂O₃ catalysts for the reduction of SO₂ to sulfur in smelter off-gas using CO-H₂ mixture as reductant. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 58, n. 9, p. 3595–3605, 2019.

GERBER, I. C. et al. Range separated hybrid density functional with long-range Hartree-Fock exchange applied to solids. *J. Chem. Phys.*, v. 127, n. 5, p. 054101, 2007.

GILL, P. M. W. et al. The performance of the Becke-Lee-Yang-Parr (B-LYP) density functional theory with various basis sets. *Chem. Phys. Lett.*, v. 197, n. 4–5, p. 499–505, 1992.

GIORDANO, L. et al. Nucleation of Pd dimers at defect sites of the MgO(100) surface. *Phys. Rev. Lett.*, v. 92, n. 9, p. 1–4, 2004.

GLENDENING, E. D. et al. *NBO 3.0 Program Manual*. Disponível em: <<http://www.ccl.net/ccca/software/MS-WIN95-NT/mopac6/nbo.htm>>. Acesso em: 10 jul. 2021.

GLENDENING, E. D. et al. *NBO*. Version 3.1. Madison, Wiscosin: Theoretical Chemistry Institute, University of Wiscosin, 2003.

GLENDENING, E. D.; FELLER, D. Cation-water interactions. The M+(H₂O)_n clusters for alkali metals, M = Li, Na, K, Rb, and Cs. *J. Phys. Chem.*, v. 99, n. 10, p. 3060–3067, 1995.

GLUKHOVTSEV, M. N. et al. Extension of Gaussian-2 (G2) theory to bromine- and iodine-containing molecules: Use of effective core potentials. *J. Chem. Phys.*, v. 103, n. 5, p. 1878–1885, 1995.

GOODMAN, E. D.; SCHWALBE, J. A.; CARGNELLO, M. Mechanistic understanding and the rational design of sinter- resistant heterogeneous catalysts. *ACS Catal.*, v. 7, n. 10, p. 7156–7173, 2017.

GORDON, M. S. et al. Self-consistent molecular-orbital methods. 22. Small split-valence basis sets for second-row elements. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 104, n. 10, p. 2797–2803, 1982.

GRAHN, R. A theoretical investigation of the role of polarization in the formation of hydrogen bonds. *Ark. Fys.*, v. 15, p. 257–278, 1959.

GRANT, A. W.; CAMPBELL, C. T. Cesium adsorption on TiO_2 (110). *Phys. Rev. B*, v. 55, n. 3, p. 1844–1851, 1997.

GRIBOV, E. N. et al. FTIR spectroscopy and thermodynamics of CO and H_2 adsorbed on γ -, δ - and α - Al_2O_3 Evgeniy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 12, n. 24, p. 6474–6482, 2010.

GRYBOS, R. et al. Molecular adsorption and metal-support interaction for transition-metal clusters in zeolites : NO adsorption on Pd_n ($n=1\text{--}6$) clusters in mordenite. *J. Chem. Phys.*, v. 130, n. 10, p. 104503, 2009a.

GRYBOS, R. et al. Interaction of NO molecules with Pd clusters: *Ab initio* density-functional study. *J. Comput. Chem.*, v. 30, n. 12, p. 1910–1922, set. 2009b.

GUAN, Y.; HENSEN, E. J. M. Cyanide leaching of Au/ CeO_2 : highly active gold clusters for 1,3-butadiene hydrogenation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 11, p. 9578–9582, 2009.

GUO, Y.; ZHANG, Y. W. Metal clusters dispersed on oxide supports: Preparation methods and metal-support interactions. *Top. Catal.*, v. 61, n. 9–11, p. 855–874, 2018.

GUTIÉRREZ, G.; TAGA, A.; JOHANSSON, B. Theoretical structure determination of γ - Al_2O_3 . *Phys. Rev. B*, v. 65, n. 1, p. 012101, 2001.

HACKETT, S. F. J. et al. High-activity, single-site mesoporous Pd/ Al_2O_3 catalysts for selective aerobic oxidation of allylic alcohols. *Angew. Chemie*, v. 119, p. 8747–8750, 2007.

HALL, G. G. The molecular orbital theory of chemical valency VIII. A method of calculating the ionization potentials. *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, v. 205, n. 1083, p. 541–552, 1951.

HAN, Y.; LIU, C.-J.; GE, Q. Effect of surface oxygen vacancy on Pt cluster adsorption and growth on the defective anatase $\text{TiO}_2(101)$ surface. *J. Phys. Chem. C*, v. 111, n. 44, p. 16397–16404, 2007.

HANSEN, T. K. et al. The effect of Pt particle size on the oxidation of CO, C_3H_6 , and NO over Pt/ Al_2O_3 for diesel exhaust aftertreatment. *Top. Catal.*, v. 60, p. 1333–1344, 2017.

HARIHARAN, P. C.; POPLER, J. A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. *Theor. Chim. Acta*, v. 28, n. 3, p. 213–222, 1973.

HARUTA, M. Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *CATTECH*, v. 6, n. 3, p. 102–115, 2002.

HAY, P. J. *Ab initio* studies of excited states of polyatomic molecules including spin-orbit and multiplet effects: The electronic states of UF_6 . *J. Chem. Phys.*, v. 79, n. 11, p. 5469–5482, 1983.

HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.*, v. 82, n. 1, p. 299–310, 1985a.

HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.*, v. 82, n. 1, p. 270–283, 1985b.

HAYES, I. C.; STONE, A. J. An intermolecular perturbation theory for the region of moderate overlap. *Mol. Catal.*, v. 53, n. 1, p. 83–105, 1984.

HEHRE, W. J.; DITCHFIELD, R.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *J. Chem. Phys.*, v. 56, n. 5, p. 2257–2261, 1972.

HEHRE, W. J.; LATHAN, W. A. Self-consistent molecular orbital methods. XIV. An extended Gaussian-type basis for molecular orbital studies of organic molecules. Inclusion of second row elements. *J. Chem. Phys.*, v. 56, n. 11, p. 5255–5257, 1972.

HEHRE, W. J.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular orbital methods. XIII. An extended gaussian-type basis for boron. *J. Chem. Phys.*, v. 56, n. 8, p. 4229–4231, 1972.

HEHRE, W. J.; STEWART, R. F.; POPLE, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. I. Use of gaussian expansions of Slater-type atomic orbitals. *J. Chem. Phys.*, v. 51, n. 6, p. 2657–2664, 1969.

HEISENBERG, W. Über den anschaulichen inhalt der quantentheoretischen kinematik und mechanik. *Zeitschrift für Phys.*, v. 43, n. 3–4, p. 172–198, 1927.

HELLMANN, H. A new approximation method in the problem of many electrons. *J. Chem. Phys.*, v. 3, n. 1, p. 61, 1935.

HELMBERG, G. The concept of Hilbert space. In: *North-Holland Series Applied Mathematics and Mechanics*. Amsterdam: North-Holland, 1969. v. 6p. 1–35.

HERRMANN, J. M. Electronic effects in strong metal-support interactions on titania deposited metal catalysts. *J. Catal.*, v. 89, n. 2, p. 404–412, 1984.

HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor. Chim. Acta*, v. 44, p. 129–138, 1977.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. Lett.*, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

HOPFFGARTEN, M. VON; FRENKING, G. Energy decomposition analysis. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, v. 2, n. 1, p. 43–62, 2012.

HORN, P. R.; MAO, Y.; HEAD-GORDON, M. Defining the contributions of permanent electrostatics, Pauli repulsion, and dispersion in density functional theory calculations of intermolecular interaction energies. *J. Chem. Phys.*, v. 144, n. 11, p. 114107, 2016.

HORSLEY, J. A. A molecular orbital study of strong metal-support interaction between platinum and titanium dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 101, n. 11, p. 2870, 1979.

HU, C. H. et al. Modulation of catalyst particle structure upon support hydroxylation: Ab initio insights into Pd₁₃ and Pt₁₃/γ-Al₂O₃. *J. Catal.*, v. 274, n. 1, p. 99–110, 2010.

HUANG, W. et al. Tuning the activities of cuprous oxide nanostructures via the oxide-metal interaction. *Nat. Commun.*, v. 11, n. 2312, p. 1–10, 2020.

HUU, T. P. et al. Methane, propene and toluene oxidation by plasma-Pd/γ-Al₂O₃ hybrid reactor: Investigation of a synergetic effect. *Top. Catal.*, v. 60, n. 3–5, p. 326–332, 2017.

IONESCU, A. et al. Study of γ-alumina surface reactivity: Adsorption of water and hydrogen sulfide on octahedral aluminum sites. *J. Phys. Chem. B*, v. 106, n. 36, p. 9359–9366, 2002.

IONESCU, A. et al. Study of γ-alumina-supported hydrotreating catalyst: I. Adsorption of bare MoS₂ sheets on γ-alumina surfaces. *J. Phys. Chem. B*, v. 107, n. 33, p. 8490–8497, 2003.

ITO, S. I.; TOMISHIGE, K. Steam reforming of ethanol over metal-oxide-promoted Pt/SiO₂ catalysts: Effects of strong metal-oxide interaction (SMOI). *Catal. Commun.*, v. 12, n. 3, p. 157–160, 2010.

JAYARAM, V.; LEVI, C. G. The structure of δ-alumina evolved from the melt and the γ → δ transformation. *Acta Metall.*, v. 37, n. 2, p. 569–578, 1989.

JENSEN, F. *Introduction to computational chemistry*. West Sussex: John Wiley & Sons Ltd, 1999.

JING, Y. et al. Promotional effect of La in the three-way catalysis of La-loaded Al₂O₃-supported Pd catalysts (Pd/La/Al₂O₃). *ACS Catal.*, v. 10, n. 2, p. 1010–1023, 2020.

JOHN, C. S.; ALMA, N. C. M.; HAYS, G. R. Characterization of transitional alumina by solid-state magic angle spinning aluminium NMR. *Appl. Catal.*, v. 6, n. 3, p. 341–346, 1983.

JOUBERT, J. et al. Heterolytic splitting of H₂ and CH₄ on γ-alumina as a structural probe for defect sites. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, n. 47, p. 23944–23950, 2006.

JUHASZ, J. A.; BEST, S. M. Surface modification of biomaterials by calcium phosphate deposition. In: WILLIAMS, R. (Eds.) *Surface Modification of Biomaterials: Methods Analysis and Applications*. Philadelphia: Woodhead Publishing, 2011. p. 143–169.

KADEN, W. E. et al. Electronic structure controls reactivity of size-selected Pd clusters adsorbed on TiO₂ surfaces. *Science*, v. 326, n. 5954, p. 826–829, 2009.

KEATING, J. et al. Elucidation of structure and nature of the PdO–Pd transformation using in situ PDF and XAS techniques. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 15, n. 22, p. 8555, 2013.

KHIVANTSEV, K. et al. Precise identification and characterization of catalytically active sites on the surface of γ -alumina**. *Angew. Chemie Int. Ed.*, v. 60, n. 32, p. 17522–17530, 2021.

KITAURA, K.; MOROKUMA, K. A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation. *Int. J. Quantum Chem.*, v. 10, n. 2, p. 325–340, 1976.

KITCO METAL INC. [Sem título]. Disponível em: <<http://www.kitco.com>>. Acesso em: 14 jun. 2021.

KNÖZINGER, H.; RATNASAMY, P. Catalytic aluminas: Surface models and characterization of surface sites. *Catal. Rev.*, v. 17, n. 1, p. 31–70, 1978.

KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. *A chemist's guide to Density Functional Theory*. 2. ed. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2001.

KOHAUT, S. et al. Structural evolution of palladium clusters Pd_{55}^- - Pd_{147}^- : Transition to the bulk. *J. Phys. Chem. A*, v. 123, n. 54, p. 10940–10946, 2019.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

KOOPMANS, T. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. *Physica*, v. 1, n. 1–6, p. 104–113, 1934.

KOVARIK, L. et al. Tomography and high-resolution electron microscopy study of surfaces and porosity in a plate-like γ - Al_2O_3 . *J. Phys. Chem. C*, v. 117, n. 1, p. 179–186, 2013.

KRISHNAN, R. et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.*, v. 72, n. 1, p. 650–654, 1980.

KROKIDIS, X. et al. Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ -alumina. *J. Phys. Chem. B*, v. 105, n. 22, p. 5121–5130, 2001.

KRYUKOVA, G. N. et al. Vacancy ordering in the structure of γ - Al_2O_3 . *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 20, n. 8, p. 1187–1189, 2000.

KULKARNI, A.; LOBO-LAPIDUS, R. J.; GATES, B. C. Metal clusters on supports: Synthesis, structure, reactivity, and catalytic properties. *Chem. Commun.*, v. 46, p. 5997–6015, 2010.

KULKARNI, V. S.; SHAW, C. *Essential chemistry for formulators of semisolid and liquid dosages*. London: Elsevier Inc., 2016.

KUSTOV, L. M. et al. Enhancement of efficiency of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in elective hydrogenation of sec-butylbenzene by modification with H_2SO_4 or H_2WO_4 . *Metals*, v. 11, n. 2, p. 281, 2021.

LABICH, S.; TAGLAUER, E.; KNÖZINGER, H. Metal–support interactions on rhodium model catalysts. *Top. Catal.*, v. 14, p. 153–161, 2001.

LAMING, G. J.; TERMATH, V.; HANDY, N. C. A general purpose exchange-correlation energy functional. *J. Chem. Phys.*, v. 99, n. 11, p. 8765–8773, 1993.

LATHAN, W. A.; PACK, G. R.; MOROKUMA, K. Molecular orbital studies of electron donor-acceptor complexes. II. Carbonyl cyanide-benzene complex and dispersion energy contribution. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 97, n. 23, p. 6624–6628, 1975.

LEACH, A. R. *Molecular modelling: Principles and applications*. 2. ed. Essex: Prentice Hall, 2001.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, v. 37, n. 2, p. 785–789, 1988.

LEE, D. et al. Primostrato solid-state NMR enhanced by dynamic nuclear polarization: Pentacoordinated Al^{3+} ions are only located at the surface of hydrated γ -alumina. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, n. 43, p. 25065–25076, 2014.

LEE, M.-H. et al. Distribution of tetrahedral and octahedral A1 sites in gamma alumina. *Chem. Phys. Lett.*, v. 265, n. 6, p. 673–676, 1997.

LEI, Y. et al. Increased silver activity for direct propylene epoxidation via subnanometer size effects. *Science*, v. 328, n. 5975, p. 224–228, 2010.

LEVY, M. Universal variational functionals of electron densities, first-order density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, v. 76, n. 12, p. 6062–6065, 1979.

LEWIS, G. N. The atom and the molecule. *J. Am.*, v. 38, n. 4, p. 762–785, 1916.

LEWIS, G. N. *Valence and the structure of atoms and molecules*. New York: The Chemical Catalog Co., 1923.

LI, F. et al. Exploration of high-performance single-atom catalysts on support M_1/FeO_x for CO oxidation via computational study. *ACS Catal.*, v. 5, n. 2, p. 544–552, 2015.

LI, J. et al. Highly active and stable metal single-atom catalysts achieved by strong electronic metal–support interactions. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 141, n. 37, p. 14515–14519, 2019.

LI, J.; CROISSET, E.; RICARDEZ-SANDOVAL, L. Effect of metal–support interface during CH_4 and H_2 dissociation on $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: A Density Functional Theory study. *J. Phys. Chem. C*, v. 117, p. 16907–16920, 2013.

LI, J.; ZHANG, R.; WANG, B. Influence of the hydroxylation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ surfaces on the stability and growth of Cu for $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: A DFT study. *Appl. Surf. Sci.*, v. 270, p. 728–736, 2013.

LIANG, J.-X. et al. Theoretical and experimental investigations on single-atom catalysis: Ir_1/FeO_x for CO oxidation. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, n. 38, p. 21945–21951, 2014.

- LIDE, D. R. *Handbook of chemistry and physics*. 76. ed. Florida: CRC Press, 1996.
- LIPPENS, B. C. *Structure and texture of aluminas*. 1961. 179 p. Thesis - Delft University of Technology, 1961.
- LIU, B. et al. Interfacial effects of CeO₂-supported Pd nanorod in catalytic CO oxidation: A theoretical study. *J. Phys. Chem. C*, v. 119, n. 23, p. 12923–12934, 11 jun. 2015a.
- LIU, C. et al. Carbon dioxide conversion to methanol over size-selected Cu₄ clusters at low pressures. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 137, n. 27, p. 8676–8679, jul. 2015b.
- LIU, J.-Y. et al. Rational design of ethanol steam reforming catalyst based on analysis of Ni/La₂O₃ metal-support interactions. *Catal. Sci. Technol.*, v. 10, p. 3449–3456, 2016.
- LIU, M. et al. Carbon nitride mediated strong metal-support interactions in a Au/TiO₂ catalyst for aerobic oxidative desulfurization. *Inorg. Chem. Front.*, v. 7, n. 5, p. 1212–1219, 2020.
- LIU, X. DRIFTS study of surface of γ -alumina and its dehydroxylation. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, n. 13, p. 5066–5073, 2008.
- LIU, Y. et al. Study of Raman spectra for γ -Al₂O₃ models by using first-principles method. *Solid State Commun.*, v. 178, p. 16–22, 2014a.
- LIU, Y. et al. First principles study on the adsorption of Pt_n (n = 1-4) on γ -Al₂O₃(1 1 0) surface. *Appl. Surf. Sci.*, v. 313, n. 110, p. 424–431, 2014b.
- LONG, B.; TANG, Y.; LI, J. New mechanistic pathways for CO oxidation catalyzed by single-atom catalysts: Supported and doped Au₁/ThO₂. *Nano Res.*, v. 9, p. 3868–3880, 2016.
- LÖWDIN, P.-O. Scaling problem, virial theorem, and connected relations in quantum mechanics. *J. Mol. Spectrosc.*, v. 3, n. 1–6, p. 46–66, 1959.
- LÖWDIN, P. O. On the non-orthogonality problem connected with the use of atomic wave functions in the theory of molecules and crystals. *J. Chem. Phys.*, v. 18, n. 3, p. 365–375, 22 dez. 1950.
- LÖWDIN, P. O. Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. *Phys. Rev.*, v. 97, n. 6, p. 1474–1489, 1955.
- LOZANO-REIS, P. et al. Structural, electronic, and magnetic properties of Ni nanoparticles supported on the TiC(001) surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 22, n. 45, p. 26145–26154, 2020.
- LYKHACH, Y. et al. Counting electrons on supported nanoparticles. *Nat. Mater.*, v. 15, n. 3, p. 284–288, 2016.
- MA, Y. et al. Highly-efficient steam reforming of methanol over copper modified molybdenum carbide. *RSC Adv.*, v. 4, n. 83, p. 44175–44184, 2014.

MAJUMDAR, S. S. et al. Effect of alumina incorporation on the sulfur tolerance of the dual-catalyst aftertreatment system for reduction of nitrogen oxides under lean conditions. *Catal. Today*, v. 320, p. 204–213, 2019.

MAO, B. H. et al. Oxidation and reduction of size-selected subnanometer Pd clusters on Al₂O₃ surface. *J. Chem. Phys.*, v. 138, n. 21, p. 1–8, 2013.

MARESCA, O. et al. Quantum study of the active sites of the γ -alumina surface: Chemisorption and adsorption of water, hydrogen sulfide and carbon monoxide on aluminum and oxygen sites. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, v. 505, n. 1–3, p. 81–94, 2000.

MARESCA, O. et al. Quantum study of the active sites of the γ alumina surface (II): QM/MM (LSCF) approach to water, hydrogen disulfide and carbon monoxide adsorption. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, v. 620, n. 2–3, p. 119–128, 2003.

MÁRQUEZ, A. M.; SANZ, J. F. Adsorption of Pd atoms on γ -Al₂O₃: A density functional study of metal–support interactions. *Appl. Surf. Sci.*, v. 238, n. 1–4, p. 82–85, 2004.

MCLEAN, A. D.; CHANDLER, G. S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11–18. *J. Chem. Phys.*, v. 72, n. 10, p. 5639–5648, 1980.

MCQUARRIE, D. A. *Quantum chemistry*. 2. ed. Salsalito, California: University Science Books, 2008.

MEI, D. et al. Unique role of anchoring penta-coordinated Al³⁺ sites in the sintering of γ -Al₂O₃-supported Pt catalysts. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 1, n. 18, p. 2688–2691, 2010.

MENEZES, J. P. DA S. Q. et al. Effect of alkaline earth oxides on nickel catalysts supported over γ -alumina for butanol steam reforming: Coke formation and deactivation process. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 45, n. 43, p. 22906–22920, 2020.

MEYET, J. et al. CH₄-to-CH₃OH on mononuclear Cu(II) sites supported on Al₂O₃: Structure of active sites from electron paramagnetic resonance. *Angew. Chemie*, v. 133, p. 2–10, 2021.

MIHAYLOV, M.; HADJIIIVANOV, K.; KNÖZINGER, H. Effect of Cr and Pt promoters on the surface properties of tungstated zirconia: FTIR spectroscopy of probe molecules (CO and NO). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 8, n. 3, p. 407–417, 2006.

MISTRY, H. et al. Shape-dependent catalytic oxidation of 2-butanol over Pt nanoparticles supported on γ -Al₂O₃. *ACS Catal.*, v. 4, n. 1, p. 109–115, 2014.

MO, S.-D.; XU, Y.-N.; CHING, W.-Y. Electronic and structural properties of bulk gamma-Al₂O₃. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 80, n. 5, p. 1193–1197, 1997.

MOROKUMA, K. Molecular orbital studies of hydrogen bonds. III. C=O $\cdots$ H-O hydrogen bond in H₂CO $\cdots$ H₂O and H₂CO $\cdots$ 2H₂O. *J. Chem. Phys.*, v. 55, n. 3, p. 1236, 1971.

MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. *J. Chem. Phys.*, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, 1955.

MULLIKEN, R. S. Criteria for the construction of good self-consistent-field molecular orbital wave functions, and the significance of LCAO-MO population analysis. *J. Chem. Phys.*, v. 36, n. 12, p. 3428–3439, 1962.

MURATA, K. et al. The metal-support interaction concerning the particle size effect of Pd/Al₂O₃ on methane combustion. *Angew. Chemie Int. Ed.*, v. 56, n. 50, p. 15993–15997, 2017.

NAVA, P.; SIERKA, M.; AHLRICHS, R. Density functional study of palladium clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 5, n. 16, p. 3372–3381, 2003.

NELSON, A. E.; SUN, M.; ADJAYE, J. Reply to “Comments on ‘Examination of spinel and nonspinel structural models for γ -Al₂O₃ by DFT and Rietveld refinement simulations””. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, n. 41, p. 20724–20726, 2006.

NGUYEN, T. Q. et al. DFT+U study on the oxygen adsorption and dissociation on CeO₂-supported platinum cluster. *Appl. Surf. Sci.*, v. 288, p. 244–250, 2014.

NIGAM, S.; MAJUMDER, C. Growth pattern of Ag_n (n= 1-8) clusters on the alpha-Al₂O₃ (0001) surface: A first principles study. *Langmuir*, v. 26, n. 24, p. 18776–87, 2010.

NORTIER, P. et al. Effects of crystallinity and morphology on the surface properties of alumina. *Appl. Catal.*, v. 61, n. 1, p. 141–160, 1990.

ORTIZ, J. V.; HAY, P. J.; MARTIN, R. L. Role of d and f orbitals in the geometries of low-valent actinide compounds. Ab initio studies of U(CH₃)₃, Np(CH₃)₃, and Pu(CH₃)₃. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 114, n. 7, p. 2736–2737, 1992.

PACCHIONI, G.; FREUND, H. J. Controlling the charge state of supported nanoparticles in catalysis: lessons from model systems. *Chem. Soc. Rev.*, v. 47, n. 22, p. 8474–8502, 2018.

PAGLIA, G. et al. Tetragonal structure model for boehmite-derived γ -alumina. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, v. 68, n. 14, p. 144110, 2003.

PAGLIA, G. et al. Determination of the structure of γ -alumina from interatomic potential and first-principles calculations: The requirement of significant numbers of nonspinel positions to achieve an accurate structural model. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, v. 71, n. 22, p. 224115, 2005.

PAGLIA, G.; BOŽIN, E. S.; BILLINGE, S. J. L. Fine-scale nanostructure in γ -Al₂O₃. *Chem. Mater.*, v. 18, n. 14, p. 3242–3248, 2006.

PAGLIA, G.; BUCKLEY, C. E.; ROHL, A. L. Comment on “Examination of spinel and nonspinel structural models for γ -Al₂O₃ by DFT and Rietveld refinement simulations”. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, n. 41, p. 20721–20723, 2006.

PAN, C. J. et al. Tuning/exploiting strong metal-support interaction (SMSI) in heterogeneous catalysis. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, v. 74, p. 154–186, 2017.

PARR, R. G.; YANG, W. *Density-functional theory of atoms and molecules*. New York: Oxford University Press, 1989.

PASTOR-PÉREZ, L. et al. Improving Fe/Al₂O₃ catalysts for the reverse water-gas shift reaction: On the effect of Cs as activity/selectivity promoter. *Catalysts*, v. 8, n. 12, p. 608, 2018.

PAULI, W. Über den zusammenhang des abschlusses der elektronengruppen im atom mit der komplexstruktur der spektren. *Zeitschrift für Phys.*, v. 31, n. 1, p. 765–783, 1925.

PECHARROMÁN, C. et al. Thermal evolution of transitional aluminas followed by NMR and IR spectroscopies. *J. Phys. Chem. B*, v. 103, n. 30, p. 6160–6170, 1999.

PERDEW, J. P. et al. Density-functional theory for fractional particle number: Derivative discontinuities of the energy. *Phys. Rev. Lett.*, v. 49, n. 23, p. 1691–1694, 1982.

PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B*, v. 33, n. 12, p. 8822–8824, 1986.

PERDEW, J. P. *Electronic structure of solids '91*. Berlin: Akademie Verlag, 1991.

PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, v. 46, n. 11, p. 6671–6687, 1992.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, 1996.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys. Rev. B*, v. 45, n. 23, p. 13244–12249, 1992.

PERI, J. B. A model for the surface of γ -alumina. *J. Phys. Chem.*, v. 69, n. 1, p. 220–230, 1965.

PIELA, L. *Ideas of Quantum Chemistry*. 2. ed. Waltham: Elsevier, 2007.

PINTO, H. P.; NIEMINEN, R. M.; ELLIOTT, S. D. Ab initio study of γ -Al₂O₃ surfaces. *Phys. Rev. B*, v. 70, p. 125402, 2004.

PLANCK, M. Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum. *Verhandlungen der Dtsch. Phys. Gessellschaft*, v. 2, n. 17, p. 237–245, 1900.

POLITZER, P.; HARRIS, R. R. Properties of atoms in molecules. I. A proposed definition of the charge on an atom in a molecule. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 92, n. 22, p. 6451–6454, 1970.

POPLE, J. A.; NESBET, R. K. Self-consistent orbitals for radicals. *J. Chem. Phys.*, v. 22, n. 3, p. 571–572, 1954.

PRATES, L. M. et al. The effect of gamma-Al₂O₃ support on the NO adsorption on Pd₄ cluster. *J. Brazilian Chem. Soc.*, v. 27, n. 11, p. 2062–2069, 2016.

PRATES, L. M. et al. Effect of the metal–support interaction on the adsorption of NO on Pd₄/γ-Al₂O₃: A density functional theory and natural bond orbital study. *J. Phys. Chem. C*, v. 121, n. 26, p. 14147–14155, 2017.

PRATES, L. M. *Estudo computacional da adsorção da molécula de óxido nítrico em aglomerados de paládio suportados em um modelo de γ-alumina*. 2017. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2017.

PRINS, R. On the structure of γ-Al₂O₃. *J. Catal.*, v. 392, p. 336–346, 2020.

PRINS, R.; WANG, A.; LI, X. *Introduction to Heterogeneous Catalysis*. London: World Scientific Publishing Europe Ltd., 2016.

QIAO, B. et al. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt₁/FeO_x. *Nat. Chem.*, v. 3, p. 634–641, 2011.

QIAO, B. et al. Ultrastable single-atom gold catalysts with strong covalent metal-support interaction (CMSI). *Nano Res.*, v. 8, n. 9, p. 2913–2924, 2015a.

QIAO, B. et al. Highly active Au₁/Co₃O₄ single-atom catalyst for CO oxidation at room temperature. *Chinese J. Catal.*, v. 36, n. 9, p. 1505–1511, 2015b.

RAMOS-FERNÁNDEZ, E. V. et al. Enhancing the catalytic performance of Pt/ZnO in the selective hydrogenation of cinnamaldehyde by Cr addition to the support. *J. Catal.*, v. 258, n. 1, p. 52–60, 2008.

RASSOLOV, V. A. et al. 6-31G* basis set for atoms K through Zn. *J. Chem. Phys.*, v. 109, n. 4, p. 1223–1229, 1998.

RASSOLOV, V. A. et al. 6-31G* basis set for third-row atoms. *J. Comput. Chem.*, v. 22, n. 9, p. 976–984, 2001.

REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F. Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint. *Chem. Rev.*, v. 88, n. 6, p. 899–926, 1988.

REED, A. E.; WEINHOLD, F. Natural bond orbital analysis of near-Hartree-Fock water dimer. *J. Chem. Phys.*, v. 78, n. 6, p. 4066–4073, 1983.

REED, A. E.; WEINHOLD, F. Natural localized molecular orbitals. *J. Chem. Phys.*, v. 83, n. 4, p. 1736–1740, 1985.

REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. Natural population analysis. *J. Chem. Phys.*, v. 83, n. 2, p. 735–746, 1985.

RINNE, F. Morphologische und physikalisch-chemische untersuchungen an synthetischen spinellen als beispielen unstöchiometrisch zusammengesetzter stoffe. *Neues Jahrb. Miner. Beilageband, Abt. A*, v. 58, p. 43–108, 1928.

ROOTHAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Rev. Mod. Phys.*, v. 23, n. 2, p. 69–89, 1951.

ROY, S.; HEGDE, M. S.; MADRAS, G. Catalysis for NO_x abatement. *Appl. Energy*, v. 86, n. 11, p. 2283–2297, 2009.

RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-functional theory for time-dependent systems. *Phys. Rev. Lett.*, v. 52, n. 12, p. 997–1000, 1984.

SAALFELD, H. VON. *Strukturen des hydrargillits und der zwischenstufen beim entwässern. Neues Jahrb. Mineral. Beilageband, Abt. A*, v. 95, p. 1–87, 1960.

SAALFELD, H. VON; JAGODZINSKI, H. Die entmischung Al₂O₃-übersättigter Mg-Al-spinelle. *Zeitschrift für Kryst.*, v. 109, n. 1–6, p. 87–109, 1957.

SAELEE, T. et al. Experimental and computational study on roles of WO_x promoting strong metal support promoter interaction in Pt catalysts during glycerol hydrogenolysis. *Sci. Rep.*, v. 11, n. 530, p. 1–12, 2021.

SAHA, S.; ROY, R. K.; AYERS, P. W. Population analysis schemes consistent With chemical intuition? *Int. J. Quantum Chem.*, v. 109, n. 9, p. 1790–1806, 2008.

SAKASHITA, K. et al. NiMo/Al₂O₃ promoted hybrid catalysts of nanosized alumina and beta zeolite for hydrocracking with isomerization. *J. Japan Pet. Inst.*, v. 54, n. 5, p. 320–330, 2011.

SAMAIN, L. et al. Structural analysis of highly porous γ -Al₂O₃. *J. Solid State Chem.*, v. 217, p. 1–8, 2014.

SANIGER, J. M. Al-O infrared vibrational frequencies of γ -alumina. *Mater. Lett.*, v. 22, n. 1–2, p. 109–113, 1995.

SCHAUERMANN, S. et al. Nanoparticles for heterogeneous catalysis: New mechanistic insights. *Acc. Chem. Res.*, v. 46, n. 8, p. 1673–1681, 2013.

SCHIMMENTI, R. et al. Growth of sub-nanometric palladium clusters on boron nitride nanotubes: A DFT study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 18, p. 1750–1757, 2016.

SCHMID, G.; FENSKE, D. Metal clusters and nanoparticles. *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, v. 368, p. 1207–1210, 2010.

SCHMIDT, M. W. et al. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.*, v. 14, n. 11, p. 1167–1189, nov. 1993.

SCHOTTKY, V. W. Zur halbleiterttheorie der sperrschicht- und spitzengleichrichter. *Zeitschrift für Phys.*, v. 113, p. 367–414, 1939.

SCHRÖDINGER, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. *Am. Phys. Soc.*, v. 28, n. 6, p. 1049–1070, 1926.

SELWOOD, P. W. Magnetism and the structure of catalytically active solids. In: FRANKENBURG, W. G. et al. (Eds.). *Advances in Catalysis*. New York: Academic Press Inc., 1951. p. 27–106.

SENANAYAKE, S. D.; RODRIGUEZ, J. A.; STACCHIOLA, D. Electronic metal–support interactions and the production of hydrogen through the water-gas shift reaction and ethanol steam reforming: Fundamental studies with well-defined model catalysts. *Top. Catal.*, v. 56, n. 15–17, p. 1488–1498, 2013.

SERRA, P. et al. The laser-induced forward transfer technique for microprinting. In: LAWRENCE, J.; POU, J.; LOW, D. K. Y.; TOYSERKANI, E. (Eds.). *Advances in Laser Materials Processing: Technology, Research, and Application*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2010. p. 367–393.

SHI, D. et al. W_Ox supported on γ -Al₂O₃ with different morphologies as model catalysts for alkanol dehydration. *J. Catal.*, v. 363, p. 1–8, 2018.

SHI, X.-R.; SHOLL, D. S. Nucleation of Rh_n (n= 1–5) clusters on γ -Al₂O₃ surfaces: A density functional theory study. *J. Phys. Chem. C*, v. 116, n. 19, p. 10623–10631, 2012.

SHI, Y. et al. Electronic metal–support interaction modulates single-atom platinum catalysis for hydrogen evolution reaction. *Nat. Commun.*, v. 12, n. 1, p. 1–11, 2021.

SHUTTERSTOCK. *Spinel crystal lattice with tetrahedral and octahedral sites*. Disponível em: <<https://www.shutterstock.com/image-illustration/spinel-crystal-lattice-tetrahedral-octahedral-sites-348379409>>. Acesso em: 8 set. 2018.

SI, L. et al. Catalytic hydrogenation of 2-nitro-2'-hydroxy-5'-methylazobenzene over solid base-hydrogenation bifunctional catalysts: Effect of alkali metals on Pd/ γ -Al₂O₃. *Catal. Commun.*, v. 90, p. 35–38, 2017.

SIMON, S.; DURAN, M.; DANNENBERG, J. J. How does basis set superposition error change the potential surfaces for hydrogen-bonded dimers? *J. Chem. Phys.*, v. 105, n. 24, p. 11024, 1996.

SINGH, U. C.; KOLLMAN, P. A. An approach to computing electrostatic charges for molecules. *J. Comput. Chem.*, v. 5, p. 129–145, 1984.

SINHA, K. P.; SINHA, A. P. B. Vacancy distribution and bonding in some oxides of spinel structure. *J. Phys. Chem.*, v. 61, n. 6, p. 758–761, 1957.

SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock method. *Phys. Rev.*, v. 81, n. 3, p. 385–390, 1951.

SMRČOK, L.; LANGER, V.; KŘEŠŤAN, J. γ -Alumina: A single-crystal X-ray diffraction study. *Acta Crystallogr. Sect. C Cryst. Struct. Commun.*, v. 62, n. 9, p. 83–84, 2006.

SOHLBERG, K.; PENNYCOOK, S. J.; PANTELIDES, S. T. Explanation of the observed dearth of three coordinated Al on γ -alumina surfaces. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 121, n. 16, p. 10999–11000, 1999.

SOLYMOSI, F. Importance of the electric properties of supports in the carrier effect. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v. 1, n. 1, p. 233–255, 1968.

SOMMERFELD, A.; BETHE, H. Elektronentheorie der metalle. In: SMEKAL, A. (Ed.). *Aufbau Der Zusammenhängenden Materie*. Berlin: Julius Springer, 1933. p. 333–622.

SPITZNAGEL, G. W. et al. An evaluation of the performance of diffuse function-augmented basis sets for second row elements, Na-Cl. *J. Comput. Chem.*, v. 8, n. 8, p. 1109–1116, 1987.

STEPHENS, P. J. et al. Ab Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *J. Phys. Chem.*, v. 98, n. 45, p. 11623–11627, 1994.

STREITZ, F. H.; MINTMIRE, J. W. Energetics of aluminum vacancies in gamma alumina. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, v. 60, n. 2, p. 773–777, 1999.

SU, P.; LI, H. Energy decomposition analysis of covalent bonds and intermolecular interactions. *J. Chem. Phys.*, v. 131, n. 1, p. 1–15, 2009.

SUN, M.; NELSON, A. E.; ADJAYE, J. Examination of spinel and nonspinel structural models for γ -Al₂O₃ by Rietveld and DFT refinement simulations. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, n. 5, p. 2310–2317, 2006.

SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry: Introduction to advanced electronic structure theory*. 1. ed. New York: Dover Publications, Inc., 1996.

TANG, H. et al. Classical strong metal–support interactions between gold nanoparticles and titanium dioxide. *Sci. Adv.*, v. 3, n. 10, p. e1700231, 2017.

TANG, Y. et al. On the nature of support effects of metal dioxides MO₂ (M = Ti, Zr, Hf, Ce, Th) in single-atom gold catalysts: Importance of quantum primogenic effect. *J. Phys. Chem. C*, v. 120, n. 31, p. 17514–17526, 2016.

TANIIKE, T. et al. Density functional theoretical calculations for a Co₂/ γ -Al₂O₃ model catalyst: Structures of the γ -Al₂O₃ bulk and surface and attachment sites for Co²⁺ ions. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, n. 10, p. 4929–4936, 2006.

TAUSTER, S. J. Strong metal support interaction. *Acc. Chem. Res.*, v. 20, n. 11, p. 389–394, 1987.

TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C. Strong metal-support interactions: Occurrence among the binary oxides of groups IIA-VB. *J. Catal.*, v. 55, n. 1, p. 29–35, 1978.

TAUSTER, S. J.; FUNG, S. C.; GARTEN, R. L. Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 100, n. 1, p. 170–175, 1978.

TAYLOR, W. F.; YATES, D. J. C.; SINFELT, J. H. Catalysis over supported metals. II. The effect of the support on the catalytic activity of nickel for ethane hydrogenolysis. *J. Phys. Chem.*, v. 68, n. 10, p. 2962–2966, 1964.

THELLAMUREGE, N.; HIRAO, H. Water complexes of cytochrome P450: Insights from energy decomposition analysis. *Molecules*, v. 18, n. 6, p. 6782–6791, 2013.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.*, v. 23, n. 05, p. 542, 1927.

THOMSON, J. J. XL. Cathode rays. *Philos. Mag. J. Sci.*, v. 44, p. 293–316, 1897.

TRZESNIAK, D. R. F. *Modelagem quântica de inibidores enzimáticos*. 2002. 161 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

TYO, E. C.; VAJDA, S. Catalysis by clusters with precise numbers of atoms. *Nat. Nanotechnol.*, v. 10, p. 577–588, 2015.

VAJDA, S. et al. Subnanometre platinum clusters as highly active and selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. *Nat. Mater.*, v. 8, p. 213–216, 2009.

VALERO, M. C.; RAYBAUD, P.; SAUTET, P. Influence of the hydroxilation of γ -Al₂O₃ surfaces on the stability and diffusion of single Pd atoms: A DFT study. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, n. 4, p. 1759–1767, 2006.

VALERO, M. C.; RAYBAUD, P.; SAUTET, P. Nucleation of Pd_n (n=1-5) clusters and wetting of Pd particles on γ -Al₂O₃ surfaces: A density functional theory study. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, v. 75, n. 4, p. 1–12, 2007.

VALLA, M. et al. Role of tricoordinate Al sites in CH₃ReO₃/Al₂O₃ olefin metathesis catalysts. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 138, n. 21, p. 6774–6785, 2016.

VAN DEELEN, T. W.; MEJÍA, C. H.; JONG, K. P. DE. Control of metal-support interactions in heterogeneous catalysts to enhance activity and selectivity. *Nat. Catal.*, v. 2, n. 11, p. 955–970, 2019.

VAN SANTEN, R. A.; NEUROCK, M. *Molecular heterogeneous catalysis: A conceptual and computational approach*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag, 2006.

VAYSSILOV, G. N. et al. Support nanostructure boosts oxygen transfer to catalytically active platinum nanoparticles. *Nat. Mater.*, v. 10, n. 4, p. 310–315, 2011.

VERWEY, E. J. W. The crystal structure of γ -Fe₂O₃ and γ -Al₂O₃. *Zeitschrift fur Kryst.*, v. 91, n. 1932, p. 65–69, 1935.

VIJAY, A.; MILLS, G.; METIU, H. Structure of the (001) surface of γ alumina. *J. Chem. Phys.*, v. 117, n. 9, p. 4509–4516, 2002.

VIÑES, F. et al. A combined density-functional and IRAS study on the interaction of NO with Pd nanoparticles: Identifying new adsorption sites with novel properties. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, n. 42, p. 16539–16549, 2008.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980.

VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E. Assessment of a long-range corrected hybrid functional. *J. Chem. Phys.*, v. 125, n. 23, p. 234109, 21 dez. 2006.

- WADT, W. R.; HAY, P. J. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.*, v. 82, n. 1, p. 284–298, 1985.
- WAGNER, G. W.; FRY, R. A. Observation of distinct surface Al_{IV} sites and phosphonate binding modes in γ -Alumina and concrete by high-field ^{27}Al and ^{31}P MAS NMR. *J. Phys. Chem. C*, v. 113, n. 30, p. 13352–13357, 2009.
- WANG, A.; LI, J.; ZHANG, T. Heterogeneous single-atom catalysis. *Nat. Rev. Chem.*, v. 2, n. 6, p. 65–81, 2018.
- WANG, C.-B.; YEH, T.-F.; LIN, H.-K. Nitric oxide adsorption and desorption on alumina supported palladium. *J. Hazard. Mater.*, v. 92, n. 3, p. 241–251, 2002.
- WANG, H. et al. H_2 dissociation on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported Cu/Pd atoms: A DFT investigation. *Appl. Surf. Sci.*, v. 290, p. 154–160, 2014.
- WANG, J. A. et al. Aluminum local environment and defects in the crystalline structure of Sol-Gel alumina catalyst. *J. Phys. Chem. B*, v. 103, n. 2, p. 299–303, 1999.
- WANG, Y. et al. Ni cluster nucleation and growth on the anatase TiO_2 (101) surface: a density functional theory study. *RSC Adv.*, v. 5, n. 21, p. 16582–16591, 2015.
- WANG, Y. et al. Density functional theory study on the nucleation and growth of Pt_n clusters on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (001) Surface. *ACS Omega*, v. 2, n. 7, p. 3250–3259, 2017.
- WANG, Y. G. et al. Ordering of octahedral vacancies in transition aluminas. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 81, n. 6, p. 1655–1660, 1998.
- WANG, Y.; SU, Y.; KANG, L. Stability and nucleation of Ir_n ($n = 1\text{--}5$) clusters on different $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ surfaces: A density functional theory study. *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.*, v. 380, n. 5–6, p. 718–725, 2016.
- WEINHOLD, F. Natural bond orbital analysis : A critical overview of relationships to alternative bonding perspectives. *J. Comput. Chem.*, v. 33, n. 30, p. 2363–2379, 2012.
- WILSON, S. J. The dehydration of boehmite, $\gamma\text{-AlOOH}$, to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *J. Solid State Chem.*, v. 30, n. 2, p. 247–255, 1979.
- WISCHERT, R. et al. Dinitrogen: A selective probe for tri-coordinate Al “defect” sites on alumina. *Chem. Commun.*, v. 47, n. 17, p. 4890–4892, 2011a.
- WISCHERT, R. et al. Optimal water coverage on alumina: A key to generate Lewis acid-base pairs that are reactive towards the C-H bond activation of methane. *Angew. Chemie*, v. 123, n. 14, p. 3260–3263, 2011b.
- WISCHERT, R. et al. γ -Alumina: The essential and unexpected role of water for the structure, stability, and reactivity of “defect” sites. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 134, n. 35, p. 14430–14449, 2012.

- WISCHERT, R. et al. Visibility of Al surface sites of γ -alumina: A combined computational and experimental point of view. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, n. 28, p. 15292–15299, 2014.
- WOLVERTON, C.; HASS, K. C. Phase stability and structure of spinel-based transition aluminas. *Phys. Rev. B*, v. 63, n. 2, p. 1–16, 2001.
- WOODCOCK, C. R.; MASON, J. S. *Bulk solids handling*. Glasgow: Blackie Academic & Professional; Chapman & Hall, 1987.
- WYCKOFF, R. W. G. *Crystal structures*. New York: John Wiley Interscience Publishers, 1968.
- YAN, Q. Q. et al. Reversing the charge transfer between platinum and sulfur-doped carbon support for electrocatalytic hydrogen evolution. *Nat. Commun.*, v. 10, n. 1, 2019.
- YANAI, T.; TEW, D. P.; HANDY, N. C. A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chem. Phys. Lett.*, v. 393, n. 1–3, p. 51–57, 2004.
- YANG, J. et al. Correlating the surface structure and hydration of a γ -Al₂O₃ support with the Ru_n (n = 1–4) cluster adsorption behavior: a density functional theory study. *RSC Adv.*, v. 6, n. 46, p. 40459–40473, 2016.
- YANG, T.; EHARA, M. Probing the electronic structures of Co_n (n = 1–5) clusters on γ -Al₂O₃ surfaces using first-principles calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 19, n. 5, p. 3679–3687, 2017.
- YANG, X. et al. Insights into influence of nanoparticle size and metal-support interactions of Cu/ZnO catalysts on activity for furfural hydrogenation. *Catal. Sci. Technol.*, v. 7, n. 23, p. 5625–5634, 2017.
- YIN, C. et al. Atomically precise (catalytic) particles synthesized by a novel cluster deposition instrument. *J. Chem. Phys.*, v. 140, n. 17, p. 174201, 2014.
- ZHANG, J. et al. Nucleation and growth of palladium clusters on anatase TiO₂ (101) surface: A first principle study. *J. Phys. Chem. C*, v. 112, n. 49, p. 19506–19515, 2008.
- ZHANG, L. et al. Size-dependent strong metal-support interaction in Pd/ZnO catalysts for hydrogenation of CO₂ to methanol. *Catal. Sci. Technol.*, 2021a.
- ZHANG, S.-T. et al. Density functional theory study on the metal–support interaction between Ru cluster and anatase TiO₂(101) surface. *J. Phys. Chem. C*, v. 118, n. 7, p. 3514–3522, 2014.
- ZHANG, S. et al. High catalytic activity and chemoselectivity of sub-nanometric Pd clusters on porous nanorods of CeO₂ for hydrogenation of nitroarenes. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 138, n. 8, p. 2629–2637, 2016.
- ZHANG, Y. et al. Structure sensitivity of Au-TiO₂ strong metal–support interactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, v. 60, n. 21, p. 12074–12081, 2021b.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. *Theor. Chem. Acc.*, v. 120, p. 215–241, 2008.

ZHOU, C. et al. Growth pathway of Pt clusters on α -Al₂O₃ (0001) surface. *J. Phys. Chem. C*, v. 111, n. 37, p. 13786–13793, 2007.

ZHOU, H. et al. Recover the activity of sintered supported catalysts by nitrogen-doped carbon atomization. *Nat. Commun.* 2020 111, v. 11, n. 1, p. 1–9, 2020.

ZHOU, R. -S; SNYDER, R. L. Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. *Acta Crystallogr. Sect. B*, v. 47, n. 5, p. 617–630, 1991.

ZHOU, Y. et al. Growth of Pt particles on the anatase TiO₂ (101) surface. *J. Phys. Chem. C*, v. 116, n. 22, p. 12114–12123, 2012.

ZHU, M. et al. Strong metal–support interactions between copper and iron oxide during the high-temperature water-gas shift reaction. *Angew. Chemie - Int. Ed.*, v. 58, n. 27, p. 9083–9087, 2019.

ZIEGLER, T.; RAUK, A. A theoretical study of the ethylene-metal bond in complexes between copper(1+), silver(1+), gold(1+), platinum(0) or platinum(2+) and ethylene, based on the Hartree-Fock-Slater transition-state method. *Inorg. Chem.*, v. 18, p. 1558–1565, 1979.

APÊNDICE A – Resultados adicionais da Parte I

Tabela 15 – Distribuição de carga (em e) nos íons dos modelos de γ -alumina $\text{Al}_{13}\text{O}_{23}\text{H}_7$ e $\text{Al}_{14}\text{O}_{24}\text{H}_6$ calculada com os métodos NBO, Hirshfeld (Hirsh.), MSK e Mulliken (Mul.) (continua)

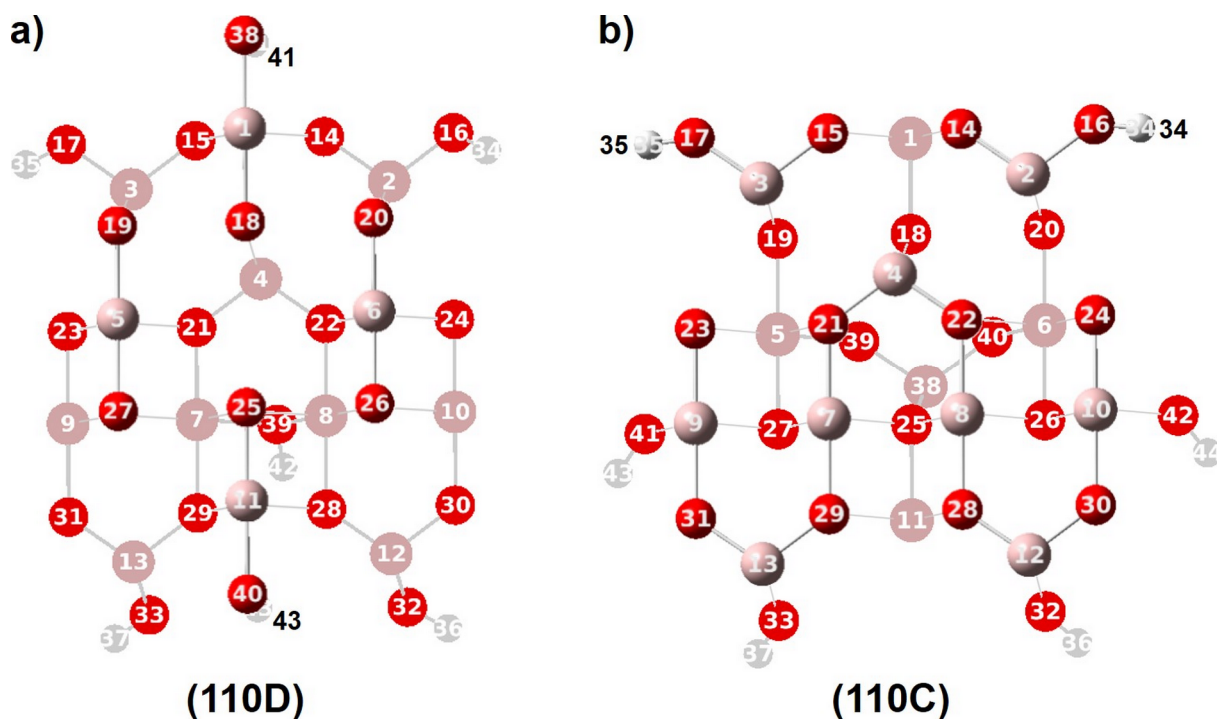
$\text{Al}_{13}\text{O}_{23}\text{H}_7 - (110\text{D})$					$\text{Al}_{14}\text{O}_{24}\text{H}_6 - (110\text{C})$				
Íon	NBO	Hirsh.	MSK	Mul.	Íon	NBO	Hirsh.	MSK	Mul.
Al(1)	+1,950	+0,653	+1,760	+1,079	Al(1)	+1,862	+0,808	+1,506	+1,147
Al(2)	+1,877	+0,577	+1,558	+0,905	Al(2)	+1,950	+0,637	+1,587	+0,964
Al(3)	+1,877	+0,577	+1,558	+0,905	Al(3)	+1,950	+0,637	+1,587	+0,964
Al(4)	+1,988	+0,658	+1,616	+1,019	Al(4)	+1,999	+0,651	+1,535	+1,134
Al(5)	+1,913	+0,630	+1,605	+1,110	Al(5)	+1,977	+0,521	+1,760	+1,202
Al(6)	+1,913	+0,630	+1,605	+1,110	Al(6)	+1,977	+0,521	+1,760	+1,202
Al(7)	+1,830	+0,509	+1,129	+1,110	Al(7)	+1,536	+0,476	+0,833	+0,856
Al(8)	+1,830	+0,509	+1,129	+1,110	Al(8)	+1,536	+0,476	+0,833	+0,856
Al(9)	+1,720	+0,645	+1,370	+0,937	Al(9)	+1,751	+0,500	+1,322	+0,928
Al(10)	+1,720	+0,645	+1,370	+0,937	Al(10)	+1,751	+0,500	+1,322	+0,928
Al(11)	+1,950	+0,683	+1,567	+1,028	Al(11)	+1,495	+0,528	+0,889	+0,811
Al(12)	+1,994	+0,678	+1,527	+0,992	Al(12)	+1,962	+0,649	+1,534	+1,028
Al(13)	+1,994	+0,678	+1,527	+0,992	Al(13)	+1,962	+0,649	+1,534	+1,028
O(14)	-1,204	-0,437	-1,122	-0,664	O(14)	-1,229	-0,441	-0,998	-0,663
O(15)	-1,204	-0,437	-1,122	-0,664	O(15)	-1,229	-0,441	-0,998	-0,663
O(16)	-1,111	-0,402	-0,904	-0,700	O(16)	-1,124	-0,389	-0,994	-0,705
O(17)	-1,111	-0,402	-0,904	-0,700	O(17)	-1,124	-0,389	-0,994	-0,705
O(18)	-1,266	-0,442	-1,031	-0,691	O(18)	-1,132	-0,333	-0,645	-0,612
O(19)	-1,192	-0,428	-1,045	-0,655	O(19)	-0,975	-0,298	-0,814	-0,538
O(20)	-1,192	-0,428	-1,045	-0,655	O(20)	-0,975	-0,298	-0,814	-0,538
O(21)	-1,407	-0,383	-1,008	-0,775	O(21)	-1,405	-0,377	-1,118	-0,777
O(22)	-1,407	-0,383	-1,008	-0,775	O(22)	-1,405	-0,377	-1,118	-0,777
O(23)	-1,095	-0,401	-1,027	-0,603	O(23)	-1,098	-0,425	-0,978	-0,648
O(24)	-1,095	-0,401	-1,027	-0,603	O(24)	-1,098	-0,425	-0,978	-0,648
O(25)	-1,291	-0,366	-0,852	-0,742	O(25)	-1,466	-0,300	-0,871	-0,849
O(26)	-1,292	-0,369	-0,967	-0,713	O(26)	-1,258	-0,346	-0,740	-0,697
O(27)	-1,292	-0,369	-0,967	-0,713	O(27)	-1,258	-0,346	-0,740	-0,697
O(28)	-1,386	-0,383	-0,964	-0,778	O(28)	-1,398	-0,382	-0,856	-0,753
O(29)	-1,386	-0,383	-0,964	-0,778	O(29)	-1,398	-0,382	-0,856	-0,753
O(30)	-1,277	-0,473	-1,003	-0,686	O(30)	-1,208	-0,450	-1,071	-0,647
O(31)	-1,277	-0,473	-1,003	-0,686	O(31)	-1,208	-0,450	-1,071	-0,647
O(32)	-1,118	-0,388	-0,899	-0,702	O(32)	-1,149	-0,392	-0,975	-0,732

Tabela 15 – Distribuição de carga (em e) nos íons dos modelos de γ -alumina $\text{Al}_{13}\text{O}_{23}\text{H}_7$ e $\text{Al}_{14}\text{O}_{24}\text{H}_6$ calculada com os métodos NBO, Hirshfeld (Hirsh.), MSK e Mulliken (Mul.) (conclusão)

$\text{Al}_{13}\text{O}_{23}\text{H}_7 - (110\text{D})$					$\text{Al}_{14}\text{O}_{24}\text{H}_6 - (110\text{C})$				
Íon	NBO	Hirsh.	MSK	Mul.	Íon	NBO	Hirsh.	MSK	Mul.
O(33)	-1,118	-0,388	-0,899	-0,702	O(33)	-1,149	-0,392	-0,975	-0,732
H(34)	+0,481	+0,159	+0,422	+0,399	H(34)	+0,511	+0,184	+0,478	+0,417
H(35)	+0,481	+0,159	+0,422	+0,399	H(35)	+0,511	+0,184	+0,478	+0,417
H(36)	+0,506	+0,181	+0,422	+0,428	H(36)	+0,527	+0,194	+0,476	+0,425
H(37)	+0,506	+0,181	+0,422	+0,428	H(37)	+0,527	+0,194	+0,476	+0,425
O(38)	-1,068	-0,421	-1,003	-0,720	Al(38)	+1,943	+0,611	+1,535	+0,943
O(39)	-1,159	-0,284	-0,790	-0,763	O(39)	-1,227	-0,448	-1,052	-0,664
O(40)	-1,098	-0,395	-0,930	-0,743	O(40)	-1,227	-0,448	-1,052	-0,664
H(41)	+0,489	+0,144	+0,588	+0,416	O(41)	-0,962	-0,348	-0,821	-0,672
H(42)	+0,530	+0,188	+0,458	+0,474	O(42)	-0,962	-0,348	-0,821	-0,672
H(43)	+0,495	+0,158	+0,429	+0,432	H(43)	+0,469	+0,153	+0,456	+0,390
					H(44)	+0,469	+0,153	+0,454	+0,390

Fonte: O autor, 2021.

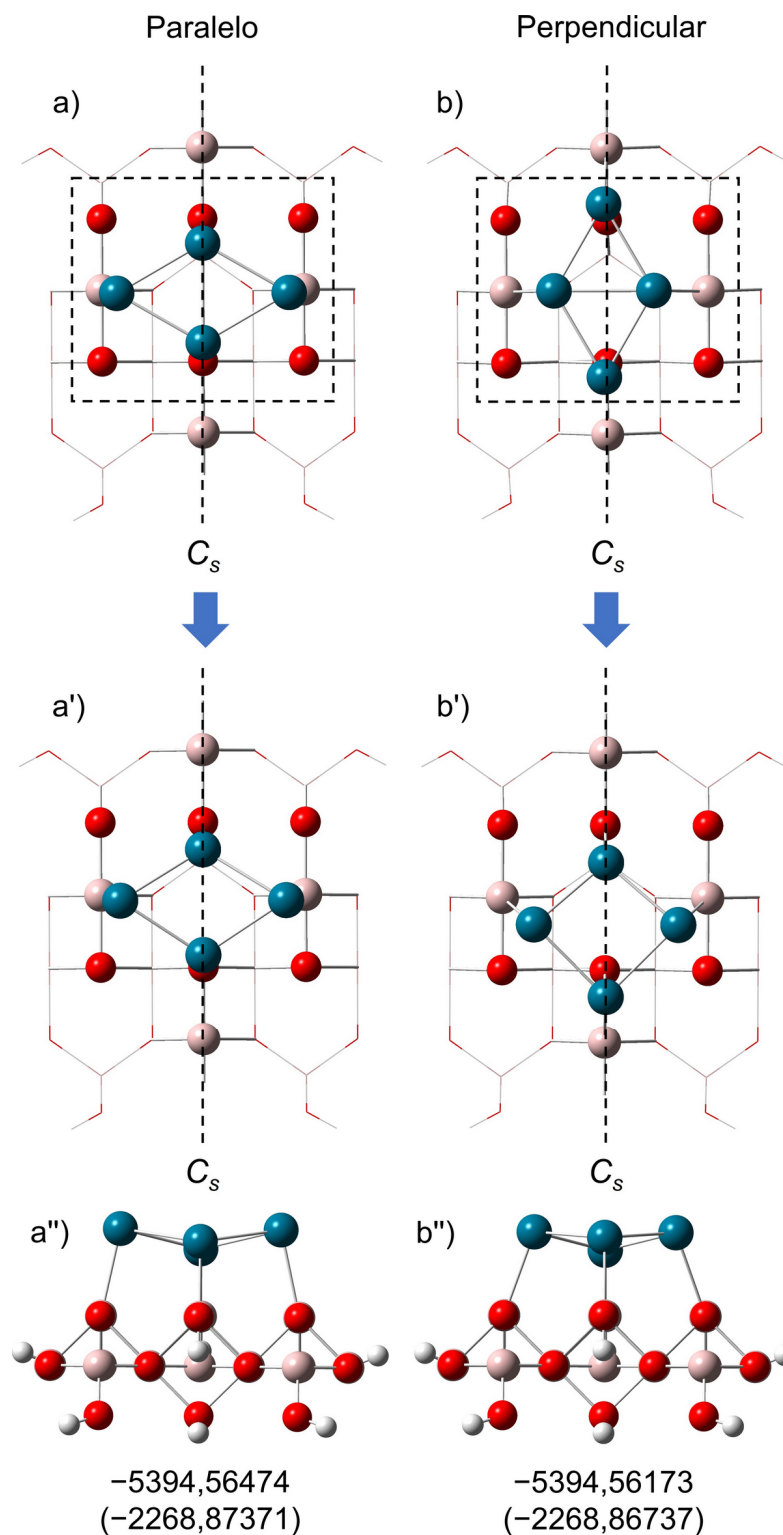
Figura 42 – Numeração dos íons nos modelos de γ -alumina $\text{Al}_{13}\text{O}_{23}\text{H}_7$ (110D) e $\text{Al}_{14}\text{O}_{24}\text{H}_6$ (110C)



Legenda: Os íons localizados na face dos modelos estão representados por esferas e aqueles dispostos na segunda e terceira camadas das estruturas estão representados por círculos.

Fonte: O autor, 2021.

Figura 43 – Estruturas resultantes do processo de otimização de Pd₄ planar sobre a face (110D) do modelo de γ -alumina, a partir dos modos de aproximação paralelo (a, a', a'') e perpendicular (b, b', b''), e respectivas energias absolutas (em Hartree) calculadas com os conjuntos base 6-31G(d) e LANL2DZ (entre parênteses) para a unidade γ -alumina



Legenda: Em (a), (a'), (b) e (b') a representação dos íons pertencentes à 2^a e 3^a camadas do modelo de γ -alumina foi modificada para facilitar a visualização.

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 16 – Distância (em Å) e ângulo (em °) de ligação entre os átomos de paládio nos aglomerados Pd₄ com arranjos planar (em simetria D_{2h} – *single point*) e tetraédrico (C_s – resultante da otimização da forma planar isolada e T_d – *single point*)

Arranjo	Planar	Tetraédrico	
Simetria	D_{2h}	C_s	T_d
Distância ^(*)	2,751 4,765 ^(3-3[†])	2,605 ⁽¹⁻²⁾	2,751
		2,712 ⁽¹⁻³⁾	
		2,604 ⁽²⁻³⁾	
		2,717 ^(3-3[†])	
Ângulo ^(*)	60,00	62,75 ⁽¹⁻²⁻³⁾	60,00
		58,64 ⁽¹⁻³⁻²⁾	
		58,61 ⁽²⁻¹⁻³⁾	

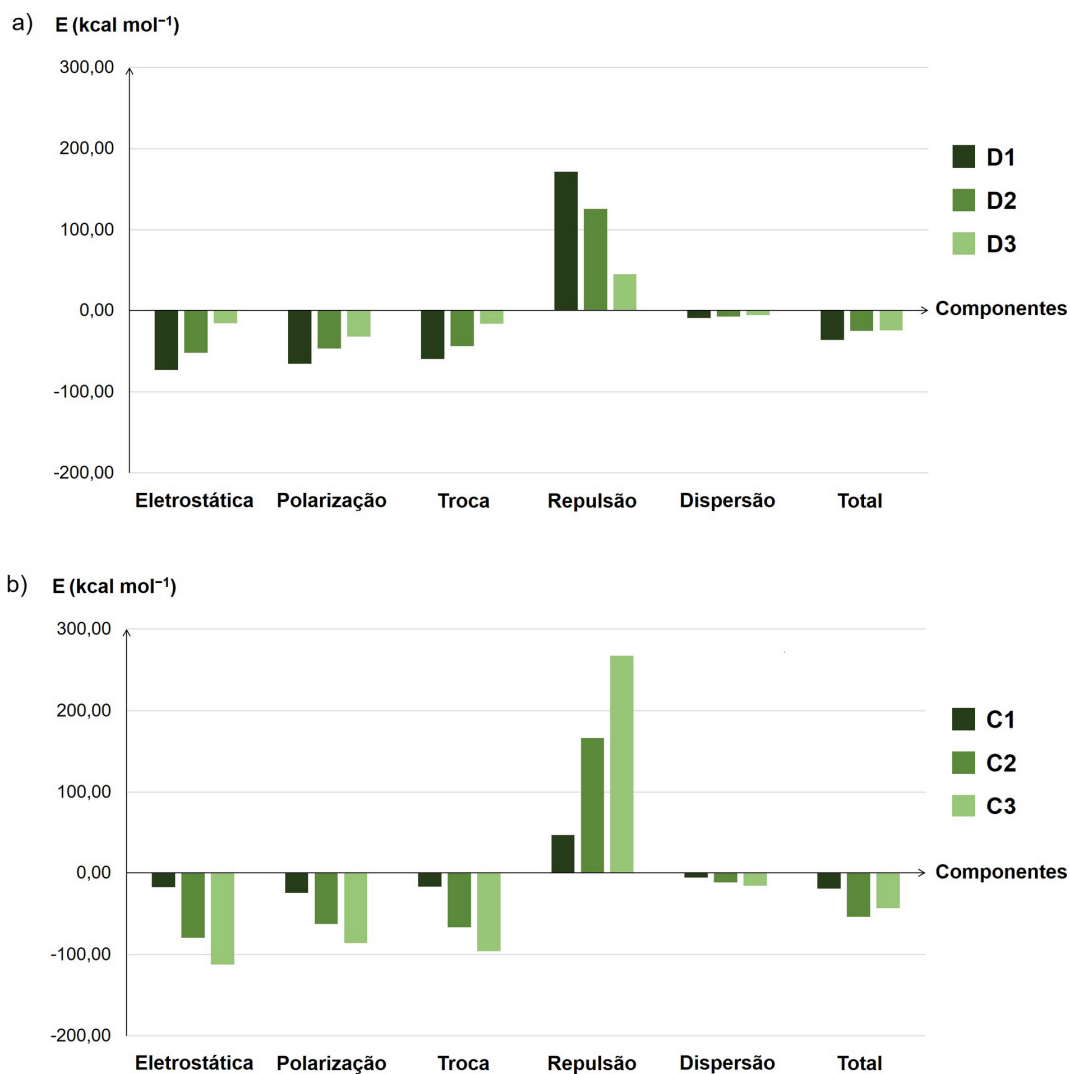
Legenda: ^(*) = Átomos de paládio envolvidos. [†] = Átomo simétrico ao Pd(3);
 Fonte: O autor, 2021.

Tabela 17 – Energia de ligação de cada átomo de paládio (em kcal mol⁻¹) nos complexos Pd₄/γ-alumina ($E_{\text{lig}(\text{Pd}_4/\text{sup})}$) e nas respectivas unidades isoladas Pd₄ ($E_{\text{lig}(\text{Pd}_4)}$) e γ-alumina ($E_{\text{lig}(\text{sup})}$)

Face	(110D)			(110C)		
	D1	D2	D3	C1	C2	C3
	O _{di}	O _{tr}	Al _o	Al _t	2Al _o	O _{tr} O _{di}
$E_{\text{lig}(\text{Pd}_4/\text{sup})}$	-65,03	-47,49	-48,48	-55,60	-83,94	-59,22
$E_{\text{lig}(\text{Pd}_4)}$	-54,77	-54,53	-33,42	-41,71	-36,42	-16,27
$E_{\text{lig}(\text{sup})}$	-34,08	-21,89	-24,74	-28,88	-57,69	-38,47

Fonte: O autor, 2021.

Gráfico 12 – Análise de decomposição da energia (EDA) de adsorção (em kcal mol⁻¹) nos conjuntos Pd_{1(sp)}/γ-alumina: (110D) (a) e (110C) (b)



Fonte: O autor, 2021.

Tabela 18 – Distribuição de carga (em e) nos aglomerados Pd₄/(110D) e Pd₄/(110C) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld (Hirsh.), MSK e Mulliken (Mul.) (continua)

Pd ₄ /(110D)					Pd ₄ /(110C)				
Íon	NBO	Hirsh.	MSK	Mul.	Íon	NBO	Hirsh.	MSK	Mul.
Al(1)	+1,952	+0,621	+1,744	+1,086	Al(1)	+1,885	+0,814	+1,489	+1,112
Al(2)	+1,906	+0,565	+1,552	+0,873	Al(2)	+1,952	+0,571	+1,485	+0,948
Al(3)	+1,906	+0,565	+1,552	+0,873	Al(3)	+1,952	+0,571	+1,485	+0,948
Al(4)	+2,060	+0,675	+1,641	+1,064	Al(4)	+1,816	+0,478	+1,816	+1,354
Al(5)	+1,695	+0,376	+1,234	+1,223	Al(5)	+2,019	+0,529	+1,834	+1,206
Al(6)	+1,695	+0,376	+1,234	+1,223	Al(6)	+2,019	+0,529	+1,834	+1,206
Al(7)	+1,881	+0,512	+1,156	+1,163	Al(7)	+1,422	+0,356	+0,252	+1,211
Al(8)	+1,881	+0,512	+1,156	+1,163	Al(8)	+1,422	+0,356	+0,252	+1,211
Al(9)	+1,750	+0,649	+1,391	+0,921	Al(9)	+1,768	+0,440	+1,286	+0,972
Al(10)	+1,750	+0,649	+1,391	+0,921	Al(10)	+1,768	+0,440	+1,286	+0,972
Al(11)	+1,887	+0,581	+1,469	+0,980	Al(11)	+1,536	+0,534	+0,713	+0,632
Al(12)	+2,022	+0,681	+1,545	+0,973	Al(12)	+1,980	+0,636	+1,440	+0,986
Al(13)	+2,022	+0,681	+1,545	+0,973	Al(13)	+1,980	+0,636	+1,440	+0,986
O(14)	-1,217	-0,444	-1,106	-0,653	O(14)	-1,216	-0,440	-0,981	-0,644
O(15)	-1,217	-0,444	-1,106	-0,653	O(15)	-1,216	-0,440	-0,981	-0,644
O(16)	-1,118	-0,403	-0,917	-0,704	O(16)	-1,129	-0,391	-0,944	-0,703
O(17)	-1,118	-0,403	-0,917	-0,704	O(17)	-1,129	-0,391	-0,944	-0,703
O(18)	-1,262	-0,353	-1,012	-0,707	O(18)	-1,087	-0,284	-0,532	-0,542
O(19)	-1,207	-0,452	-0,968	-0,675	O(19)	-1,060	-0,354	-0,871	-0,582
O(20)	-1,207	-0,452	-0,968	-0,675	O(20)	-1,060	-0,354	-0,871	-0,582
O(21)	-1,434	-0,388	-0,984	-0,770	O(21)	-1,402	-0,328	-1,489	-0,780
O(22)	-1,434	-0,388	-0,984	-0,770	O(22)	-1,402	-0,328	-1,489	-0,780
O(23)	-1,090	-0,402	-0,969	-0,588	O(23)	-1,070	-0,354	-0,783	-0,594
O(24)	-1,090	-0,402	-0,969	-0,588	O(24)	-1,070	-0,354	-0,783	-0,594
O(25)	-1,306	-0,323	-0,953	-0,780	O(25)	-1,470	-0,304	-0,297	-0,854
O(26)	-1,280	-0,372	-0,877	-0,687	O(26)	-1,270	-0,348	-0,676	-0,668
O(27)	-1,280	-0,372	-0,877	-0,687	O(27)	-1,270	-0,348	-0,676	-0,668
O(28)	-1,398	-0,383	-0,930	-0,759	O(28)	-1,399	-0,386	-0,567	-0,757
O(29)	-1,398	-0,383	-0,930	-0,759	O(29)	-1,399	-0,386	-0,567	-0,757
O(30)	-1,281	-0,475	-1,023	-0,677	O(30)	-1,194	-0,443	-1,008	-0,617
O(31)	-1,281	-0,475	-1,023	-0,677	O(31)	-1,194	-0,443	-1,008	-0,617
O(32)	-1,124	-0,389	-0,911	-0,704	O(32)	-1,149	-0,391	-0,982	-0,729
O(33)	-1,124	-0,389	-0,911	-0,704	O(33)	-1,149	-0,391	-0,982	-0,729
H(34)	+0,483	+0,159	+0,426	+0,407	H(34)	+0,510	+0,182	+0,462	+0,419
H(35)	+0,483	+0,159	+0,426	+0,407	H(35)	+0,510	+0,182	+0,462	+0,419

Tabela 18 – Distribuição de carga (em e) nos aglomerados Pd₄/(110D) e Pd₄/(110C) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld (Hirsh.), MSK e Mulliken (Mul.) (conclusão)

Pd ₄ /(110D)					Pd ₄ /(110C)				
Íon	NBO	Hirsh.	MSK	Mul.	Íon	NBO	Hirsh.	MSK	Mul.
H(36)	+0,506	+0,181	+0,429	+0,435	H(36)	+0,526	+0,194	+0,489	+0,430
H(37)	+0,506	+0,181	+0,429	+0,435	H(37)	+0,526	+0,194	+0,489	+0,430
O(38)	-1,062	-0,415	-0,981	-0,713	Al(38)	+1,968	+0,605	+1,420	+0,886
O(39)	-1,167	-0,280	-0,741	-0,762	O(39)	-1,238	-0,456	-1,031	-0,648
O(40)	-1,103	-0,399	-0,908	-0,738	O(40)	-1,238	-0,456	-1,031	-0,648
H(41)	+0,492	+0,147	+0,574	+0,434	O(41)	-1,078	-0,424	-0,944	-0,738
H(42)	+0,533	+0,190	+0,438	+0,483	O(42)	-1,078	-0,424	-0,944	-0,738
H(43)	+0,490	+0,154	+0,415	+0,432	H(43)	+0,470	+0,138	+0,455	+0,392
					H(44)	+0,470	+0,138	+0,455	+0,392
Pd(1)	+0,173	+0,243	+0,105	+0,116	Pd(1)	-0,053	+0,035	+0,076	-0,293
Pd(2)	+0,045	+0,137	-0,157	+0,017	Pd(2)	-0,189	+0,079	-0,010	-0,458
Pd(3)	+0,040	+0,096	+0,136	-0,232	Pd(3)	+0,358	+0,293	+0,239	-0,020
Pd(4)	+0,040	+0,096	+0,136	-0,232	Pd(4)	+0,358	+0,293	+0,239	-0,020

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 19 – Distribuição de carga (em e) sobre os átomos de paládio nos aglomerados Pd₄ *boat* (110D) e *butterfly* (110C) isolados calculada com os métodos NBO, Hirshfeld (Hirsh.), MSK e Mulliken (Mul.)

Arranjo	<i>Boat</i>				<i>Butterfly</i>			
	NBO	Hirsh.	MSK	Mul.	NBO	Hirsh.	MSK	Mul.
Pd(1)	-0,152	-0,017	-0,122	+0,006	-0,276	-0,026	-0,140	-0,095
Pd(2)	-0,147	-0,019	-0,115	+0,006	-0,079	-0,021	-0,077	-0,002
Pd(3)	+0,150	+0,018	+0,118	-0,006	+0,178	+0,024	+0,108	+0,048
Pd(4)	+0,150	+0,018	+0,118	-0,006	+0,178	+0,024	+0,108	+0,048

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 20 – Distribuição de carga (em e) nos aglomerados $\text{Pd}_{1(\text{sp})}/(110\text{D})$ calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken (continua)

Modelo	NBO			Hirshfeld			MSK			Mulliken		
Átomo	Pd(1)	Pd(2)	Pd(3)	Pd(1)	Pd(2)	Pd(3)	Pd(1)	Pd(2)	Pd(3)	Pd(1)	Pd(2)	Pd(3)
Al(1)	+1,951	+1,985	+1,978	+0,650	+0,699	+0,692	+1,792	+1,706	+1,701	+1,141	+1,101	+1,091
Al(2)	+1,930	+1,932	+1,923	+0,601	+0,618	+0,609	+1,614	+1,602	+1,622	+0,903	+0,934	+0,918
Al(3)	+1,930	+1,932	+1,927	+0,601	+0,618	+0,614	+1,614	+1,602	+1,599	+0,903	+0,934	+0,929
Al(4)	+2,020	+2,016	+2,016	+0,674	+0,666	+0,670	+1,797	+1,616	+1,614	+1,105	+0,968	+0,987
Al(5)	+1,856	+1,892	+1,915	+0,560	+0,590	+0,624	+1,519	+1,588	+1,637	+1,127	+1,089	+1,072
Al(6)	+1,856	+1,892	+1,659	+0,560	+0,590	+0,398	+1,519	+1,588	+1,214	+1,127	+1,089	+1,044
Al(7)	+1,791	+1,796	+1,789	+0,483	+0,486	+0,487	+0,991	+1,023	+1,072	+1,035	+1,124	+1,049
Al(8)	+1,791	+1,796	+1,796	+0,483	+0,486	+0,485	+0,991	+1,023	+1,102	+1,035	+1,124	+1,088
Al(9)	+1,692	+1,690	+1,689	+0,609	+0,605	+0,612	+1,351	+1,310	+1,326	+0,888	+0,885	+0,898
Al(10)	+1,692	+1,690	+1,704	+0,609	+0,605	+0,615	+1,351	+1,310	+1,358	+0,888	+0,885	+0,903
Al(11)	+1,907	+1,783	+1,904	+0,643	+0,552	+0,640	+1,526	+1,376	+1,522	+0,964	+0,972	+0,962
Al(12)	+1,983	+1,995	+1,987	+0,648	+0,652	+0,651	+1,463	+1,486	+1,470	+0,943	+0,946	+0,942
Al(13)	+1,983	+1,995	+1,984	+0,648	+0,652	+0,650	+1,463	+1,486	+1,463	+0,943	+0,946	+0,950
O(14)	-1,168	-1,134	-1,147	-0,409	-0,389	-0,397	-1,032	-1,034	-1,055	-0,631	-0,619	-0,637
O(15)	-1,168	-1,134	-1,143	-0,409	-0,389	-0,394	-1,032	-1,034	-1,031	-0,631	-0,619	-0,610
O(16)	-1,119	-1,116	-1,114	-0,398	-0,395	-0,395	-0,923	-0,906	-0,920	-0,703	-0,705	-0,699
O(17)	-1,119	-1,116	-1,117	-0,398	-0,395	-0,396	-0,923	-0,906	-0,905	-0,703	-0,705	-0,702
O(18)	-1,242	-1,162	-1,154	-0,320	-0,377	-0,371	-1,421	-0,861	-0,861	-0,676	-0,612	-0,622
O(19)	-1,250	-1,235	-1,236	-0,466	-0,451	-0,452	-1,035	-1,065	-1,098	-0,685	-0,686	-0,674
O(20)	-1,250	-1,235	-1,193	-0,466	-0,451	-0,439	-1,035	-1,065	-1,007	-0,685	-0,686	-0,659
O(21)	-1,428	-1,421	-1,416	-0,389	-0,388	-0,387	-1,013	-0,992	-1,011	-0,763	-0,767	-0,755
O(22)	-1,428	-1,421	-1,409	-0,389	-0,388	-0,388	-1,013	-0,992	-0,992	-0,763	-0,767	-0,760
O(23)	-1,134	-1,142	-1,135	-0,429	-0,434	-0,430	-1,036	-1,038	-1,054	-0,619	-0,628	-0,614
O(24)	-1,134	-1,142	-1,127	-0,429	-0,434	-0,429	-1,036	-1,038	-0,992	-0,619	-0,628	-0,620
O(25)	-1,303	-1,333	-1,301	-0,383	-0,326	-0,378	-0,890	-1,268	-0,890	-0,724	-0,776	-0,724
O(26)	-1,294	-1,294	-1,278	-0,372	-0,372	-0,371	-0,930	-0,911	-0,912	-0,685	-0,683	-0,682
O(27)	-1,294	-1,294	-1,292	-0,372	-0,372	-0,370	-0,930	-0,911	-0,958	-0,685	-0,683	-0,682

Tabela 20 – Distribuição de carga (em e) nos aglomerados $\text{Pd}_{1(\text{sp})}/(110\text{D})$ calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken (conclusão)

Modelo Átomo	NBO			Hirshfeld			MSK			Mulliken		
	Pd(1)	Pd(2)	Pd(3)	Pd(1)	Pd(2)	Pd(3)	Pd(1)	Pd(2)	Pd(3)	Pd(1)	Pd(2)	Pd(3)
O(28)	-1,389	-1,393	-1,391	-0,385	-0,383	-0,386	-0,898	-0,809	-0,952	-0,755	-0,754	-0,757
O(29)	-1,389	-1,393	-1,388	-0,385	-0,383	-0,384	-0,898	-0,809	-0,925	-0,755	-0,754	-0,754
O(30)	-1,281	-1,281	-1,283	-0,479	-0,479	-0,480	-1,008	-1,005	-1,016	-0,677	-0,668	-0,675
O(31)	-1,281	-1,281	-1,280	-0,479	-0,479	-0,478	-1,008	-1,005	-1,002	-0,677	-0,668	-0,675
O(32)	-1,127	-1,128	-1,127	-0,394	-0,394	-0,394	-0,899	-0,931	-0,900	-0,710	-0,711	-0,710
O(33)	-1,127	-1,128	-1,127	-0,394	-0,394	-0,393	-0,899	-0,931	-0,899	-0,710	-0,711	-0,707
H(34)	+0,491	+0,494	+0,492	+0,167	+0,170	+0,168	+0,434	+0,432	+0,440	+0,417	+0,418	+0,416
H(35)	+0,491	+0,494	+0,492	+0,167	+0,170	+0,168	+0,434	+0,432	+0,434	+0,417	+0,418	+0,416
H(36)	+0,501	+0,502	+0,501	+0,177	+0,177	+0,177	+0,421	+0,433	+0,425	+0,429	+0,430	+0,429
H(37)	+0,501	+0,502	+0,501	+0,177	+0,177	+0,177	+0,421	+0,433	+0,424	+0,429	+0,430	+0,429
O(38)	-1,004	-0,985	-0,996	-0,370	-0,354	-0,363	-0,914	-0,874	-0,883	-0,666	-0,627	-0,673
O(39)	-1,166	-1,169	-1,166	-0,289	-0,286	-0,289	-0,767	-0,683	-0,819	-0,761	-0,761	-0,761
O(40)	-1,103	-1,105	-1,103	-0,404	-0,407	-0,405	-0,959	-0,951	-0,952	-0,746	-0,736	-0,748
H(41)	+0,495	+0,496	+0,495	+0,156	+0,158	+0,157	+0,554	+0,548	+0,545	+0,442	+0,439	+0,436
H(42)	+0,532	+0,535	+0,531	+0,187	+0,189	+0,186	+0,463	+0,410	+0,475	+0,481	+0,483	+0,480
H(43)	+0,490	+0,484	+0,490	+0,154	+0,149	+0,153	+0,437	+0,437	+0,442	+0,431	+0,425	+0,432
Pd(1)	+0,315			+0,258			+0,347			-0,021		
Pd(2)		+0,140			+0,120			+0,171			-0,086	
Pd(3)			+0,148			+0,238			+0,148			+0,030

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 21 – Distâncias de ligação Pd-Pd e Pd-íon (em Å) nos aglomerados Pd₅/γ-alumina

Face	(110D)	(110C)
dPd-Pd ^(*)	3,191 ⁽¹⁻²⁾	2,779 ⁽¹⁻²⁾
	2,728 ⁽¹⁻³⁾	3,371 ⁽¹⁻³⁾
	2,966 ⁽¹⁻⁴⁾	2,789 ⁽¹⁻⁴⁾
	2,656 ⁽¹⁻⁵⁾	2,671 ⁽¹⁻⁵⁾
	2,667 ⁽²⁻³⁾	3,470 ⁽²⁻³⁾
	2,790 ⁽²⁻⁴⁾	3,269 ⁽²⁻⁴⁾
	2,601 ⁽²⁻⁵⁾	2,741 ⁽²⁻⁵⁾
	4,514 ⁽³⁻⁴⁾	5,592 ⁽³⁻⁴⁾
	2,928 ⁽³⁻⁵⁾	2,627 ⁽³⁻⁵⁾
	2,758 ⁽⁴⁻⁵⁾	4,874 ⁽⁴⁻⁵⁾
dPd-Al ^(*)		2,671 ^(1-Al_t)
		2,566 ^(2-Al_o)
		2,462 ^(2-Al_o)
	2,575 ^(3-Al_o)	2,744 ^(3-Al_o)
	2,638 ^(4-Al_o)	2,700 ^(3-Al_o*)
		2,726 ^(4-Al_o)
		2,750 ^(4-Al_o*)
dPd-O ^(*)	2,233 ^(1-O_{di})	
	2,110 ^(1-O_{di}*)	2,238 ^(3-O_{tr}')
	2,143 ^(2-O_{tr})	2,184 ^(3-O_{di}')
	2,902 ^(3-O_{tr}*)	2,198 ^(4-O_{tr}')
	2,246 ^(4-O_{di})	2,227 ^(4-O_{di}')
	2,160 ^(4-O_{di}*)	

Legenda: ^(*) = Par Pd-Pd ou Pd-íon envolvido.

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 22 – Distribuição de carga (em e) nos aglomerados $\text{Pd}_5/(110\text{D})$ e Pd_5 isolado (*single point*) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken (continua)

Modelo Átomo	NBO		Hirshfeld		MSK		Mulliken	
	$\text{Pd}_5/(110\text{D})$	Pd_5	$\text{Pd}_5/(110\text{D})$	Pd_5	$\text{Pd}_5/(110\text{D})$	Pd_5	$\text{Pd}_5/(110\text{D})$	Pd_5
Al(1)	+1,916		+0,537		+1,791		+1,114	
Al(2)	+1,954		+0,588		+1,568		+0,979	
Al(3)	+1,953		+0,593		+1,591		+0,969	
Al(4)	+2,080		+0,665		+1,833		+1,078	
Al(5)	+1,789		+0,451		+1,390		+1,367	
Al(6)	+1,697		+0,370		+1,165		+1,375	
Al(7)	+1,828		+0,487		+0,981		+1,123	
Al(8)	+1,850		+0,494		+0,996		+1,134	
Al(9)	+1,729		+0,623		+1,345		+0,878	
Al(10)	+1,759		+0,640		+1,397		+0,887	
Al(11)	+1,908		+0,609		+1,426		+0,956	
Al(12)	+2,002		+0,661		+1,489		+0,965	
Al(13)	+1,995		+0,654		+1,466		+0,966	
O(14)	-1,219		-0,447		-1,041		-0,653	
O(15)	-1,224		-0,449		-1,057		-0,652	
O(16)	-1,113		-0,393		-0,912		-0,694	
O(17)	-1,111		-0,391		-0,907		-0,693	
O(18)	-1,256		-0,347		-1,729		-0,695	
O(19)	-1,243		-0,412		-0,863		-0,703	
O(20)	-1,237		-0,408		-0,775		-0,717	
O(21)	-1,445		-0,392		-0,982		-0,776	
O(22)	-1,447		-0,391		-0,933		-0,776	
O(23)	-1,140		-0,432		-1,002		-0,625	
O(24)	-1,132		-0,426		-0,977		-0,618	
O(25)	-1,324		-0,333		-0,496		-0,792	
O(26)	-1,284		-0,371		-0,832		-0,686	

Tabela 22 – Distribuição de carga (em e) nos aglomerados $\text{Pd}_5/(110\text{D})$ e Pd_5 isolado (*single point*) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken (continua)

Modelo Átomo	NBO		Hirshfeld		MSK		Mulliken	
	$\text{Pd}_5/(110\text{D})$	Pd_5	$\text{Pd}_5/(110\text{D})$	Pd_5	$\text{Pd}_5/(110\text{D})$	Pd_5	$\text{Pd}_5/(110\text{D})$	Pd_5
O(27)	-1,289		-0,375		-0,864		-0,688	
O(28)	-1,387		-0,383		-0,951		-0,753	
O(29)	-1,386		-0,383		-0,917		-0,753	
O(30)	-1,281		-0,476		-1,022		-0,674	
O(31)	-1,280		-0,477		-1,005		-0,672	
O(32)	-1,126		-0,391		-0,896		-0,706	
O(33)	-1,128		-0,393		-0,904		-0,708	
H(34)	+0,487		+0,163		+0,426		+0,412	
H(35)	+0,487		+0,164		+0,423		+0,412	
H(36)	+0,503		+0,179		+0,426		+0,432	
H(37)	+0,503		+0,178		+0,428		+0,431	
O(38)	-1,055		-0,410		-0,943		-0,700	
O(39)	-1,168		-0,284		-0,806		-0,763	
O(40)	-1,104		-0,403		-0,932		-0,735	
H(41)	+0,492		+0,147		+0,538		+0,440	
H(42)	+0,536		+0,189		+0,496		+0,486	
H(43)	+0,488		+0,152		+0,440		+0,430	
Pd(1)	+0,139	+0,024	+0,239	+0,011	+0,054	-0,038	-0,083	+0,050
Pd(2)	+0,043	+0,055	+0,063	-0,021	+0,085	+0,069	-0,224	-0,024
Pd(3)	+0,233	+0,092	+0,251	-0,014	+0,235	+0,074	-0,184	-0,005
Pd(4)	-0,033	-0,048	+0,112	+0,001	-0,377	-0,061	-0,115	+0,045
Pd(5)	+0,041	-0,123	-0,043	+0,023	+0,130	-0,045	+0,005	-0,066

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 23 – Energia relativa (E_{rel} , em kcal mol⁻¹) e contaminação de spin (S^2 e $S^2(A)$, A=aniquilado) calculados para os aglomerados NO/Pd₄/γ-alumina e NO/Pd₄ em diferentes estados de spin eletrônico (ESE) com o funcional B3LYP e os conjuntos base 6-311+G(d)/LANL2DZ/6-31G(d) e 6-311+G(d)/LANL2DZ, respectivamente

Estrutura	Sítio	ESE	S	S^2	$S^2(A)$	E_{rel}	Sítio	S^2	$S^2(A)$	E_{rel}
NO/Pd ₄ /γ-alumina	D1	Dupleto	0,50	0,99	0,77	0,00	C1	3,20	6,91	12,50
		Quarteto	0,75	3,81	3,75	14,16		4,88	4,00	0,00
	D2	Dupleto	0,50	0,94	0,76	0,00	C2	3,44	8,20	11,45
		Quarteto	0,75	3,80	3,75	11,44		4,83	3,97	0,00
	D3	Dupleto	0,50	1,65	0,91	0,00	C3	2,74	4,20	9,97
		Quarteto	0,75	3,80	3,75	1,50		4,03	3,78	0,00
	D1D2	Dupleto	0,50	0,78	0,75	0,00	C1C3	2,71	4,60	9,30
		Quarteto	0,75	3,79	3,75	13,48		4,37	3,88	0,00
NO/Pd ₄	D1	Dupleto	0,50	1,05	0,77	0,00	C1	0,89	0,76	0,00
		Quarteto	0,75	3,81	3,75	7,76		3,82	3,75	9,92
	D2	Dupleto	0,50	1,05	0,77	0,00	C2	0,83	0,75	0,00
		Quarteto	0,75	3,81	3,75	7,72		3,81	3,75	8,87
	D3	Dupleto	0,50	0,80	0,75	0,00	C3	1,11	0,78	0,00
		Quarteto	0,75	3,78	3,75	12,44		3,79	3,75	6,33
	D1D2	Dupleto	0,50	0,78	0,75	0,00	C1C3	0,77	0,75	0,00
		Quarteto	0,75	3,80	3,75	20,88		3,78	3,75	21,60

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 24 – Distribuição de carga (em e) nos aglomerados NO/Pd₄/(110D) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken (continua)

Mod. Sítio	NBO				Hirshfeld				MSK				Mulliken			
	D1	D2	D3	D1D2	D1	D2	D3	D1D2	D1	D2	D3	D1D2	D1	D2	D3	D1D2
Al(1)	+1,960	+1,953	+1,958	+1,961	+0,619	+0,622	+0,627	+0,623	+1,775	+1,762	+1,811	+1,783	+1,108	+1,087	+1,103	+1,085
Al(2)	+1,904	+1,905	+1,912	+1,904	+0,564	+0,565	+0,568	+0,566	+1,613	+1,586	+1,565	+1,550	+0,876	+0,872	+0,869	+0,873
Al(3)	+1,904	+1,905	+1,907	+1,903	+0,564	+0,565	+0,569	+0,566	+1,597	+1,587	+1,592	+1,555	+0,873	+0,877	+0,879	+0,872
Al(4)	+2,065	+2,059	+2,061	+2,062	+0,673	+0,675	+0,678	+0,676	+1,824	+1,707	+1,801	+1,747	+1,055	+1,061	+1,061	+1,068
Al(5)	+1,694	+1,685	+1,688	+1,699	+0,374	+0,373	+0,379	+0,378	+1,179	+1,136	+1,260	+1,256	+1,258	+1,248	+1,240	+1,231
Al(6)	+1,704	+1,691	+1,712	+1,705	+0,377	+0,375	+0,370	+0,381	+1,192	+1,154	+1,335	+1,213	+1,272	+1,247	+1,287	+1,232
Al(7)	+1,880	+1,881	+1,877	+1,875	+0,512	+0,511	+0,514	+0,513	+1,217	+1,204	+1,229	+1,240	+1,157	+1,157	+1,147	+1,145
Al(8)	+1,880	+1,881	+1,884	+1,876	+0,512	+0,512	+0,513	+0,513	+1,235	+1,204	+1,197	+1,241	+1,156	+1,155	+1,159	+1,144
Al(9)	+1,748	+1,747	+1,749	+1,746	+0,648	+0,647	+0,650	+0,646	+1,388	+1,385	+1,382	+1,373	+0,913	+0,921	+0,925	+0,917
Al(10)	+1,749	+1,748	+1,762	+1,748	+0,649	+0,648	+0,647	+0,649	+1,381	+1,391	+1,389	+1,378	+0,910	+0,930	+0,924	+0,919
Al(11)	+1,867	+1,915	+1,854	+1,893	+0,571	+0,596	+0,572	+0,592	+1,564	+1,611	+1,427	+1,558	+0,966	+1,013	+0,978	+0,988
Al(12)	+2,021	+2,021	+2,019	+2,017	+0,681	+0,681	+0,683	+0,682	+1,547	+1,545	+1,545	+1,535	+0,974	+0,983	+0,976	+0,973
Al(13)	+2,021	+2,021	+2,018	+2,016	+0,681	+0,680	+0,683	+0,681	+1,541	+1,544	+1,554	+1,535	+0,972	+0,979	+0,974	+0,972
O(14)	-1,217	-1,213	-1,203	-1,211	-0,444	-0,442	-0,434	-0,440	-1,087	-1,098	-1,059	-1,080	-0,650	-0,642	-0,647	-0,646
O(15)	-1,221	-1,213	-1,200	-1,212	-0,446	-0,442	-0,432	-0,441	-1,084	-1,097	-1,073	-1,081	-0,659	-0,654	-0,648	-0,644
O(16)	-1,118	-1,118	-1,119	-1,118	-0,403	-0,403	-0,403	-0,403	-0,942	-0,933	-0,925	-0,917	-0,704	-0,704	-0,705	-0,700
O(17)	-1,118	-1,118	-1,119	-1,118	-0,404	-0,404	-0,404	-0,403	-0,941	-0,934	-0,924	-0,916	-0,705	-0,705	-0,702	-0,701
O(18)	-1,279	-1,255	-1,218	-1,284	-0,373	-0,348	-0,332	-0,373	-1,581	-1,235	-1,460	-1,282	-0,731	-0,702	-0,690	-0,722
O(19)	-1,207	-1,208	-1,214	-1,202	-0,454	-0,453	-0,455	-0,449	-0,944	-0,952	-0,985	-0,970	-0,679	-0,682	-0,683	-0,664
O(20)	-1,206	-1,207	-1,226	-1,201	-0,452	-0,452	-0,460	-0,448	-0,974	-0,949	-0,964	-0,951	-0,674	-0,678	-0,679	-0,665
O(21)	-1,433	-1,433	-1,433	-1,431	-0,388	-0,388	-0,388	-0,387	-0,988	-0,977	-1,027	-1,031	-0,771	-0,771	-0,772	-0,769
O(22)	-1,433	-1,433	-1,436	-1,431	-0,388	-0,388	-0,388	-0,387	-1,008	-0,978	-1,019	-1,018	-0,771	-0,772	-0,770	-0,768
O(23)	-1,090	-1,089	-1,090	-1,090	-0,402	-0,402	-0,402	-0,402	-0,961	-0,957	-0,963	-0,962	-0,587	-0,585	-0,593	-0,582
O(24)	-1,089	-1,089	-1,099	-1,089	-0,402	-0,402	-0,403	-0,402	-0,952	-0,960	-0,991	-0,956	-0,583	-0,593	-0,576	-0,585
O(25)	-1,305	-1,300	-1,299	-1,293	-0,323	-0,332	-0,319	-0,323	-1,327	-0,977	-1,105	-1,118	-0,778	-0,789	-0,780	-0,782
O(26)	-1,277	-1,279	-1,283	-1,277	-0,371	-0,373	-0,373	-0,372	-0,848	-0,850	-0,852	-0,872	-0,686	-0,688	-0,696	-0,688

Tabela 24 – Distribuição de carga (em e) nos aglomerados NO/Pd₄/(110D) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken (conclusão)

Mod. Sítio	NBO				Hirshfeld				MSK				Mulliken			
	D1	D2	D3	D1D2	D1	D2	D3	D1D2	D1	D2	D3	D1D2	D1	D2	D3	D1D2
O(27)	-1,278	-1,279	-1,278	-1,277	-0,371	-0,373	-0,371	-0,372	-0,838	-0,832	-0,898	-0,883	-0,688	-0,687	-0,686	-0,689
O(28)	-1,396	-1,397	-1,386	-1,385	-0,383	-0,383	-0,383	-0,383	-0,934	-0,987	-0,903	-0,951	-0,759	-0,762	-0,761	-0,756
O(29)	-1,396	-1,398	-1,386	-1,385	-0,383	-0,383	-0,383	-0,383	-0,943	-0,988	-0,937	-0,945	-0,759	-0,761	-0,759	-0,757
O(30)	-1,281	-1,281	-1,283	-1,281	-0,475	-0,475	-0,475	-0,475	-1,025	-1,024	-1,032	-1,020	-0,679	-0,682	-0,675	-0,677
O(31)	-1,281	-1,281	-1,282	-1,281	-0,476	-0,476	-0,475	-0,475	-1,028	-1,025	-1,021	-1,020	-0,681	-0,679	-0,677	-0,676
O(32)	-1,124	-1,124	-1,125	-1,124	-0,389	-0,388	-0,389	-0,388	-0,924	-0,905	-0,931	-0,913	-0,705	-0,704	-0,706	-0,702
O(33)	-1,124	-1,124	-1,124	-1,124	-0,389	-0,389	-0,389	-0,389	-0,915	-0,905	-0,914	-0,914	-0,705	-0,706	-0,704	-0,704
H(34)	+0,483	+0,483	+0,485	+0,483	+0,159	+0,159	+0,161	+0,159	+0,434	+0,429	+0,431	+0,427	+0,406	+0,407	+0,409	+0,406
H(35)	+0,483	+0,483	+0,485	+0,483	+0,159	+0,159	+0,160	+0,159	+0,432	+0,430	+0,426	+0,425	+0,406	+0,407	+0,408	+0,406
H(36)	+0,506	+0,506	+0,506	+0,506	+0,181	+0,181	+0,181	+0,181	+0,437	+0,428	+0,443	+0,436	+0,435	+0,436	+0,435	+0,435
H(37)	+0,506	+0,506	+0,506	+0,506	+0,181	+0,181	+0,181	+0,181	+0,435	+0,428	+0,431	+0,436	+0,435	+0,436	+0,435	+0,435
O(38)	-1,063	-1,061	-1,061	-1,061	-0,415	-0,415	-0,413	-0,414	-0,968	-0,972	-0,976	-0,974	-0,723	-0,712	-0,711	-0,705
O(39)	-1,167	-1,167	-1,166	-1,166	-0,280	-0,280	-0,280	-0,279	-0,773	-0,818	-0,791	-0,777	-0,763	-0,764	-0,765	-0,763
O(40)	-1,102	-1,104	-1,101	-1,101	-0,400	-0,397	-0,400	-0,397	-0,941	-0,940	-0,918	-0,920	-0,739	-0,737	-0,739	-0,737
H(41)	+0,493	+0,492	+0,491	+0,492	+0,147	+0,147	+0,147	+0,147	+0,566	+0,570	+0,562	+0,562	+0,438	+0,434	+0,434	+0,434
H(42)	+0,533	+0,533	+0,534	+0,534	+0,190	+0,190	+0,190	+0,190	+0,461	+0,482	+0,460	+0,447	+0,483	+0,483	+0,484	+0,484
H(43)	+0,488	+0,492	+0,488	+0,492	+0,153	+0,155	+0,153	+0,155	+0,434	+0,430	+0,425	+0,419	+0,431	+0,435	+0,430	+0,435
Pd(1)	+0,053	+0,236	+0,168	+0,238	+0,310	+0,242	+0,214	+0,282	+0,583	+0,201	+0,315	+0,202	-0,136	+0,147	+0,030	+0,251
Pd(2)	+0,100	-0,077	+0,081	+0,123	+0,126	+0,200	+0,104	+0,170	-0,054	-0,330	+0,022	-0,106	+0,080	-0,152	+0,004	+0,045
Pd(3)	+0,082	+0,058	-0,030	+0,130	+0,122	+0,098	+0,130	+0,159	+0,134	+0,188	-0,017	+0,157	-0,226	-0,237	-0,203	-0,184
Pd(4)	+0,081	+0,066	+0,052	+0,118	+0,120	+0,105	+0,104	+0,149	+0,123	+0,202	+0,110	+0,143	-0,210	-0,222	-0,223	-0,192
N	+0,155	+0,148	+0,122	-0,154	+0,003	-0,006	+0,018	-0,068	-0,070	+0,086	+0,058	+0,210	+0,018	-0,012	-0,076	-0,308
O	-0,158	-0,169	-0,161	-0,216	-0,064	-0,073	-0,044	-0,147	-0,041	-0,070	-0,082	-0,251	+0,126	+0,065	+0,032	+0,016

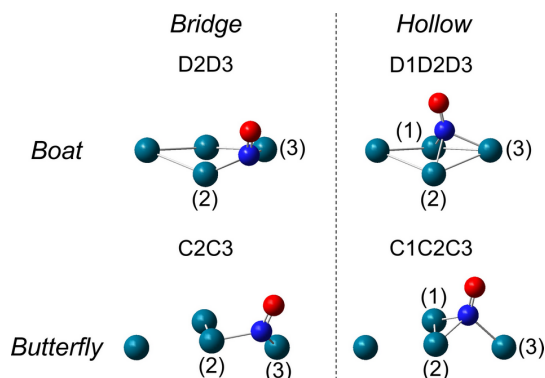
Fonte: O autor, 2021.

Tabela 25 – Distribuição de carga (em e) nos aglomerados NO/Pd₄ *boat* (110D) e *butterfly* (110C) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken

Modelo	NBO				Hirshfeld				MSK				Mulliken			
Átomo	D1	D2	D3	D1D2	D1	D2	D3	D1D2	D1	D2	D3	D1D2	D1	D2	D3	D1D2
Pd(1)	-0,157	-0,122	-0,126	+0,165	+0,084	-0,043	-0,055	+0,111	-0,308	-0,072	-0,048	+0,035	+0,239	-0,029	-0,028	+0,150
Pd(2)	-0,116	-0,151	-0,117	+0,167	-0,042	+0,085	-0,054	+0,112	-0,068	-0,304	-0,047	+0,036	-0,029	+0,237	-0,029	+0,152
Pd(3)	+0,118	+0,119	+0,086	+0,068	-0,017	-0,017	+0,105	-0,002	+0,138	+0,139	-0,079	+0,059	-0,054	-0,055	+0,206	-0,012
Pd(4)	+0,173	+0,173	+0,146	+0,068	+0,029	+0,030	+0,018	-0,002	+0,138	+0,140	+0,074	+0,059	-0,029	-0,030	-0,037	-0,012
N	+0,151	+0,151	+0,166	-0,202	+0,015	+0,016	+0,036	-0,041	+0,219	+0,217	+0,244	+0,066	-0,154	-0,152	-0,150	-0,203
O	-0,170	-0,170	-0,155	-0,266	-0,070	-0,070	-0,051	-0,177	-0,119	-0,119	-0,144	-0,255	+0,027	+0,029	+0,038	-0,074
Átomo	C1	C2	C3	C1C3	C1	C2	C3	C1C3	C1	C2	C3	C1C3	C1	C2	C3	C1C3
Pd(1)	-0,142	+0,087	-0,250	+0,132	-0,183	-0,062	-0,094	-0,070	-0,197	-0,065	-0,080	-0,105	-0,031	+0,093	-0,088	+0,129
Pd(2)	-0,063	-0,054	-0,008	-0,022	-0,072	+0,097	-0,218	+0,123	-0,022	-0,015	-0,017	-0,040	-0,075	-0,082	-0,084	-0,036
Pd(3)	+0,111	+0,012	+0,090	+0,008	+0,127	-0,007	+0,103	+0,007	+0,123	+0,096	-0,009	+0,191	+0,273	+0,160	+0,165	+0,186
Pd(4)	+0,106	+0,006	+0,091	+0,003	+0,135	0,000	+0,107	+0,010	+0,127	+0,013	+0,066	+0,030	+0,069	-0,016	+0,056	-0,039
N	+0,161	+0,021	+0,193	-0,138	+0,160	+0,032	+0,212	-0,105	+0,133	+0,030	+0,125	-0,123	-0,011	-0,023	+0,109	-0,206
O	-0,173	-0,071	-0,117	+0,016	-0,168	-0,060	-0,110	+0,035	-0,164	-0,058	-0,086	+0,047	-0,225	-0,132	-0,158	-0,035

Fonte: O autor, 2021.

Figura 44 – Vista frontal dos aglomerados NO/Pd₄ nos arranjos *boat* e *butterfly* nos modos de adsorção *bridge* e *hollow*



Fonte: O autor, 2021.

Tabela 26 – Energia de adsorção da molécula NO (E_{ad} , kcal mol⁻¹) sobre os aglomerados Pd₄ isolados nos arranjos *boat* e *butterfly*, em modo *bridge* e *hollow*, parâmetros geométricos (distância de ligação, em Å, e ângulo de ligação, em °) destes sistemas e carga NBO (em e) sobre as unidades Pd₄ e NO e sobre os átomos de paládio ao qual NO ancora

Arranjo	<i>Boat</i>		<i>Butterfly</i>	
Modo	<i>Bridge</i>	<i>Hollow</i>	<i>Bridge</i>	<i>Hollow</i>
Sítio	D2D3	D1D2D3	C2C3	C1C2C3
E_{ads}	-39.24	-33.36	-45.26	-54.38
Pd-N		1.993 ⁽¹⁾		1.986 ⁽¹⁾
	1.965 ⁽²⁾	1.993 ⁽²⁾	1.956 ⁽²⁾	2.006 ⁽²⁾
	1.984 ⁽³⁾	2.012 ⁽³⁾	1.987 ⁽³⁾	2.038 ⁽³⁾
N-O	1.180	1.206	1.189	1.205
Pd-N-O		127.03 ⁽¹⁾		121.20 ⁽¹⁾
	124.37 ⁽²⁾	126.86 ⁽²⁾	119.73 ⁽²⁾	117.22 ⁽²⁾
	120.89 ⁽³⁾	126.48 ⁽³⁾	118.29 ⁽³⁾	123.40 ⁽³⁾
q_{Pd_4}	+0.190	+0.441	+0.270	+0.409
$q_{Pd(*)}$		+0.136 ⁽¹⁾		+0.053 ⁽¹⁾
	+0.009 ⁽²⁾	+0.139 ⁽²⁾	+0.103 ⁽²⁾	+0.148 ⁽²⁾
	+0.217 ⁽³⁾	+0.171 ⁽³⁾	+0.271 ⁽³⁾	+0.238 ⁽³⁾
q_{NO}	-0.190	-0.441	-0.270	-0.409

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 27 – Energia relativa (E_{rel} , em kcal mol⁻¹) e contaminação de spin (S^2 e $S^2(A)$, A=aniquilado) calculados para o modelo de γ -alumina $Al_{14}O_{24}H_6$ em diferentes estados de spin eletrônico (ESE) com a metodologia B3LYP/6-31G(d)

ESE	S	S^2	$S^2(A)$	E_{rel}
Singleto	0	0,00	0,00	23,69
Tripleto	1	2,84	2,15	0,00
Quintupletto	2	6,34	6,01	4,92
Septeto	3	12,05	12,00	11,13

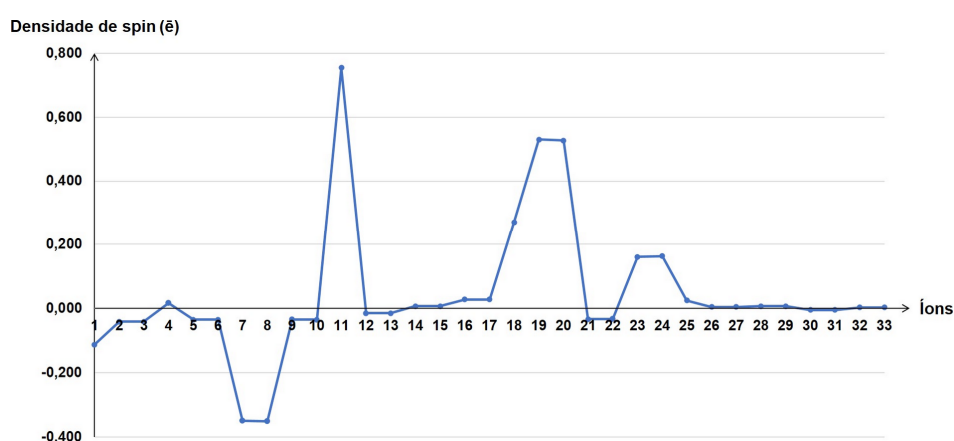
Fonte: O autor, 2021

Tabela 28 – Energia relativa (E_{rel} , em kcal mol⁻¹) e contaminação de spin (S^2 e $S^2(A)$, A=aniquilado) calculados para o conjunto $Pd_4/(110C)$ em diferentes estados de spin eletrônico (ESE) com a metodologia B3LYP/6-31G(d)(γ -alumina)/LANL2DZ(Pd)

ESE	S	S^2	$S^2(A)$	E_{rel}
Singleto	0	0,00	0,00	34,53
Tripleto	1	3,12	2,30	0,00
Quintupletto	2	6,14	6,00	0,40
Septeto	3	12,07	12,00	9,14

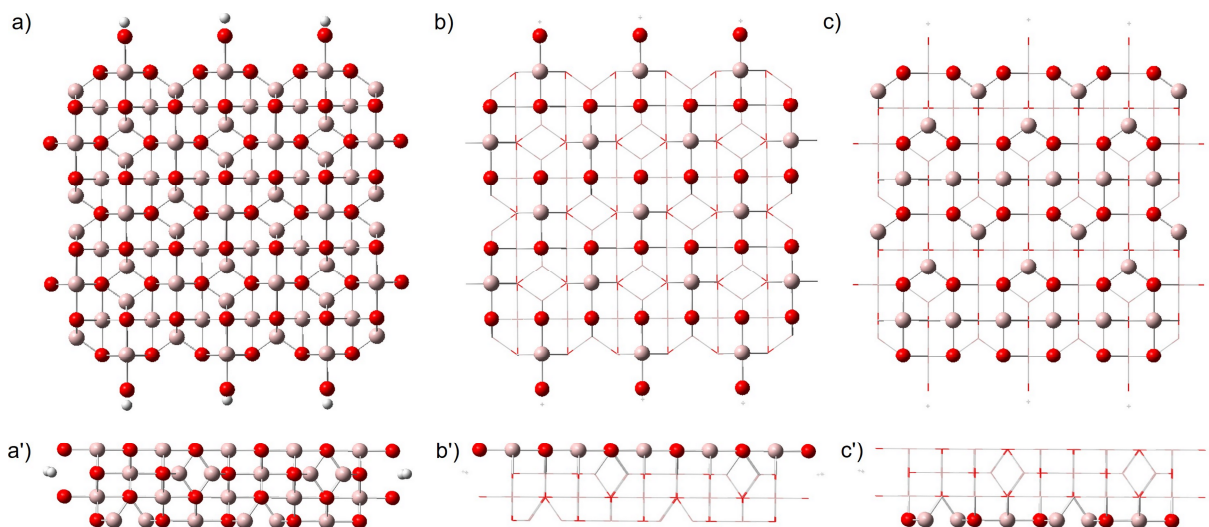
Fonte: O autor, 2021.

Gráfico 13 – Distribuição de densidade de spin sobre os íons do modelo $Al_{14}O_{24}H_6$ (110C) calculado no estado de spin eletrônico tripleto



Fonte: O autor, 2021.

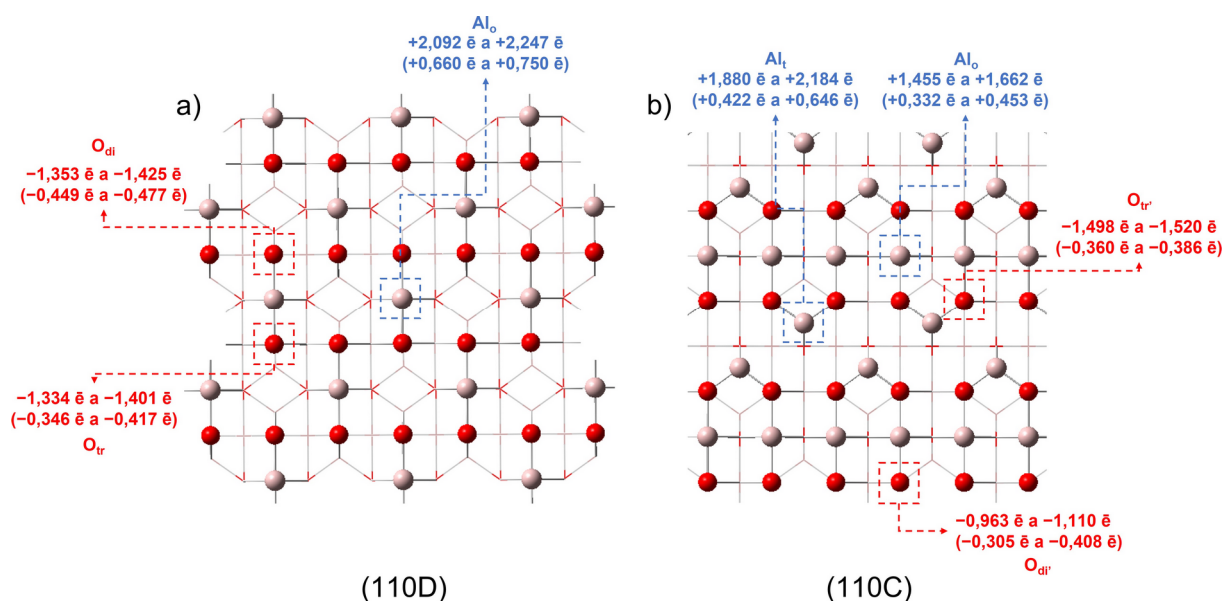
Figura 45 – Vistas superior (a, b, c) e lateral (a', b', c') do modelo de γ -alumina $\text{Al}_{84}\text{O}_{132}\text{H}_6$: faces (110D) (b, b') e (110C) (c, c')



Legenda: Em b, b', c e c' a representação dos átomos da 2ª, 3ª e 4ª camadas foi modificada para facilitar a visualização.

Fonte: O autor, 2021.

Figura 46 – Distribuição de carga pelos métodos NBO e Hirshfeld (entre parênteses) nas faces (110D) (a) e (110C) (b) do modelo de γ -alumina $\text{Al}_{84}\text{O}_{132}\text{H}_6$



Legenda: A representação dos íons da 2ª, 3ª e 4ª camadas foi modificada para facilitar a visualização e alguns íons localizados na borda do modelo foram omitidos.

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 29 – Distribuição de carga (em e) nos aglomerados $\text{Pd}_{1(\text{sp})}/(110\text{C})$ calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken (continua)

Modelo	NBO			Hirshfeld			MSK			Mulliken		
Átomo	Pd(1)	Pd(2)	Pd(3)	Pd(1)	Pd(2)	Pd(3)	Pd(1)	Pd(2)	Pd(3)	Pd(1)	Pd(2)	Pd(3)
Al(1)	+1,848	+1,866	+1,805	+0,794	+0,811	+0,753	+1,448	+1,504	+1,378	+1,096	+1,119	+1,090
Al(2)	+1,968	+1,963	+1,905	+0,629	+0,637	+0,556	+1,584	+1,555	+1,421	+0,952	+0,946	+0,908
Al(3)	+1,968	+1,963	+1,953	+0,629	+0,637	+0,627	+1,584	+1,555	+1,555	+0,952	+0,946	+0,936
Al(4)	+1,788	+1,999	+1,984	+0,480	+0,633	+0,641	+1,635	+1,479	+1,464	+1,147	+1,120	+1,129
Al(5)	+1,980	+1,985	+1,980	+0,520	+0,521	+0,521	+1,780	+1,760	+1,774	+1,148	+1,157	+1,140
Al(6)	+1,980	+1,985	+1,985	+0,520	+0,521	+0,527	+1,780	+1,760	+1,696	+1,148	+1,157	+1,199
Al(7)	+1,522	+1,442	+1,561	+0,467	+0,401	+0,477	+0,891	+0,168	+0,985	+0,871	+1,052	+0,894
Al(8)	+1,522	+1,442	+1,369	+0,467	+0,401	+0,386	+0,891	+0,168	+0,212	+0,871	+1,052	+0,902
Al(9)	+1,752	+1,772	+1,745	+0,497	+0,502	+0,493	+1,330	+1,432	+1,264	+0,895	+0,907	+0,898
Al(10)	+1,752	+1,772	+1,745	+0,497	+0,502	+0,453	+1,330	+1,432	+1,297	+0,895	+0,907	+0,983
Al(11)	+1,498	+1,532	+1,508	+0,531	+0,546	+0,537	+0,906	+0,780	+0,814	+0,786	+0,797	+0,756
Al(12)	+1,970	+1,976	+1,980	+0,648	+0,644	+0,648	+1,526	+1,495	+1,488	+1,002	+0,998	+1,004
Al(13)	+1,970	+1,976	+1,966	+0,648	+0,644	+0,645	+1,526	+1,495	+1,483	+1,002	+0,998	+1,001
O(14)	-1,228	-1,230	-1,232	-0,440	-0,441	-0,450	-0,988	-0,986	-0,951	-0,647	-0,649	-0,654
O(15)	-1,228	-1,230	-1,238	-0,440	-0,441	-0,448	-0,988	-0,986	-0,981	-0,647	-0,649	-0,652
O(16)	-1,130	-1,129	-1,127	-0,390	-0,390	-0,394	-1,000	-0,989	-0,926	-0,707	-0,708	-0,706
O(17)	-1,130	-1,129	-1,128	-0,390	-0,390	-0,389	-1,000	-0,989	-0,988	-0,707	-0,708	-0,708
O(18)	-1,108	-1,139	-1,102	-0,321	-0,332	-0,306	-0,577	-0,624	-0,571	-0,589	-0,590	-0,555
O(19)	-0,979	-0,978	-0,965	-0,298	-0,300	-0,291	-0,825	-0,819	-0,795	-0,528	-0,528	-0,520
O(20)	-0,979	-0,978	-1,095	-0,298	-0,300	-0,374	-0,825	-0,819	-0,871	-0,528	-0,528	-0,597
O(21)	-1,378	-1,406	-1,416	-0,370	-0,379	-0,375	-1,246	-0,938	-1,169	-0,750	-0,761	-0,743
O(22)	-1,378	-1,406	-1,373	-0,370	-0,379	-0,319	-1,246	-0,938	-0,791	-0,750	-0,761	-0,774
O(23)	-1,098	-1,096	-1,110	-0,428	-0,426	-0,433	-0,966	-0,984	-0,977	-0,637	-0,636	-0,641
O(24)	-1,098	-1,096	-1,053	-0,428	-0,426	-0,340	-0,966	-0,984	-0,804	-0,637	-0,636	-0,579
O(25)	-1,467	-1,465	-1,463	-0,299	-0,301	-0,300	-1,023	-0,430	-0,619	-0,819	-0,839	-0,821
O(26)	-1,260	-1,257	-1,267	-0,347	-0,349	-0,347	-0,711	-0,688	-0,686	-0,672	-0,672	-0,671

Tabela 29 – Distribuição de carga (em $\bar{e}$) nos aglomerados Pd_{1(sp)}/(110C) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken (conclusão)

Modelo	NBO			Hirshfeld			MSK			Mulliken		
Átomo	Pd(1)	Pd(2)	Pd(3)	Pd(1)	Pd(2)	Pd(3)	Pd(1)	Pd(2)	Pd(3)	Pd(1)	Pd(2)	Pd(3)
O(27)	-1,260	-1,257	-1,257	-0,347	-0,349	-0,346	-0,711	-0,688	-0,783	-0,672	-0,672	-0,670
O(28)	-1,400	-1,394	-1,399	-0,382	-0,383	-0,383	-0,851	-0,660	-0,685	-0,738	-0,743	-0,740
O(29)	-1,400	-1,394	-1,399	-0,382	-0,383	-0,381	-0,851	-0,660	-0,858	-0,738	-0,743	-0,738
O(30)	-1,210	-1,212	-1,203	-0,450	-0,451	-0,445	-1,074	-1,056	-1,035	-0,636	-0,638	-0,623
O(31)	-1,210	-1,212	-1,206	-0,450	-0,451	-0,448	-1,074	-1,056	-1,036	-0,636	-0,638	-0,633
O(32)	-1,150	-1,150	-1,149	-0,392	-0,392	-0,391	-0,968	-0,981	-0,971	-0,731	-0,732	-0,730
O(33)	-1,150	-1,150	-1,150	-0,392	-0,392	-0,392	-0,968	-0,981	-0,930	-0,731	-0,732	-0,731
H(34)	+0,511	+0,511	+0,507	+0,184	+0,184	+0,179	+0,486	+0,484	+0,447	+0,421	+0,421	+0,415
H(35)	+0,511	+0,511	+0,510	+0,184	+0,184	+0,184	+0,486	+0,484	+0,482	+0,421	+0,421	+0,420
H(36)	+0,525	+0,525	+0,526	+0,194	+0,193	+0,195	+0,476	+0,485	+0,483	+0,430	+0,429	+0,430
H(37)	+0,525	+0,525	+0,526	+0,194	+0,193	+0,194	+0,476	+0,485	+0,459	+0,430	+0,429	+0,430
Al(38)	+1,952	+1,959	+1,946	+0,610	+0,613	+0,601	+1,594	+1,471	+1,454	+0,894	+0,885	+0,898
O(39)	-1,228	-1,229	-1,238	-0,446	-0,449	-0,454	-1,072	-1,061	-1,066	-0,642	-0,646	-0,647
O(40)	-1,228	-1,229	-1,235	-0,446	-0,449	-0,450	-1,072	-1,061	-1,029	-0,642	-0,646	-0,644
O(41)	-0,967	-0,958	-0,989	-0,351	-0,345	-0,366	-0,854	-0,864	-0,830	-0,678	-0,672	-0,691
O(42)	-0,967	-0,958	-1,028	-0,351	-0,345	-0,389	-0,854	-0,864	-0,876	-0,678	-0,672	-0,713
H(43)	+0,468	+0,469	+0,466	+0,152	+0,154	+0,148	+0,470	+0,464	+0,450	+0,394	+0,396	+0,391
H(44)	+0,468	+0,468	+0,473	+0,152	+0,154	+0,148	+0,470	+0,464	+0,456	+0,394	+0,396	+0,401
Pd(1)	+0,150			+0,217			+0,038			-0,011		
Pd(2)		+0,045			+0,170			+0,181			-0,339	
Pd(3)			+0,382			+0,301			+0,167			-0,046

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 30 – Distribuição de carga (em e) nos aglomerados Pd₅/(110C) e Pd₅ isolado (*single point*) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken (continua)

Modelo Átomo	NBO		Hirshfeld		MSK		Mulliken	
	Pd ₅ /(110C)	Pd ₅	Pd ₅ /(110C)	Pd ₅	Pd ₅ /(110C)	Pd ₅	Pd ₅ /(110C)	Pd ₅
Al(1)	+1,871		+0,802		+1,451		+1,100	
Al(2)	+1,961		+0,585		+1,553		+0,964	
Al(3)	+1,949		+0,572		+1,450		+0,951	
Al(4)	+1,872		+0,496		+1,007		+1,318	
Al(5)	+2,019		+0,530		+1,728		+1,194	
Al(6)	+2,023		+0,529		+1,759		+1,213	
Al(7)	+1,436		+0,348		-0,272		+1,205	
Al(8)	+1,475		+0,361		-0,314		+1,434	
Al(9)	+1,768		+0,434		+1,269		+0,987	
Al(10)	+1,767		+0,422		+1,340		+1,016	
Al(11)	+1,548		+0,538		+0,740		+0,659	
Al(12)	+1,979		+0,632		+1,472		+0,983	
Al(13)	+1,986		+0,638		+1,433		+0,994	
O(14)	-1,222		-0,442		-0,971		-0,645	
O(15)	-1,218		-0,441		-0,929		-0,647	
O(16)	-1,129		-0,389		-0,984		-0,703	
O(17)	-1,129		-0,391		-0,961		-0,703	
O(18)	-1,089		-0,286		-0,504		-0,545	
O(19)	-1,063		-0,356		-0,894		-0,583	
O(20)	-1,024		-0,333		-0,851		-0,562	
O(21)	-1,388		-0,326		-0,245		-0,772	
O(22)	-1,408		-0,341		-0,748		-0,788	
O(23)	-1,057		-0,348		-0,815		-0,592	
O(24)	-1,087		-0,366		-0,806		-0,615	
O(25)	-1,470		-0,303		-0,244		-0,854	
O(26)	-1,281		-0,352		-0,608		-0,673	

Tabela 30 – Distribuição de carga (em $\bar{e}$) nos aglomerados $\text{Pd}_5/(110\text{C})$ e Pd_5 isolado (*single point*) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken (continua)

Modelo Átomo	NBO		Hirshfeld		MSK		Mulliken	
	$\text{Pd}_5/(110\text{C})$	Pd_5	$\text{Pd}_5/(110\text{C})$	Pd_5	$\text{Pd}_5/(110\text{C})$	Pd_5	$\text{Pd}_5/(110\text{C})$	Pd_5
O(27)	-1,272		-0,349		-0,662		-0,671	
O(28)	-1,399		-0,384		-0,493		-0,760	
O(29)	-1,392		-0,381		-0,382		-0,761	
O(30)	-1,197		-0,446		-1,007		-0,619	
O(31)	-1,194		-0,444		-0,992		-0,618	
O(32)	-1,150		-0,392		-1,035		-0,730	
O(33)	-1,149		-0,391		-1,024		-0,728	
H(34)	+0,511		+0,183		+0,478		+0,421	
H(35)	+0,510		+0,181		+0,466		+0,419	
H(36)	+0,526		+0,193		+0,513		+0,430	
H(37)	+0,526		+0,194		+0,510		+0,431	
Al(38)	+1,969		+0,606		+1,426		+0,885	
O(39)	-1,234		-0,454		-1,073		-0,646	
O(40)	-1,242		-0,460		-1,057		-0,651	
O(41)	-1,069		-0,417		-0,925		-0,732	
O(42)	-1,079		-0,427		-0,959		-0,740	
H(43)	+0,472		+0,141		+0,452		+0,395	
H(44)	+0,469		+0,137		+0,452		+0,391	
Pd(1)	-0,092	-0,150	+0,053	-0,027	-0,070	-0,146	-0,234	-0,017
Pd(2)	-0,258	-0,020	+0,088	-0,018	-0,048	-0,074	-0,577	+0,026
Pd(3)	+0,217	+0,211	+0,261	+0,055	+0,042	+0,092	-0,232	+0,101
Pd(4)	+0,344	+0,114	+0,290	-0,013	+0,160	+0,090	-0,055	+0,008
Pd(5)	+0,098	-0,156	+0,004	+0,002	+0,171	+0,037	+0,046	-0,118

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 31 – Distribuição de carga (em e) nos aglomerados NO/Pd₄/(110C) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken (continua)

Mod. Sítio	NBO				Hirshfeld				MSK				Mulliken			
	C1	C2	C3	C1C3	C1	C2	C3	C1C3	C1	C2	C3	C1C3	C1	C2	C3	C1C3
Al(1)	+1,897	+1,888	+1,886	+1,859	+0,814	+0,816	+0,815	+0,788	+1,474	+1,492	+1,489	+1,422	+1,115	+1,115	+1,114	+1,086
Al(2)	+1,957	+1,956	+1,958	+1,957	+0,567	+0,573	+0,572	+0,573	+1,613	+1,497	+1,549	+1,534	+0,954	+0,954	+0,966	+0,949
Al(3)	+1,956	+1,954	+1,951	+1,946	+0,560	+0,570	+0,569	+0,562	+1,352	+1,522	+1,476	+1,475	+0,959	+0,953	+0,948	+0,950
Al(4)	+1,872	+1,808	+1,825	+1,856	+0,478	+0,473	+0,478	+0,486	+4,432	+1,667	+2,167	+1,648	+1,471	+1,357	+1,394	+1,424
Al(5)	+2,021	+2,020	+2,018	+2,019	+0,529	+0,528	+0,529	+0,528	+1,925	+1,847	+1,856	+1,806	+1,213	+1,198	+1,206	+1,211
Al(6)	+2,020	+2,021	+2,027	+2,022	+0,529	+0,528	+0,526	+0,527	+2,112	+1,847	+1,850	+1,848	+1,207	+1,193	+1,224	+1,214
Al(7)	+1,413	+1,464	+1,424	+1,393	+0,351	+0,359	+0,357	+0,351	-0,089	-0,419	-0,226	-0,146	+1,202	+1,339	+1,190	+1,184
Al(8)	+1,400	+1,454	+1,460	+1,464	+0,349	+0,353	+0,352	+0,355	+0,378	-0,068	+0,130	+0,242	+1,198	+1,312	+1,388	+1,311
Al(9)	+1,771	+1,770	+1,771	+1,779	+0,441	+0,440	+0,443	+0,447	+1,302	+1,354	+1,295	+1,320	+0,975	+0,978	+0,975	+0,973
Al(10)	+1,773	+1,770	+1,792	+1,784	+0,442	+0,439	+0,434	+0,438	+1,311	+1,315	+1,374	+1,352	+0,977	+0,978	+0,959	+0,958
Al(11)	+1,527	+1,535	+1,535	+1,532	+0,524	+0,527	+0,530	+0,528	+0,750	+0,683	+0,738	+0,719	+0,624	+0,618	+0,628	+0,632
Al(12)	+1,983	+1,987	+1,981	+1,982	+0,637	+0,620	+0,635	+0,638	+1,458	+1,467	+1,498	+1,478	+0,986	+0,986	+0,989	+0,990
Al(13)	+1,981	+1,980	+1,982	+1,986	+0,636	+0,631	+0,638	+0,640	+1,462	+1,435	+1,420	+1,426	+0,984	+0,978	+0,987	+0,989
O(14)	-1,224	-1,215	-1,218	-1,223	-0,444	-0,439	-0,440	-0,444	-1,066	-0,974	-1,003	-0,980	-0,653	-0,643	-0,643	-0,648
O(15)	-1,227	-1,215	-1,216	-1,219	-0,444	-0,439	-0,440	-0,444	-1,004	-0,986	-0,980	-0,954	-0,657	-0,642	-0,644	-0,648
O(16)	-1,131	-1,129	-1,130	-1,130	-0,391	-0,391	-0,391	-0,389	-0,973	-0,964	-0,972	-0,966	-0,701	-0,703	-0,703	-0,700
O(17)	-1,133	-1,129	-1,129	-1,129	-0,391	-0,391	-0,392	-0,391	-0,914	-0,968	-0,946	-0,954	-0,698	-0,703	-0,703	-0,702
O(18)	-1,112	-1,088	-1,085	-1,091	-0,285	-0,284	-0,283	-0,286	-0,694	-0,515	-0,543	-0,464	-0,542	-0,542	-0,542	-0,545
O(19)	-1,055	-1,064	-1,065	-1,061	-0,351	-0,357	-0,357	-0,355	-0,843	-0,882	-0,871	-0,866	-0,579	-0,584	-0,584	-0,582
O(20)	-1,055	-1,059	-1,056	-1,027	-0,352	-0,354	-0,352	-0,335	-0,832	-0,864	-0,857	-0,839	-0,579	-0,582	-0,580	-0,564
O(21)	-1,411	-1,396	-1,400	-1,401	-0,330	-0,325	-0,327	-0,329	-2,671	-1,284	-1,631	-1,222	-0,786	-0,779	-0,781	-0,782
O(22)	-1,411	-1,402	-1,423	-1,424	-0,330	-0,329	-0,353	-0,347	-4,461	-1,342	-1,918	-1,599	-0,785	-0,780	-0,811	-0,806
O(23)	-1,070	-1,072	-1,065	-1,075	-0,354	-0,354	-0,351	-0,355	-0,729	-0,811	-0,768	-0,777	-0,594	-0,594	-0,592	-0,596
O(24)	-1,066	-1,072	-1,060	-1,110	-0,352	-0,355	-0,360	-0,383	-0,670	-0,826	-0,754	-0,811	-0,592	-0,594	-0,592	-0,616
O(25)	-1,471	-1,474	-1,470	-1,470	-0,306	-0,305	-0,304	-0,305	-0,176	-0,079	-0,192	-0,303	-0,857	-0,858	-0,856	-0,855
O(26)	-1,271	-1,273	-1,271	-1,267	-0,348	-0,348	-0,346	-0,348	-0,544	-0,661	-0,612	-0,659	-0,669	-0,669	-0,668	-0,668

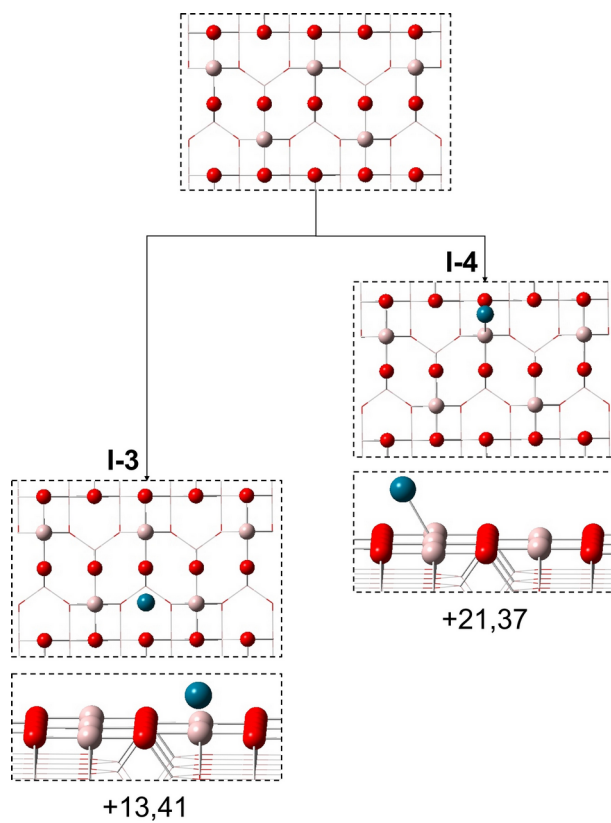
Tabela 31 – Distribuição de carga (em e) nos aglomerados NO/Pd₄/(110C) calculada com os métodos NBO, Hirshfeld, MSK e Mulliken (conclusão)

Mod. Sítio	NBO				Hirshfeld				MSK				Mulliken			
	C1	C2	C3	C1C3	C1	C2	C3	C1C3	C1	C2	C3	C1C3	C1	C2	C3	C1C3
O(27)	-1,270	-1,271	-1,269	-1,271	-0,347	-0,347	-0,347	-0,347	-0,539	-0,606	-0,597	-0,606	-0,668	-0,668	-0,668	-0,669
O(28)	-1,402	-1,411	-1,400	-1,398	-0,388	-0,393	-0,387	-0,385	-0,540	-0,498	-0,637	-0,622	-0,757	-0,778	-0,760	-0,758
O(29)	-1,402	-1,405	-1,399	-1,401	-0,387	-0,390	-0,386	-0,387	-0,486	-0,373	-0,411	-0,451	-0,758	-0,771	-0,758	-0,758
O(30)	-1,196	-1,198	-1,198	-1,194	-0,444	-0,444	-0,443	-0,442	-0,990	-1,012	-1,030	-1,018	-0,619	-0,615	-0,614	-0,616
O(31)	-1,194	-1,193	-1,194	-1,196	-0,444	-0,442	-0,443	-0,443	-0,983	-1,003	-0,986	-1,005	-0,618	-0,615	-0,618	-0,619
O(32)	-1,149	-1,152	-1,149	-1,149	-0,391	-0,391	-0,391	-0,391	-1,010	-1,023	-1,020	-1,002	-0,729	-0,725	-0,729	-0,729
O(33)	-1,149	-1,149	-1,149	-1,149	-0,391	-0,391	-0,391	-0,391	-1,032	-1,015	-0,996	-0,987	-0,729	-0,726	-0,728	-0,728
H(34)	+0,511	+0,511	+0,511	+0,511	+0,182	+0,182	+0,182	+0,182	+0,470	+0,471	+0,470	+0,471	+0,421	+0,419	+0,420	+0,420
H(35)	+0,512	+0,510	+0,510	+0,510	+0,182	+0,182	+0,181	+0,181	+0,461	+0,469	+0,462	+0,463	+0,422	+0,419	+0,419	+0,419
H(36)	+0,525	+0,526	+0,526	+0,526	+0,193	+0,193	+0,194	+0,194	+0,498	+0,509	+0,506	+0,500	+0,429	+0,432	+0,430	+0,430
H(37)	+0,525	+0,526	+0,526	+0,526	+0,193	+0,194	+0,194	+0,194	+0,507	+0,506	+0,495	+0,492	+0,429	+0,431	+0,430	+0,430
Al(38)	+1,973	+1,971	+1,968	+1,970	+0,607	+0,606	+0,605	+0,606	+1,492	+1,410	+1,437	+1,468	+0,887	+0,880	+0,885	+0,890
O(39)	-1,238	-1,235	-1,235	-1,232	-0,457	-0,455	-0,454	-0,453	-1,040	-1,029	-1,025	-1,045	-0,650	-0,647	-0,647	-0,646
O(40)	-1,239	-1,235	-1,241	-1,240	-0,458	-0,455	-0,458	-0,458	-0,967	-1,039	-1,020	-1,043	-0,650	-0,648	-0,649	-0,649
O(41)	-1,077	-1,076	-1,070	-1,057	-0,423	-0,421	-0,417	-0,408	-0,959	-0,953	-0,940	-0,943	-0,736	-0,734	-0,732	-0,725
O(42)	-1,070	-1,073	-1,086	-1,056	-0,418	-0,421	-0,428	-0,411	-0,957	-0,933	-0,988	-0,943	-0,733	-0,734	-0,739	-0,726
H(43)	+0,471	+0,471	+0,472	+0,472	+0,139	+0,139	+0,141	+0,143	+0,456	+0,455	+0,456	+0,463	+0,392	+0,392	+0,394	+0,396
H(44)	+0,471	+0,470	+0,471	+0,469	+0,140	+0,139	+0,137	+0,140	+0,459	+0,452	+0,466	+0,454	+0,393	+0,392	+0,392	+0,392
Pd(1)	-0,138	-0,064	-0,021	+0,075	+0,071	+0,013	+0,049	+0,177	+0,125	+0,018	+0,029	+0,125	-0,283	-0,315	-0,243	-0,232
Pd(2)	-0,222	-0,289	-0,176	-0,138	+0,035	+0,131	+0,082	+0,086	+0,214	+0,165	+0,203	+0,119	-0,574	-0,639	-0,453	-0,487
Pd(3)	+0,376	+0,362	+0,155	+0,249	+0,290	+0,285	+0,312	+0,309	+0,585	+0,297	+0,221	+0,170	-0,034	-0,035	-0,487	-0,082
Pd(4)	+0,378	+0,367	+0,358	+0,328	+0,287	+0,289	+0,292	+0,269	+0,383	+0,286	+0,319	+0,212	-0,041	-0,046	-0,032	-0,030
N	+0,163	+0,180	+0,209	+0,064	+0,043	+0,031	+0,034	-0,023	-0,044	+0,051	+0,093	+0,085	-0,117	-0,044	+0,147	-0,208
O	-0,095	-0,161	-0,140	-0,168	+0,010	-0,025	-0,035	-0,092	-0,004	-0,083	-0,078	-0,091	+0,149	+0,090	+0,072	+0,123

Fonte: O autor, 2021.

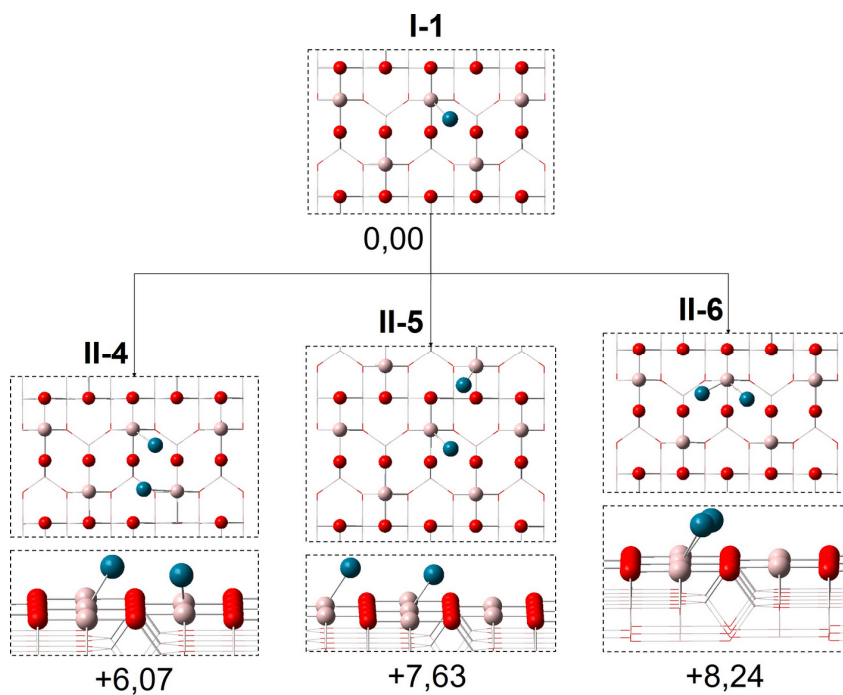
APÊNDICE B – Resultados adicionais da Parte II

Figura 47 – Vistas superior e lateral das estruturas menos estáveis (E_{rel} , kcal mol⁻¹) formadas para o conjunto Pd₁/(110D)*



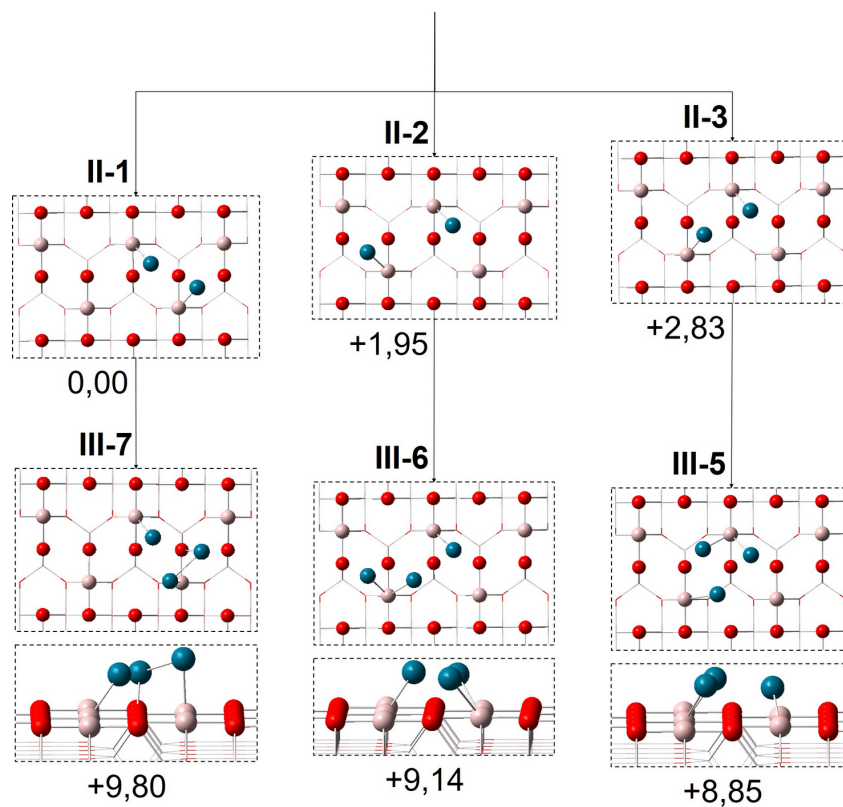
Fonte: O autor, 2021.

Figura 48 – Vistas superior e lateral das estruturas menos estáveis (E_{rel} , kcal mol⁻¹) formadas para o conjunto Pd₂/(110D)*



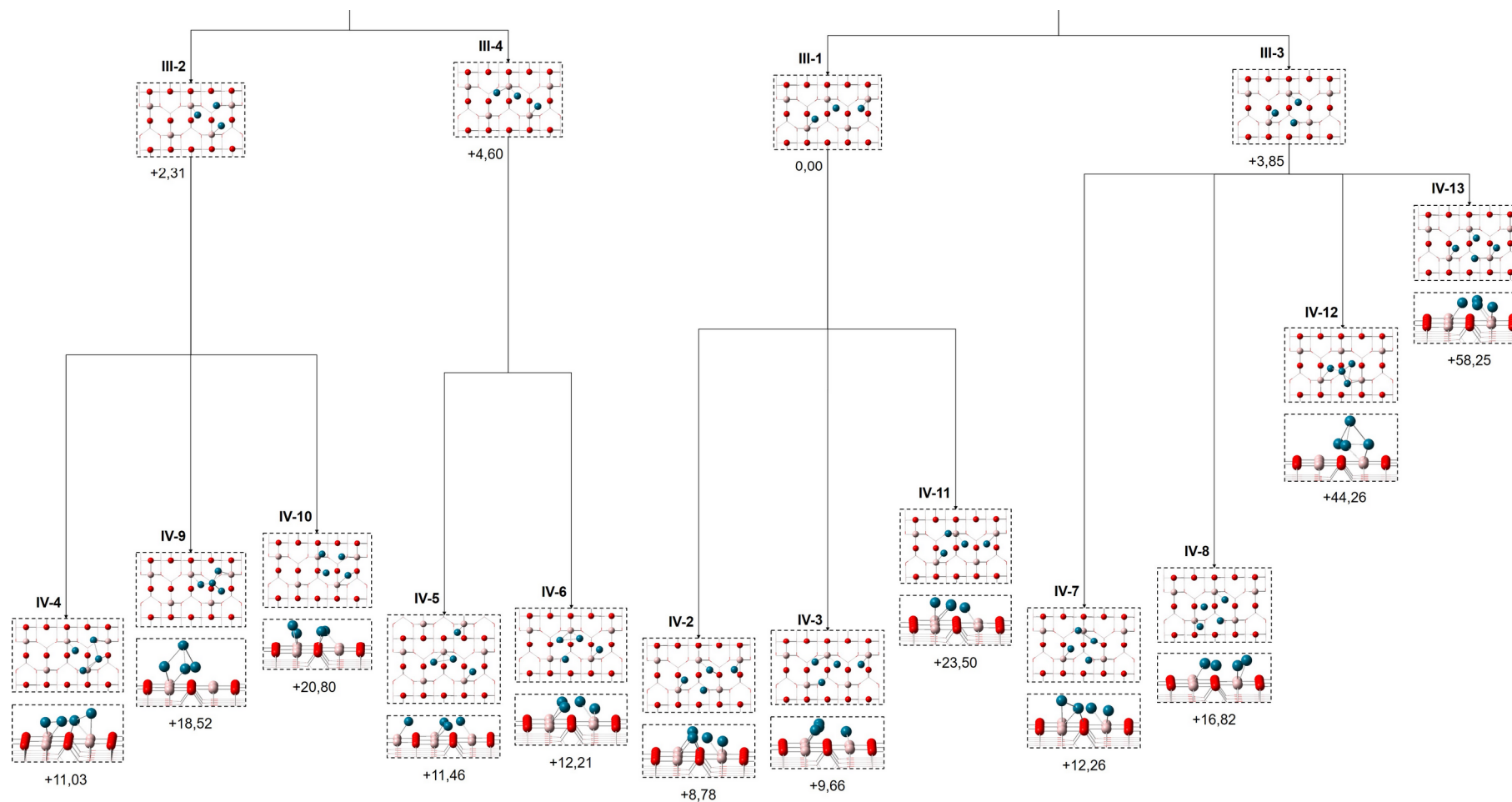
Fonte: O autor, 2021.

Figura 49 – Vistas superior e lateral das estruturas menos estáveis (E_{rel} , kcal mol⁻¹) formadas para o conjunto Pd₃/(110D)*



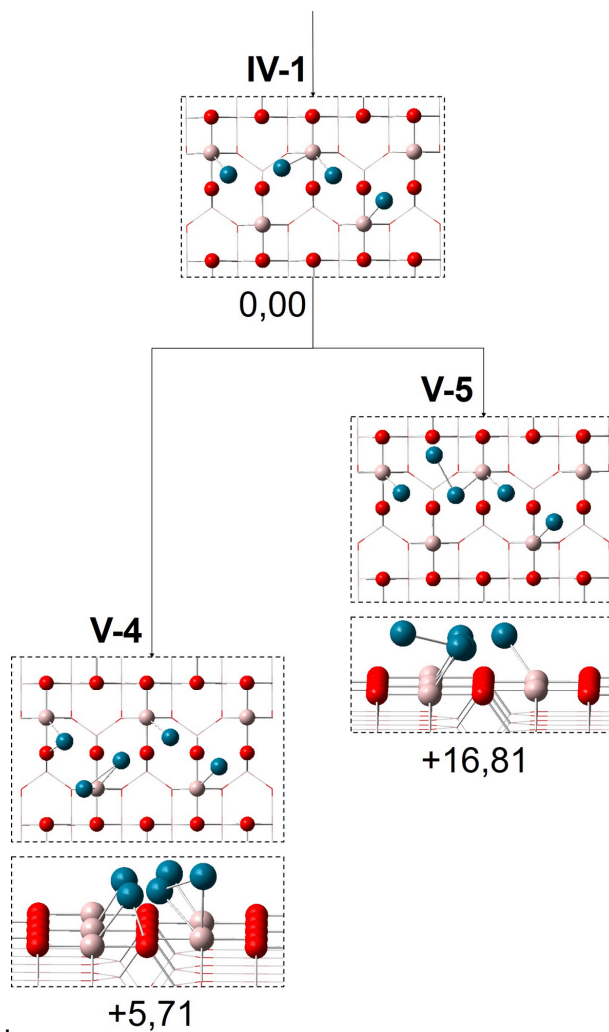
Fonte: O autor, 2021.

Figura 50 – Vistas superior e lateral das estruturas menos estáveis (E_{rel} , kcal mol⁻¹) formadas para o conjunto Pd₄/(110D)*



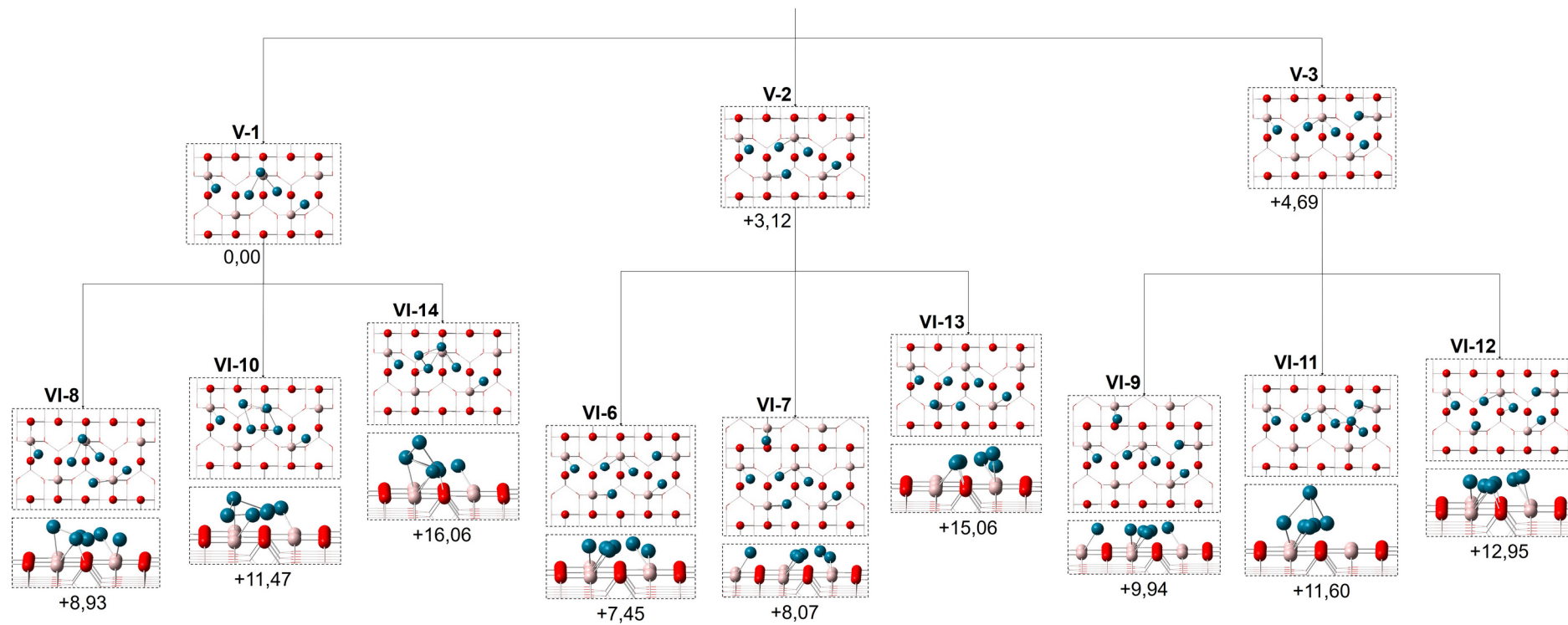
Fonte: O autor, 2021.

Figura 51 – Vistas superior e lateral das estruturas menos estáveis (E_{rel} , kcal mol⁻¹) formadas para o conjunto Pd₅/(110D)*



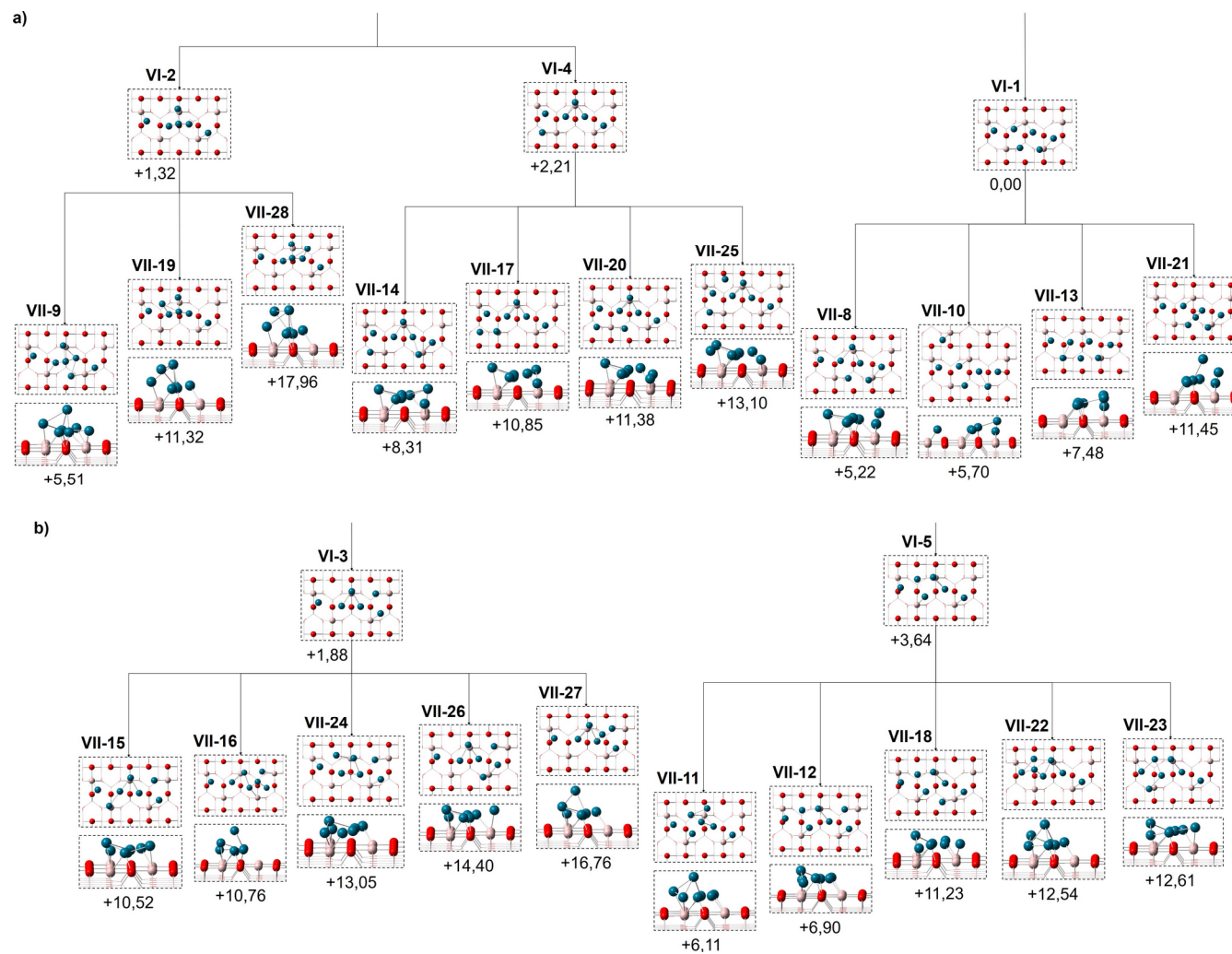
Fonte: O autor, 2021.

Figura 52 – Vistas superior e lateral das estruturas menos estáveis (E_{rel} , kcal mol⁻¹) formadas para o conjunto Pd₆/((110D)*



Fonte: O autor, 2021.

Figura 53 – Vistas superior e lateral das estruturas menos estáveis (E_{rel} , kcal mol⁻¹) formadas para o conjunto Pd₇/(110D)*



Fonte: O autor, 2021.

Tabela 32 – Distâncias de ligação Pd-Pd e Pd-X (em Å, X = Pd, Al_o, O), considerando os átomos vizinhos, nos aglomerados Pd_n/(110D)* (n=1-7)

Aglomerado	Pd ₁	Pd ₂	Pd ₃	Pd ₄	Pd ₅	Pd ₆	Pd ₇
Pd-Pd ^(*)		3,186 ⁽¹⁻²⁾	3,111 ⁽¹⁻²⁾	3,123 ⁽¹⁻²⁾	3,154 ⁽¹⁻²⁾	3,202 ⁽¹⁻²⁾	2,950 ⁽¹⁻²⁾
			2,850 ⁽¹⁻³⁾	2,864 ⁽¹⁻³⁾	2,947 ⁽¹⁻³⁾	2,586 ⁽¹⁻³⁾	3,031 ⁽¹⁻³⁾
				2,962 ⁽³⁻⁴⁾	3,014 ⁽³⁻⁴⁾	2,960 ⁽³⁻⁴⁾	2,956 ⁽¹⁻⁵⁾
					3,156 ⁽¹⁻⁵⁾	3,015 ⁽¹⁻⁵⁾	3,040 ⁽³⁻⁴⁾
					2,878 ⁽³⁻⁵⁾	2,934 ⁽³⁻⁵⁾	3,013 ⁽³⁻⁵⁾
						2,833 ⁽¹⁻⁶⁾	2,864 ⁽¹⁻⁶⁾
						2,776 ⁽²⁻⁶⁾	3,037 ⁽²⁻⁶⁾
						3,054 ⁽⁵⁻⁶⁾	
							2,583 ⁽¹⁻⁷⁾
							2,624 ⁽²⁻⁷⁾
							2,652 ⁽⁶⁻⁷⁾
Pd-Al ^(*)	2,338 ^(1-A)	2,360 ^(1-A)	2,443 ^(1-A)	2,431 ^(1-A)	2,572 ^(1-A)	2,550 ^(1-A)	2,796 ^(1-A)
		2,363 ^(2-B)	2,363 ^(2-B)	2,362 ^(2-B)	2,364 ^(2-B)	2,606 ^(2-B)	2,775 ^(2-E)
			2,441 ^(3-A)	2,506 ^(3-A)	2,511 ^(3-A)	2,558 ^(3-A)	2,512 ^(3-A)
				2,342 ^(4-C)	2,348 ^(4-C)	2,346 ^(4-C)	2,351 ^(4-C)
					2,440 ^(5-D)	2,475 ^(5-D)	2,468 ^(5-D)
						2,422 ^(6-B)	2,339 ^(6-B)
Pd-O ^(*)	2,180 ^(1-F)	2,149 ^(1-F)	2,168 ^(1-F)	2,148 ^(1-F)	2,130 ^(1-F)	2,125 ^(1-F)	2,101 ^(1-F)
	2,412 ^(1-G)	2,476 ^(1-G)	2,425 ^(1-G)	2,457 ^(1-G)	2,191 ^(1-G)	2,422 ^(1-G)	2,191 ^(1-G)
		2,150 ^(2-G)	2,163 ^(2-G)	2,151 ^(2-G)	2,336 ^(2-G)	2,157 ^(2-G)	2,194 ^(2-G)
		2,441 ^(2-H)	2,442 ^(2-H)	2,454 ^(2-H)	2,348 ^(2-H)	2,110 ^(2-H)	2,070 ^(2-H)
			2,551 ^(3-F)	2,588 ^(3-F)	2,492 ^(3-F)	2,536 ^(3-F)	2,473 ^(3-F)
			2,276 ^(3-I)	2,241 ^(3-I)	2,302 ^(3-I)	2,217 ^(3-I)	2,232 ^(3-I)
				2,647 ^(4-I)	2,579 ^(4-I)	2,626 ^(4-I)	2,626 ^(4-I)
				2,119 ^(4-J)	2,125 ^(4-J)	2,115 ^(4-J)	2,111 ^(4-J)
					2,479 ^(5-F)	2,442 ^(5-F)	2,542 ^(5-F)
					2,710 ^(5-K)	2,661 ^(5-K)	2,563 ^(5-K)

Legenda: ^(*) = Par Pd-Pd ou Pd-íon envolvido.

Fonte: O autor, 2021.

Tabela 33 – Carga total em Pd_n suportado em (110D)* calculada com os métodos NBO, Hirshfeld (Hirsh.), MSK e Mulliken (Mul.)

n	NBO	Hirsh.	MSK	Mul.
1	+0,307	+0,182	+0,132	-0,103
2	+0,566	+0,346	+0,191	-0,255
3	+0,680	+0,397	+0,142	-0,482
4	+0,896	+0,538	+0,302	-0,620
5	+1,173	+0,792	-0,053	-0,679
6	+1,130	+0,794	+0,261	-0,963
7	+0,918	+0,790	-0,882	-0,980

Fonte: O autor, 2021.