Universidade de São Paulo
Escola de Engenharia de São Carlos

Douglas Godoy de Souza

Estudo das Propriedades Energéticas e Estruturais dos Sistemas ZrCu, ZrAl, CuAl e ZrCuAl por meio de Simulação Computacional

São Carlos

2016

Douglas Godoy de Souza

Estudo das Propriedades Energéticas e Estruturais dos Sistemas ZrCu, ZrAl, CuAl e ZrCuAl por meio de Simulação Computacional

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Falcão de Oliveira
Coorientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

Versão corrigida
(versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos
2016

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Godoy de Souza, Douglas
G726e Estudo das propriedades energéticas e estruturais dos sistemas ZrCu, ZrAl, CuAl e ZrCuAl por meio de simulação computacional / Douglas Godoy de Souza; orientador Marcelo Falcão de Oliveira; coorientador Juarez Lopes Ferreira da Silva. São Carlos, 2016.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento Caracterização e Aplicação de Materiais -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.

1. Clusters. 2. Nanoclusters. 3. Nanoligas. 4. Basin-hopping Monte Carlo. 5. Revised basin-hopping Monte Carlo. 6. Potencial do átomo imerso. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado **DOUGLAS GODOY DE SOUZA**.

Título da dissertação: "Estudo das propriedades energéticas e estruturais dos sistemas ZrCu, ZrAl, CuAl e ZrCuAl por meio de simulação computacional".

Data da defesa: 04/05/2016

Comissão Julgadora:	Resultado:
Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira (Orientador)** (Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)	Aprovado
Prof. Dr. **Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos** (Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Rio Claro)	Aprovado
Prof. Dr. **Rodrigo Queiroz de Albuquerque** (Instituto de Química de São Carlos/IQSC)	APROVADO

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:
Prof. Associado **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

"Ao meu tio, Geraldo Moretti."

In memorian

Agradecimentos

Aos professores Dr. Marcelo Falcão de Oliveira, da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) e Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva, do Instituto de Química de São Carlos (IQSC), meu orientador e coorientador, respectivamente, pela orientação sem a qual não teria sido possível a realização deste trabalho, pela oportunidade de desenvolver este projeto e por todo suporte ofericido que muito contribuiu com minha formação ao longo deste mestrado.

Ao então aluno de doutorado Henrique Musseli Cezar, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF), que muito contribuiu o com auxílio de análises e na parte computacional. Ao aluno de doutorado Gustavo Garcia Rondina, que implementou o algoritmo RBHMC e, assim, possibilitou a existência deste trabalho.

Aos alunos do grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais (QTNano), do Instituto de Química de São Carlos (IQSC), o qual fiz parte e cujos membros auxiliaram em minha formação, principalmente com discussões referentes à física do problema.

À Escola de Engenharia de São Carlos (EESC), ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC) e à Universidade de São Paulo (USP) por toda infraestrutura oferecida.

Ao Victor Barioto, secretário do programa de Ciências e Engenharia de Materiais, que sempre demonstrou competência, eficiência e disposição no auxílio das partes burocráticas.

À CAPES, pela concessão da bolsa ao longo de meu mestrado.

E por último, entretanto, não menos importante, à minha mãe, Angela Godoy, que sempre me apoiou em todos estes anos de estudos. À minha namorada, Julia Miranda, que sempre esteve ao meu lado, me dando apoio, motivação e tendo paciência comigo nos momentos difíceis. Enfim, deixo meus agradecimentos à toda minha família (meus irmãos, minha tia Marilda, minha avó Ilda e minha tia Ismênia).

"Se queremos que tudo fique como está é preciso que tudo mude."

Giuseppe Tomasi di Lampedusa (em "O Leopardo")

Resumo

De Souza, D. G. *Estudo das propriedades energéticas e estruturais dos sistemas ZrCu, ZrAl, CuAl e ZrCuAl por meio de simulação computacional.* 2016. 123 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Clusters e *nanoclusters* têm recebido grande atenção devido à suas propriedades físicas e químicas, as quais divergem bastante dos materiais na fase *bulk*.Essas propriedades podem variar de acordo com a composição e tamanho do *cluster*. Uma compreensão da evolução das propriedades em relação a estes parâmetros é de grande importância para potencializar diversas aplicações, entretanto, esse entendimento permanece insatisfatório. Este trabalho foi dividido em duas etapas, em que a primeira busca investigar parâmetros energéticos, por meio do cálculo da energia de excesso, e estruturais, analisando parâmetro de ordem química, função de distribuição radial central, comprimento médio de ligação e número de coordenação efetiva, dos sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n}, Cu_nAl_{m-n} e $Zr_nCu_nAl_{m-2n}$ para $n = 55$ e 561 átomos com o incremento n tomado de 1 em 1 para o sistema de 55 átomos e de 20 em 20 para os sistemas de 561 átomos. A segunda etapa consiste de investigar como variam as propriedades energéticas e estruturais do sistema ZrCu em função da evolução do tamanho do sistema. Para alcançar os objetivos propostos, neste trabalho foi usado o algoritmo de otimização global de *clusters* e nanopartículas basin-hopping Monte Carlo revisado. O potencial de interação atômica utilizado é o método do átomo imerso, que é bastante utilizado na descrição de sistemas metálicos. Os resultados obtidos sugerem que: (i) os sistemas puros apresentaram energia de coesão mais alta que seu análogo material na fase *bulk*, sugerindo que estes tendem a aglomerar-se formando estruturas *bulk*. Para os sistemas binários e ternários, foi indentificado que todas as composições são energeticamente estáveis devido aos valores negativos obtidos pelo excesso de energia e, para o sistema ZrCu verificou-se a presença de efeitos de tamanho. (ii) Com relação à estrutura, as composições puras estudadas apresentaram simetria icosaédrica. Para o estudo da evolução do tamanho do sistema, Zr e Cu apresentaram estrutura com simetria icosaédrica até a composição de 561 átomos, além deste tamanho a simetria icosaédrica é quebrada. Para os sistemas binários e ternários foi obtido que os átomos tendem a distribuir-se dentro do nanocluster além de apresentarem quebra da simetria icosaédrica apresentando ausência de camadas atômicas ordenadas acompanhada de redução da coordenação efetiva. Os sistemas ZrCu e ZrAl demonstraram seguir a lei de Vegard, enquanto que os sistemas CuAl e ZrCuAl apresentaram desvio da lei de Vegard providos por efeitos eletrônicos, além de apresentarem a presença de efeitos de tamanho.

Palavras-chaves: Clusters. Nanoclusters. Nanoligas. Basin-hopping Monte Carlo. Revised basin-hopping Monte Carlo. Potencial do átomo imerso.

Abstract

De Souza, D. G. *Study of energetic and structural properties of ZrCu, ZrAl, CuAl and ZrCuAl systems by computer simulation.* 2016. 123 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Clusters and nanocluster have attracted grat attention due to their physical and chemical properties, very different from their analogous bulk. These properties can vary with composition and size cluster. An understanging of the properties evolution with respect these parameters is essential to improve several applications. However, this understanding is not complete. This study was piecemeal in two stage, being the first the investigation of energetic properties, by excess energy analisys, and structural properties, by chemical order parameter, radial distribution function, effective coordination number and average bond length, from Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n}, Cu_nAl_{m-n} e $Zr_nCu_nAl_{m-2n}$ systems, where $n = 55, 561$ atoms and the increment n vary in one unit for 55-atoms system and twenty unit for 561-atoms system. The second stage is the investigation of how vary the energetic and structural properties from the size evolution ZrCu system. To do this study, was employed the global optimization algorith for cluster and nanoparticle Revised basin-hopping Monte Carlo, were this method use the classical calculation to determine the total energy of the system. The interatomic potential used was the embedded atom method, that was very usefull to describe metallic systems. Our results suggest: (i) the unary systems present cohesive energy higher than their analogous bulk, that indicate the trend of clusters to form bulk. To the binary and ternary systems, we had that all systems are favorable to form nanoalloys by negative value of excess energy. From ZrCu system, the stability decrease when increase the size of system. With respect the structure, the unary compounds present icosahedral symmetry. From the size-evolution study, the unary compounds present icosahedral symmetry until 561-atoms composition, after this size the icosahedral symmetry is broken. To binary and ternary systems, the atoms trend form mixture into the nanocluster, the icosahedral symmetry is broken with respect the unary compounds and presenting absence of ordered layers followed by effective coordination reduction. The ZrCu and ZrAl systems follow the Vegard law, while the CuAl and ZrCuAl systems present deviation from Vegard law, because electronic effects.

Key-words: Clusters. Nanoclusters. Nanoalloys. Basin-hopping Monte Carlo. Revised basin-hopping Monte Carlo. Embedded atom method.

Lista de figuras

Figura 1 – .Esquema da evolução das camadas de um icosaédro fechado. Na figura, m é o número total de átomos e $\aleph$ é o número de camadas. 29

Figura 2 – Representação esquemática de uma superfície de energia potencial (linha contínua preta) e sua forma modificada (linha tracejada preta) pelo algoritmo *basin-hopping* Monte Carlo revisado. A exploração da superfície de energia potencial é representada pela minimização local, operadores locais e não-locais sendo indicados pelas linhas vermelha, verde e azul, respectivamente 36

Figura 3 – Operadores locais e não-locais implementados no método *basin-hopping* Monte Carlo revisado. (a) Operador de deslocamento cartesiano (CDO). (b) Operador de deslocamento em relação ao centro geométrico (GCDO). (c) Operador *twist* (TO). (d) Operador angular (AO). (e) Operador angular de superfície (SAO). (f) Operador interior (IO). (g) Operador de troca geométrico. (h) Operador de troca. 39

Figura 4 – Energia de coesão (E_{Coh}) para as estruturas putativas de menor energia dos *nanoclusters* puros de 55 e 561 átomos de Al, Cu e Zr e suas respectivas fases de *bulk*. A linha preta, azul e vermelha representam, respectivamente, os materiais na fase *bulk* e *nanoclusters* de 55 e 561 átomos. 54

Figura 5 – Algumas estruturas maior e menor energia obtidas para Al_{55}, Cu_{55} e Zr_{55}, e suas respectivas variações de energia (ΔE) em relação a configuração de menor energia. 55

Figura 6 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para o *nanocluster* de Al_{55}. Em que $r = 0$ Å representa o centro de gravidade do nanocluster e ΔE é a variação de energia entre as estruturas de menor e maior energia. 56

Figura 7 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para o *nanocluster* de Cu_{55}. Em que $r = 0$ Å representa o centro de gravidade do *nanocluster* e ΔE é a variação de energia entre as estruturas de menor e maior energia. 57

Figura 8 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para o *nanocluster* de Zr_{55}. Em que $r = 0$ Å representa o centro de gravidade do *nanocluster* e ΔE é a variação de energia entre as estruturas de menor e maior energia. 58

Figura 9 – Algumas estruturas putativas de menor energia obtidas para Al_{561}, Cu_{561} e Zr_{561}, e suas respectivas variações de energia (ΔE) em relação à estrutura de menor energia. 62

Figura 10 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para o *nanocluster* de Al_{561}. Em que $r = 0$ Å representa o centro de gravidade do *nanocluster* e ΔE é a variação de energia entre as estruturas de menor e maior energia. 63

Figura 11 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para o *nanocluster* de Cu_{561}. Em que $r = 0$ Å representa o centro de gravidade do *nanocluster* e ΔE é a variação de energia entre as estruturas de menor e maior energia 64

Figura 12 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para o *nanocluster* de Zr_{561}. Em que $r = 0$ Å representa o centro de gravidade do *nanocluster* e ΔE é a variação de energia entre as estruturas de menor e maior energia. 65

Figura 13 – Gráfico da energia de excesso (E_{exc}) para os sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n} e Cu_nAl_{m-n} ($m = 55$ e $m = 561$). As curvas vermelhas representam as estruturas putativas de menor energia, as curvas pretas representam os ajustes de curva polinomial com relação às estruturas de menor energia e os símbolos em verde representam as estruturas de maior energia. 70

Figura 14 – Algumas estruturas putativas de menor energia obtidas para as nanoligas binárias dos sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n} e Cu_nAl_{m-n} ($m = 55$). 72

Figura 15 – Algumas estruturas putativas de menor energia obtidas para as nanoligas binárias dos sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n} e Cu_nAl_{m-n} ($m = 561$). 72

Figura 16 – Gráfico do parâmetro de ordem química (σ) para os sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n} e Cu_nAl_{m-n} ($m = 55$ e $m = 561$). As curvas vermelhas representam as estruturas putativas de menor energia, as curvas pretas representam os ajustes de curva polinomial com respeito às estruturas de menor energia e os símbolos em verde representam as estruturas de maior energia. 73

Figura 17 – Gráficos da função de distribuição radial central (RDF_c) das estruturas que minimizam a E_{exc} dos sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n} e Cu_nAl_{m-n} ($m = 55$ e $m = 561$) em unidades arbritárias. Em que $r = 0$ Å é o centro de gravidade do *nanocluster*. 75

Figura 18 – Gráfico do Número de coordenação efetiva (ECN) para os sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n} e Cu_nAl_{m-n} ($m = 55$ e $m = 561$). As curvas vermelhas representam as estruturas putativas de menor energia, os símbolos em verde representam as configurações de maior energia e as linhas tracejadas em azul correspondem às estruturas icosaédricas. 77

Figura 19 – Gráfico do comprimento médio de ligaçao (d_{av}) para os sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n} e Cu_nAl_{m-n} ($m = 55$ e $m = 561$). As curvas vermelhas representam as estruturas putativas de menor energia, as curvas pretas representam os ajustes de curva em relação a lei de misturas de Vergard com respeito às estruturas de menor energia e os símbolos em verde representam as estruturas de maior energia. 80

Figura 20 – Algumas estruturas putativas de menor energia obtidas para as nanoligas ternárias do sistema ZrCuAl de 55 átomos. 81

Figura 21 – Algumas estruturas putativas de menor energia obtidas para as nanoligas ternárias do sistema ZrCuAl de 561 átomos. 81

Figura 22 – Gráfico da energia de excesso (E_{exc}) para o sistema $Zr_nCu_nAl_{m-2n}$ ($m = 55$ e $m = 561$). As curvas vermelhas representam as estruturas putativas de menor energia, as curvas pretas representam os ajustes de curva polinomial de segundo grau com relação às estruturas de menor energia e os símbolos em verde representam as estruturas de maior energia. 82

Figura 23 – Gráfico do parâmetro de ordem química (σ) para o sistema $Zr_nCu_nAl_{m-2n}$ ($m = 55$ e $m = 561$). As curvas vermelhas representam as estruturas putativas de menor energia, as curvas pretas representam os ajustes de curva polinomial de segundo grau com relação às estruturas de menor energia e os símbolos em verde representam as estruturas de maior energia. 83

Figura 24 – Gráfico da função de distribuição radial central (RDF_c) para as estruturas do sistema $Zr_nCu_nAl_{m-2n}$ ($m = 55$ e $m = 561$) que minimizam E_{exc} em unidades arbitrárias. Em que $r = 0$ Å é o centro de gravidade do nanocluster. 84

Figura 25 – Gráfico do Número de coordenação efetiva (ECN) para o sistema $Zr_nCu_nAl_{m-2n}$ ($m = 55$ e $m = 561$). As curvas vermelhas representam as estruturas putativas de menor energia e os símbolos em verde representam as estruturas de maior energia. 85

Figura 26 – Gráfico do comprimento médio de ligaçao (d_{av}) para o sistema $Zr_nCu_nAl_{m-2n}$ ($m = 55$ e $m = 561$). As curvas vermelhas representam as estruturas putativas de menor energia, as curvas pretas representam os ajustes de curva em relação a regra das misturas e os símbolos em verde representam as estruturas de maior energia. 86

Figura 27 – Energia de coesão dos *nanoclusters* puros de Zr e Cu em relação ao aumento do tamanho do sistema e do respectivo material em sua fase *bulk*. Os triângulos azuis e verde são as energias de coesão para os *nanoclusters* de Cu e Zr, respectivamente, enquanto que as linhas tracejadas representam a energia de coesão dos materiais na fase *bulk*. As linhas pretas são os ajustes de curva empregados para estimar o número de átomos dos sistemas na fase *bulk*, em que estes ajustes foram baseados na equação $E_{coh}^{bulk}(m) = A0 + A1 \cdot ln(m) + A2 \cdot m^{-1} + A3 \cdot m^{-2}$, sendo E_{coh}^{bulk} a energia de coesão na fase *bulk*, m é o número de átomos e $A0$, $A1$, $A2$ e $A3$ são parâmetros ajustáveis. 88
Figura 28 – Estruturas putativas de menor energia obtidas para o sistema Cu_n em relação ao aumento do número de átomos do sistema. 89
Figura 29 – Estruturas putativas de menor energia obtidas para o sistema Zr_n em relação ao aumento do número de átomos do sistema. 90
Figura 30 – Função de distribuição radial central para as estruturas putativas de menor energia do sistema Cu_n em relação a evolução do tamanho do sistema. . . 92
Figura 31 – Função de distribuição radial central para as estruturas putativas de menor energia para o sistema Zr_n em relação a evolução do tamanho do sistema. . 93
Figura 32 – Camadas atômicas constituintes de uma estrutura icosaédrica para a composição Cu_{561}. (a) átomo central, (b) primeira camada composta de 12 átomos, (c) segunda camada composta por 42 átomos, (d) terceira camada composta por 92 átomos, (e) quarta camada com 162 átomos, (f) quinta camada com 252 átomos, (g) configuração de Cu_{561} completa com suas camadas anteriores. 94
Figura 33 – Função de distribuição radial central para as estruturas putativas de menor energia do sistema Zr_n em relação a evolução do tamanho do sistema. . . . 95
Figura 34 – Modelo para a fase *bulk* do Cu de estrutura cristalina CFC com a representação de sua célula unitária destacada pelo círculo vermelho. 96
Figura 35 – Gráficos do número de coordenação afetiva (ECN) e comprimento médio de ligação (d_{av}) obtidos para os sistemas Cu_n e Zr_n. Os triângulos azuis e verdes representam as estruturas putativas de menor energia para Cu e Zr, respectivamente, enquanto que as linhas tracejadas representam os respectivos materiais em sua fase *bulk*. 97
Figura 36 – Gráfico da energia de excesso (E_{exc}) para sistema ZrCu em relação ao aumento do número de átomos do sistema. A linha vermelha representa as estruturas putativas de menor energia e os pontilhados verdes representam as estruturas de maior energia. 99
Figura 37 – Estruturas putativas de menor energia do sistema ZrCu em relação ao aumento do número de átomos do sistema. 100

Figura 38 – Gráfico do parâmetro de ordem química (σ) do sistema ZrCu em relação ao aumento do número de átomos do sistema. A curva vermelha representa as estruturas putativas de menor energia e os pontilhados coloridos representam as estruturas de maior energia. 101
Figura 39 – Gráficos da função de distribuição radial central (RDF_c) em relação ao centro do *nanocluster* para o sistema ZrCu com respeito ao aumento do número de átomos do sistema. Em que $r = 0$ Å representa o centro de gravidade do *nanocluster*. 102
Figura 40 – Gráficos do número de coordenação efetiva (ECN) e comprimento médio de ligação (d_{av}) para o sistema ZrCu em relação ao aumento do número de átomos do sistema. A curva vermelha representa as estruturas putativas de menor energia e os símbolos na cor verde representam às estruturas de maior energia. 104
Figura 41 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para algumas estruturas putativas de menor energia para o sistema Zr_nCu_{55-n}. Em que $r = 0$ Å é o centro de gravidade do *nanocluster*. 118
Figura 42 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para algumas estruturas putativas de menor energia para o sistema Zr_nCu_{561-n}. Em que $r = 0$ Å é o centro de gravidade do *nanocluster*. 119
Figura 43 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para algumas estruturas putativas de menor energia para o sistema Zr_nAl_{55-n}. Em que $r = 0$ Å é o centro de gravidade do *nanocluster*. 120
Figura 44 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para algumas estruturas putativas de menor energia para o sistema Zr_nAl_{561-n}. Em que $r = 0$ Å é o centro de gravidade do *nanocluster*. 121
Figura 45 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para algumas estruturas putativas de menor energia para o sistema Cu_nAl_{55-n}. Em que $r = 0$ Å é o centro de gravidade do *nanocluster*. 122
Figura 46 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para algumas estruturas putativas de menor energia para o sistema Cu_nAl_{561-n}. Em que $r = 0$ Å é o centro de gravidade do *nanocluster*. 123

Lista de abreviaturas e siglas

RBHMC	*Revised basin-hopping* Monte Carlo
SEP	Superfície de Energia Potencial
ECN	Effective coordination number
RDF	Função de distribuição radial
AO	*Angular operator*
CDO	*Cartesian displacement operator*
DFT	*Density functional theory*
EO	*Exchange operator*
GCDO	*Geometric center displacement operator*
GEO	*Geometric exchange operator*
GOTNano	*Global optimization and thermodynamics of nanoclusters*
IO	*Interior operator*
NP	Nanopartícula
SAO	Surface angular operator
TO	*Twist operator*
EAM	*Embedded atom method*
LAMMPS	*Large-scale atomic/molecular massively parallel simulator*
MT	Metais de transição

Lista de símbolos

E_{exc}	Energia de excesso
d_{av}	Comprimento médio de ligação
Å	Angstron
T_F	Temperatura de fusão
Al	Alumínio
Cu	Cobre
Zr	Zircônio
ΔE	Variação de energia
eV	elétron Volt
R_P	Raio do *cluster*
R_A	Raio atômico
k_B	Constante de Boltzmann
E_{tot}	Energia total
R	Coordenadas atômicas
σ	Parâmetro de ordem química

Sumário

1 INTRODUÇÃO . . . 25
1.1 Motivação e justificativa . . . 25
1.2 Revisão da literatura . . . 27
1.3 Objetivos . . . 32

2 METODOLOGIA . . . 35
2.1 Introdução . . . 35
2.2 Método *basin-hopping* Monte Carlo revisado . . . 35
2.2.1 Inicialização aleatória . . . 37
2.2.2 Operadores locais e não-locais . . . 38
2.2.3 Emprego dos operadores e seleção de parâmetros . . . 41
2.3 Interações atômicas . . . 44
2.3.1 Potencial de Gupta . . . 45
2.3.2 O método do átomo imerso . . . 46
2.4 Análise de resultados . . . 48
2.4.1 Energia de coesão . . . 48
2.4.2 Energia de excesso . . . 49
2.4.3 Parâmetro de ordem química . . . 49
2.4.4 Número de coordenação efetiva e comprimento médio de ligação . . . 50
2.4.5 Função de distribuição radial central . . . 51

3 RESULTADOS: NANOCLUSTERS PUROS . . . 53
3.1 *Nanoclusters* puros . . . 53
3.1.1 Parâmetros energéticos . . . 53
3.1.2 Parâmetros estruturais dos *nanoclusters* puros de 55 átomos . . . 54
3.1.3 Parâmetros estruturais dos *nanoclusters* puros de 561 átomos . . . 61

4 RESULTADOS: NANOLIGAS BINÁRIAS E TERNÁRIAS . . . 69
4.1 Nanoligas binárias . . . 69
4.1.1 Parâmetros energéticos . . . 69
4.1.2 Parâmetros estruturais . . . 71
4.2 Nanoligas ternárias . . . 81
4.2.1 Parâmetros energéticos . . . 81

4.2.2 Parâmetros estruturais 83
4.3 Evolução dos *nanoclusters* em relação ao tamanho do sistema . . . 87
4.3.1 Parâmetros energéticos para os *nanoclusters* puros 87
4.3.2 Parâmetros estruturais dos *nanoclusters* puros 88
4.3.3 Parâmetros energéticos para as nanoligas binárias 98
4.3.4 Parâmetros estruturais das nanoligas binárias 98

5 CONCLUSÃO 105

REFERÊNCIAS 107

APÊNDICES 115

APÊNDICE A – FUNÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO RADIAL CENTRAL PARA AS NANOLIGAS BINÁRIAS. 117

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação e justificativa

Nanomateriais possuem uma ampla gama de aplicações abrangendo as indústrias farmacêutica, médica, eletrônica, cosmética dentre outras, o que vem motivando o crescente estudo referente à esta classe de materiais ao longo dos anos. A exemplo disto, pode-se citar o estudo de nanotubos, nanofios e nanopartículas que foram precursores para diversas aplicações tecnológicas e gerador de grande impacto na medicina (1), área em que os nanomateriais apresentam notável relevância no auxílio da detecção e terapêutica do câncer (2). Pode-se tomar como exemplo as nanopartículas de ouro e de albumina, em que a primeira quando associada a anticorpos podem valer-se para a detecção de células cancerosas (3), enquanto que a segunda, que é altamente solúvel em água, tem seu transporte intraorgânico facilitado devido ao uso da nanopartícula (4), justificando seu emprego como invólucro para a droga utilizada em tratamento quimioterápico.

Clusters, *nanoclusters* e nanopartículas (NPs) podem ser definidos como um agregado atômico composto por uma ou mais espécies químicas, estabelecendo por meio de ligações químicas configurações nanométricas. Neste estudo, fundamentando-se no diâmetro das estruturas, será empregada a seguinte denotação: *cluster* para partículas de 0 a 1 nm, *nanocluster* para partículas de 1 a 10 nm e nanopartícula para estruturas com 10 a 100 nm de diâmetro. Estes nanomateriais, especialmente os constituídos por metais, têm originado um amplo campo de pesquisa abrangendo diversas áreas como, por exemplo, física, química, biologia e engenharia, principalmente pelo fato de apresentarem diferentes propriedades quando comparados aos materiais em sua fase *bulk*.

Estes nanomateriais apresentam características intrínsecas, as quais não são integralmente compreendidas, todavia sabe-se que elas possuem forte dependência em relação a seus tamanhos, forma (geometria), composições e distribuição das espécies químicas, devido essencialmente a efeitos de confinamento quântico (5, 6). Estudos comprovaram que o formato

das NPs de Pt apresentam papel importante em sua atividade catalítica, com significativa variação da energia de ativação entre NPs tetraédricas, esféricas e cúbicas (7). Em um estudo referente as propriedades plasmônicas de partículas de Ag, sendo seu tamanho variado entre 2 e 20 nm, tem-se reportado um desvio de comportamento clássico para quântico à medida que se reduz o tamanho das partículas, mais especificamente abaixo de 10 nm (8). Propriedades como temperatura, calor latente de fusão (9, 10), calor de adsorção (11) e magnetização (12) também apresentam dependência com o tamanho e formato das partículas.

Além disso, observa-se que partículas pequenas, cujo tamanho é geralmente inferior a 10 nm, apresentam uma brusca variação em suas propriedades quando se tem uma discreta variação no tamanho. Todavia, tais propriedades variam de maneira mais uniforme à medida que se toma partículas de tamanhos maiores, casualmente confluindo para propriedades de *bulk*. Com isso, a ideia de manipulação das propriedades magnéticas (13), termodinâmicas (14), catalíticas (15), ópticas e eletrônicas (16), por meio da modificação do tamanho ou formato das nanopartículas têm ampliado o interesse de seu estudo em diversas áreas. Assim, é notável a importância de um estudo envolvendo nanomateriais em relação a evolução do tamanho da partícula.

Devido à elevada resistência em relação ao peso, ductilidade a temperatura ambiente e ótima maleabilidade, ligas de Al-Cu são amplamente utilizadas na indústria automobilística, aeronáutica e espacial (17,18). Entretanto, a aplicação destas ligas é limitada para temperaturas elevadas (por volta de 423 K), uma vez que a elevadas temperaturas verifica-se rápida diminuição de suas propriedades mecânicas (19). Durante a década passada, ligas baseadas em Zr foram alvo de vários estudos devido suas ótimas propriedades, incluindo alta temperatura de fusão e alta resistência em relação ao baixo peso do material (20,21). As ligas de Zr-Al recebem grande atenção em virtude de sua aplicabilidade, exibindo boas propriedades mecânicas, alta resistência à fratura e corrosão à elevadas temperaturas (22, 23), sendo potencialmente aplicadas em turbinas de aviões e reatores termonuclear.

As ligas de Zr-Cu são utilizadas em diversas aplicações em que uma boa combinação de propriedades mecânicas, alta condutividade elétrica e boa resistência à fratura são requisitos. Desta forma, esta liga é um atrativo candidato para aplicação em cabos condutores para trens (24), eletrodos para bicos de solda (25) e conversores de calor (26), onde a ótima resistência, quando comparado ao Cu puro, é atribuída a uma distribuição uniforme de Cu_xZr, enquanto que a alta condutividade é devido à baixa solubilidade de Zr em Cu a temperatura ambiente (27).

Além destas aplicações, as ligas metálicas baseadas em Zr-Cu são amplamente empregadas e estudadas utilizadas no contexto de vidros intermetálicos, os quais são caracterizados por apresentarem ordenamento de curto alcance em sua estrutura. Os vidros metálicos com maiores aplicações na indústria são os constituídos pelas ligas de Zr e Cu com adições Al e terras raras (28). Estes materiais vêm sendo empregados em diversas áreas e até mesmo

em substituição as ligas metálicas cristalinas, devido a esses materiais deterem propriedades superiores em relação aos seus análogos cristalinos como, por exemplo, ótimas propriedades mecânicas, alta resistência à fratura, alta dureza e alta resistência a corrosão. Em virtude destas características estes materiais vêm sendo empregados nas mais diversas indústrias como, por exemplo, invólucro para telefones celulares, conectores para cabos de fibra óptica, próteses ortopédicas, equipamentos cirúrgicos, revestimentos de equipamentos esportivos, molduras para raquetes de tênis e etc (29).

Assim, em virtude da importância, aplicabilidade e características destes materiais baseados no sistema ZrCuAl é notável a impotância de investigar este sistema a nível nanométrico. Logo, os sistemas ZrCu, ZrAl, CuAl e ZrCuAl, sendo este mais complexo que os três primeiros, são ótimos modelos para o estudar os efeitos de desordem na estrutura atômica de nanoclusters binários e ternários.

1.2 Revisão da literatura

Resfriando-se lentamente uma liga metálica, a partir de seu estado líquido, tem-se a obtenção de um material metálico sólido de estrutura cristalina, termodinamicamente estável e muito próximo dos mais baixos níveis energéticos possíveis. Entretanto, aplicando-se uma elevada taxa de resfriamento à liga metálica, verifica-se a impossibilidade de nucleação do líquido que, com a redução contínua da temperatura, pode inibir totalmente a cristalização e, assim, o líquido transforma-se em um sólido amorfo ou vítreo. Foi a partir de 1960, no artigo publicado por Pol Duwez e seus colaboradores do Instituto de Tecnologia da Califórnia, que tem-se reportado a produção do primeiro metal amorfo por solidificação ulta-rápida (30).

No enfoque estrutural a tendência de formação de vidro é relacionada com grande compactação atômica no estado líquido, sendo isto possível de ser atingido por meio da combinação de átomos com diferença mínima de 10% no raio atômico e mais de três elementos compondo a liga (31). A formação de *clusters* na fase líquida, apresentando ordenamento de curto alcance, diferindo das fases cristalinas, impõe dificuldade para o rearranjo atômico dificultando a cristalização (32). Devido a forte interação atômica, nota-se que o ordenamento local é mantido em boa fração do material, mesmo estando além da temperatura de fusão. Essa alta afinidade requer que o regime de difusão, para formação dos cristais, envolva os *clusters* e não apenas o deslocamento de átomos simples, dificultando a difusão (33). A existência dos *clusters* pode ser verificada experimentalmente na estrutura dos vidros metálicos (34) sendo também prevista em simulações de dinâmica molecular (35).

Ainda com relação a estrutura destas ligas metálicas vítreas, tem-se reportado na literatura que seu ordenamento de curto alcance ocorre, primeiramente, com a formação de pequenos *clusters*, contendo geralmente 13 átomos, e apresentando simetria aproximadamente

icosaédrica, sendo comumente chamados de icosaedros distorcidos (36) (37). Além disso, verifica-se que estes *clusters* de 13 átomos tendem a se agregar, interpenetrando-se uns aos outros, formando *clusters* de 20 a 30 átomos aproximadamente, recebendo o nome de *superclusters* (38) (39). Assim, a estruturas destes metais vítreos são caracterizadas por apresentarem ordenamento de curto alcance formado por pequenos icosaedros distorcidos e os *superclusters*, sendo este ordenamento muito bem caracterizado via cálculos de dinâmica molecular (40).

Tem-se reportado na literatura que alguns metais de transição tendem a formar estruturas compactas como cuboctaedros e icosaedros de Mackay (41), embora sabe-se que *nanoclusters* de Pt_{55} tenham outras estruturas mais estáveis que a do tipo icosaédrica (42). O cuboctaedro é definido como um poliédro possuindo 6 faces quadradas, 12 triangulares, 30 arestas e 12 vértices. Além disso, em uma estrutura do tipo cuboctaédrica, todos os átomos vizinhos possuem a mesma distância. Já para o icosaedro, tem-se que a distância entre os átomos vizinhos da superfície do *cluster* é 1,05% maior em relação aos átomos vizinhos no interior da estrutura (41).

Em relação a superfície de um icosaedro de Mackay, tem-se que este é composto por 20 tetraedros levemente distorcidos, com 4 faces triangulares cada um. Estes tetraédros são unidos formando um icosaedro com 20 superfícies (111). O menor *cluster* icosaédrico (ordem 1) é formado por 13 átomos, sendo um átomo no centro do *cluster* (camada zero) e 12 átomos compondo seus vértices (primeira camada), entretanto, o icosaedro de 13 átomos é o único que foge da definição, pois devido ao pequeno número de átomos não apresenta 20 faces. Aumentando-se o número de átomos do sistema, o próximo *cluster* icosaédrico (ordem 2) apresenta 55 átomos, que é obtido pela adição de uma nova camada de 42 átomos (segunda camada) ao cluster definido anteriormente. Sendo que estes 42 átomos estão distribuídos em duas subcamdas, em que a primeira, composta por 30 átomos, forma a superfície do icosaedro e a segunda, composta pelos 12 átomos restantes, formam os vértices do icosaedro (41).

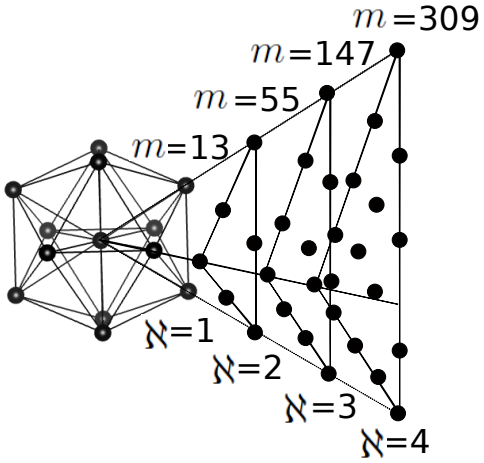
Clusters icosaédricos podem ser construídos apenas por um número específico de átomos, conhecidos na literatura por números mágicos. No modelo matemático de estruturas de camadas fechadas proposto por Mackay (41), estruturas icosaédricas são construídas pela adição de camadas icosaédricas em torno de um átomo central. Em que cada camada mantém a simetria icosaédrica na mesma orientação de seus vértices. O modelo propõe que átomos adicionais devem ser inseridos nas arestas e nas faces de cada nova camada do icosaedro a medida que há o aumento do número de átomos e, assim, crescimento da estrutura. Neste modelo, o número de átomos m em uma estrutura de Mackay com $\aleph$ camadas pode ser obtido pela seguinte equação

$$m = \frac{1}{3}\left(10\aleph^3 + 15\aleph^2 + 11\aleph + 3\right), \tag{1.1}$$

na Equação (1.1), $m = \{13, 55, 147, \cdots\}$ é o número de átomos necessários para formar uma estrutura de camada fechada contendo os respectivos números de camadas $\aleph = \{1, 2, 3, \cdots\}$.

Em que os valores de m para um respectivo $\aleph$ são chamados números mágicos. Na Figura 1 tem-se a representação do crescimento de um *cluster* icosaédrico.

Figura 1 – .Esquema da evolução das camadas de um icosaédro fechado. Na figura, m é o número total de átomos e $\aleph$ é o número de camadas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A ocorrência de clusters mágicos pode ser atribuída ao preenchimento de camadas geométricas ou poliédricas. Em que o preenchimento é realizado pelos átomos e, assim, não se tratando de uma propriedade eletrônica mas sim geométrica. A estabilização é relacionada com a redução da energia superficial e aumento da coordenação quando se tem o preenchimento de camadas geométricas com a formação de um poliedro perfeito. É comum encontrar estruturas icosaédricas para *clusters* pequenos de aproximadamente 100 átomos ou menos, fato relacionado com o aumento do número de ligações e a minimização da energia superficial devido às estruturas quase esféricas envoltas por superfícies (111) (43).

O tamanho e a forma de *clusters* e *nanoclusters* são regidos por dois fatores: a energia superfial e a estrutura de camada fechada (44). Em materiais nanométricos a maioria dos átomos estão localizados na superfície, que é energeticamente menos estável, o que implica na tendência de *nanoclusters* minimizarem sua área superficial. A esfera é o sólido geométrico que possui menor área superficial, assim, *nanoclusters* tendem a ser esféricos se sua energia de superfície é isotrópica, entretanto, a energia superficial de materiais cristalinos é anisotrópica, logo, a energia superficial é alterada dependendo da orientação da superfície e, assim, os *nanoclusters* podem assumir formas poligonais. De fato, *nanoclusters* tendem a assumir forma icosaédrica, pois é o sólido geométrico cuja forma mais se aproxima de uma esfera. A dificuldade de encontrar estruturas icosaédricas para nanopartículas é devido à presença de efeitos de tensão induzidos em regiões centrais das partículas, em que as distâncias de ligação são aproximadamente 5% menores do que para os átomos na região superficial. Esta tensão é uma propriedade volumétrica que aumenta proporcionalmente com o número de átomos na região central da partícula (45).

Chaves (2015), via cálculos de DFT, mostrou que o Cu_{13} apresenta estrutura pouco

simétrica como configuração de menor energia, em que a obtenção desta estrutura é justificada pela forte presença e predominância de efeitos eletrônicos na estabilização deste sistema constituído por 13 átomos. Entretanto, Grigoryan (2006), em um estudo realizado por meio de potenciais empíricos mostrou que o Cu_{13} apresenta estrutura icosaédrica, ou seja, neste estudo nota-se a presença de mecanismos geométricos na estabilização estrutural em virtude dos potenciais empíricos não apresentarem de forma explicita a dependência dos elétrons. Portanto, existe uma competição entre mecanismos eletrônicos e geométricos de estabilização com forte dependência em relação ao tamanho do *cluster* e do elemento químico, ou seja, a interação entre os átomos constituintes. Por exemplo, aglomerados de gases nobres ligados por fracas ligações de van der Waals estabilizam-se, principalmente, por meio da minimização da energia superficial.

Estudos recentes envolvendo metais de transição (MT) realizados por cálculos de DFT mostraram que as composições puras de Fe_{55}, Co_{55}, Ni_{55} e Cu_{55} apresentam estruturas do tipo icosaédricas para as configurações de menor energia. Enquanto que Zn_{55} e Pt_{55} apresentaram quebra da simetria icosaédrica evidenciando baixa compactação estrutural. Neste estudo, Sobrinho (2015) atribui a quebra de simetria devido a redução do número de átomos na região interna do *nanocluster*, verificando a migração de átomos internos para a superfície resultando em uma estrutura de baixa simetria e valor reduzido do número de coordenação quando comparado com as estruturas icosaédricas. Além disso, foi verificado diminuição dos raios atômicos quando comparado aos respectivos materiais na fase *bulk*, fato atribuído a diminuição do comprimento de ligação entre os átomos internos.

Sobrinho (2015) em estudo de *nanoclusters* binários de Pt baseado em metais de transição (MT) ($Pt_{55}TM_{55-n}$, MT = Fe, Co, Ni, Cu e Zr) feito via cálculos de DFT, mostrou que as estruturas de mais baixa energia dos sistemas PtFe, PtCo, PtNi e PtCu apresentam estruturas compactas do tipo icosaédrica. Todavia, no referido estudo, o sistema PtZn apresentou quebra da simetria icosaédrica apresentando pouca compactação estrutural, que é justificado pela migração de átomos da região interna do *nanocluster* para a superfície. Além disso, para todos os sistemas foi verificado a formação de segregação atômica no interior dos *nanoclusters* e ditribuição na superfície, caracterizado por estruturas do tipo caroço-casca (do inglês, *core-shell*), com os átomos de Pt tendendo a se localizarem na superfície e os MT migrarem para o interior do nanocluster. Sobrinho (2015) justifica este comportamento em decorrência de que átomos com menor raio atômico tendem a ocupar regiões internas do *nanocluster*, enquanto que átomos com maior raio migram para a superfície.

Ferrando (2015) em estudo sobre nanoligas bimetálicas realizado via cálculos semiempíricos comparados com DFT, mostrou que os sistemas AgCu, AgCo, AgNi, AuCo, AuPt e IrPt, para até 50 átomos, apresentam baixa missibilidade entre as espécies químicas cujas estruturas de mais baixa energia tendem a apresentar segregação atômica, formando configurações do tipo caroço-casca, *multishell*, *ball-and-cup*, *Janus* e *quasi-Janus*. A justificativa para formação de

segregados atômicos é baseada em efeitos de tamanho do átomo, em que os átomos de menor raio atômico tendem a migrar para o interior do *cluster* aliviando a tensão interna por meio da contração das ligações na superfície do *cluster*. Além disso, outra justificativa apresentada é baseada na energia de coesão, em que elementos com menor energia de coesão tendem a migrar para a superfície do *cluster*.

Bochicchio (2013) em estudo de nanoligas binárias dos sistemas AgCu, AgCo, AgNi, AuCo, AuPt e IrPt, contendo entre algumas centenas e alguns mil átomos, mostrou que a segregação atômica para estes sistemas tendem a continuar mesmo com o aumento do tamanho do sistema. Neste estudo, baseando-se no modelo de camadas fechadas de Mackay, foi apresentado que a quebra de simetria depende do tamanho do sistema. A justificativa é dada assumindo que à medida que ocorre o aumento do número de átomos surge uma pressão positiva nos átomos da superfície, principalmente nos átomos localizados no meio das faces, ao mesmo tempo que surge uma pressão negativa nos átomos internos ao *cluster*. Assim, se um átomo sente uma pressão negativa, significa que uma tensão está sendo aplicada a ele, ou seja, seria satisfatório que o tamanho desse átomo fosse maior do que realmente é. Desta forma, um alívio de tensão seria alcançado substituindo este átomo por um maior. Por outro lado, se um átomo sente uma pressão positiva, então a tensão é compressiva e a substituição por um átomo menor seria benéfico.

Em estudo de nanoligas metálicas de Pt baseada em MT (Pt_nMT_{55-n}, MT = Co, Rh, Au) via cálculos de DTF, Piotrowski (2012) mostrou que Co_{55} e Rh_{55} apresentam configurações do tipo icosaédrica para a estrutura de mais baixa energia, enquanto que Pt_{55} e Au_{55} apresentam quebra da simetria icosaédrica devido ao decréscimo de átomos no interior do *cluster*. Neste mesmo estudo, foi mostrado que as estruturas de menor energia obtidas para as nanoligas dos sistemas PtCo e PtRh são energeticamente estáveis, verificando que as composições de maior estabilidade possuem estrutura do tipo caroço-casca. Entretanto, para o sistema PtAu apenas a composição $Pt_{13}Au_{42}$ mostrou-se ser energeticamente estável.

Aprà (2004) em estudo sobre *cluster* de Pt_{55}, mostrou a tendência deste em direção à amorfização estrutural, ou seja, baixa simetria estrutural. Neste estudo foi proposto um mecanismo de amorfização de *clusters* icosaédricos envolvendo a formação de uma estrutura chamada *rosettelike*. Esta estrutura é baseada na retirada de um átomo situado no vértice do icosaedro e inserindo-o entre os cinco átomos que o circundavam, formando um anel de seis átomos em torno de sua posição original agora desocupada. Este mecanismo também constitui a base para a formação de clusters amorfos de Au. Os átomos superficiais da estrutura *rosette* apresentam energia mais alta quando comparados com a estrutura icosaédrica, todavia o oposto é observado para os átomos internos.

Este comportamento é devido a conexão entre ordem de ligação - comprimento de ligação em sistemas metálicos e a geometria da estrutura icosaédrica. Átomos de maior coordenação preferem ter maiores distâncias de primeiros vizinhos do que os átomos de menor

coordenação. Portanto, átomos internos preferem ter os átomos vizinhos a uma distância ideal, semelhante ao que se observa na fase *bulk*, enquanto que os átomos da superfície preferem ter contração nas ligações. Entretanto, na estrutura icosaédrica observa-se o contrário. Na estrutura *rosette* ocorre um rearranjo superficial gerando menos ligações, porém na média estas são mais curtas quando comparada à estrutura icosaédrica. Além disso, observa-se expansão no interior do cluster causando menor compressão atômica, resultando que os átomos internos têm sua energia reduzida à custa dos átomos da superfície. O estudo mostra que o ganho com esta estrutura pode ou não compensar, sendo favorável para o caso do Au.

1.3 Objetivos

Dentre os maiores problemas existentes em ciência dos materiais está a determinação da estrutura dos materiais (arranjo espacial dos átomos), visto a importância da estrutura na determinação das propriedades dos materiais. Assim, o objetivo deste trabalho é realizar um estudo a nível nanométrico dos sistemas formados pelos elementos Al, Cu e Zr, os quais são frequentemente empregados no estudo de vidros intermetálicos. Desta forma este trabalho consiste em investigar as estruturas e a formação de misturas entre as espécies químicas das nanoligas, bem como sua estabilidade relativa, para os sistemas ZrCu, ZrAl, CuAl e ZrCuAl. Primeiramente, é feito um estudo das composições puras, seguido da investigação dos sistemas binários e ternário. Para enfrentar este desafio, o problema será atacado utilizando-se o algoritmo de otimização global de *clusters* e nanopartículas *basin-hopping* Monte Carlo revisado (do inglês *revised basin-hopping Monte Carlo* - RBHMC). Desta forma, possuindo o objetivo geral do trabalho e munido de uma ferramenta computacional o trabalho é dividido em dois objetivos específicos:

1 Analisar, do ponto de vista energético e estrutural, as estruturas dos sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n}, Cu_nAl_{m-n} e $Zr_nCu_nAl_{m-2n}$ para $m = 55$ e 561 átomos, em que o incremento n é tomado de 1 em 1 para o sistema de 55 átomos e de 20 em 20 para o sistema de 561 átomos. Esta etapa do trabalho consiste em simular os sistemas ZrCu, ZrAl, CuAl e ZrCuAl variando-se a composição e fixando o tamanho dos sistemas para dois casos extremos: modelos de 55 e 561 átomos, uma vez que em *nanoclusters* pequenos a desordem pode apresentar um papel crucial na estrutura e, por outro lado, estruturas com regiões internas ordenadas podem ser dominantes em *nanoclusters* maiores.

2 Analisar, do ponto de vista energético e estrutural, as estruturas do sistema ZrCu em relação a evolução do tamanho do sistema. Esta etapa consiste em simular esse sistema na composição fixa de 50% de Zr - 50% de Cu variando-se o tamanho do sistema de 13 até 12431 átomos. Em que o tamanho pode desempenhar importante papel na mistura atômica e estrutura do sistema. O número de átomos é escolhido segundo o modelo de

camadas fechadas de Mackay que é definido pela Equação (1.1).

Capítulo 2

Metodologia

2.1 Introdução

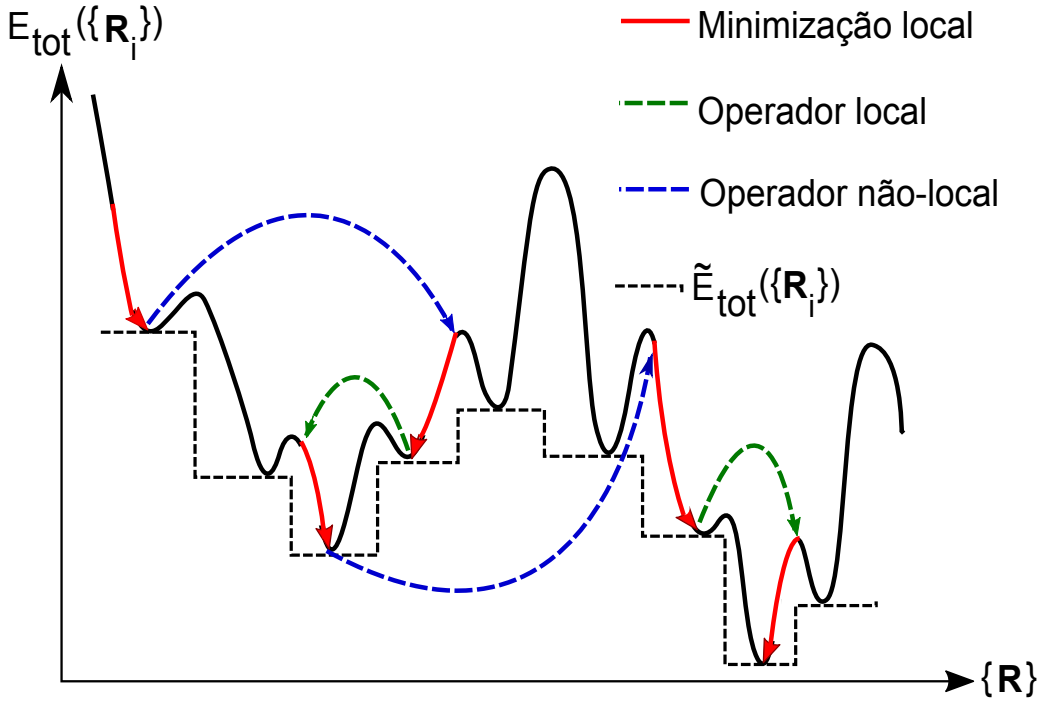
Para obter as estruturas de menor energia dos sistemas escolhidos foi utilizado o método de otimização global de *clusters* e nanopartículas RBHMC, implementado no pacote GOTNano (*Global Optimization and Thermodynamics of Nanoclusters*), o qual foi submetido a diversos testes para um vasto conjunto de partículas de diversas espécies químicas e tamanhos (46, 47). O método pertence à classe de técnicas de transformação da superfície de energia potencial (SEP) com o objetivo de simplificar a busca pelo mínimo global. Para a descrição da SEP foi empregado o potencial semiempírico do método do átomo imerso (do inglês *embedded atom method* - EAM) que descreve a interação atômica dos sistemas considerando os átomos como partículas clássicas. A adoção deste método decorre da excelente relação entre precisão e custo computacional para tratar sistemas contendo até milhares de átomos, enquanto que, cálculos de primeiros princípios são computacionalmente inviáveis para os objetivos almejados neste trabalho, uma vez que o custo computacional apresenta crescimento exponencial de acordo com o aumento do número de átomos do sistema.

2.2 Método *basin-hopping* Monte Carlo revisado

O método RBHMC baseia-se na busca por pontos estacionários correspondentes aos mínimos locais e global de uma SEP, a qual se trata de um objeto multidimensional resultado das interações atômicas de um sistema e que apresenta aumento em sua complexidade conforme há o aumento no número de átomos (48). Por meio da SEP é possível determinar um grande número de propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas referentes ao sistema de interesse. Métodos que buscam o estudo de tais propriedades visam realizar uma análise dos pontos estacionários da SEP, em que os de maior interesse correspondem aos pontos de mínimos locais (48), nos quais as forças atuantes sobre os átomos do sistema se anulam. Uma das

dificuldades envolvidas no estudo de uma SEP é o crescimento exponencial do seu número de pontos estacionários conforme há o aumento do número de átomos do sistema (48). Na Figura 2 tem-se a representação de uma SEP hipotética e a atuação do método RBHMC.

Figura 2 – Representação esquemática de uma superfície de energia potencial (linha contínua preta) e sua forma modificada (linha tracejada preta) pelo algoritmo *basin-hopping* Monte Carlo revisado. A exploração da superfície de energia potencial é representada pela minimização local, operadores locais e não-locais sendo indicados pelas linhas vermelha, verde e azul, respectivamente



Fonte: Figura adaptada de De Souza et al (78).

Durante a busca sobre a SEP, esta sofre transformações realizadas pelo método RBHMC com a finalidade de simplificar sua exploração global. Dentre as transformações, inclui-se suavização e redução do número de mínimos locais e estados de transição, entretanto, não alterando a posição dos pontos de mínimos locais e global da SEP explorada. A transformação é feita pelo mapeamento de cada ponto sobre um mínimo local, realizado por métodos de minimização local implementados no RBHMC, os quais guiam o sistema para o ponto de mínimo local mais próximo por meio do valor da função e suas derivadas. Assim, sendo a SEP representada por $E_{tot}(\mathbf{R}_i)$, tem-se que sua referida transformação pode ser definida como $\widetilde{E}_{tot}(\mathbf{R}_i) = min(E_{tot}(\mathbf{R}_i))$ onde min indica que a SEP original, $E_{tot}(\mathbf{R}_i)$, está sendo minimizada localmente originando a nova SEP, $\widetilde{E}_{tot}(\mathbf{R}_i)$.

A exploração da SEP é feita por meio de uma amostragem de Monte Carlo, ou seja, é gerada uma configuração inicial aleatória, $\mathbf{R}_i^{atual}$, cujas coordenadas são minimizadas localmente correspondendo a um ponto aleatório de mínimo local da SEP. A cada passo do RBHMC, a configuração $\mathbf{R}_i^{atual}$ é perturbada por operadores implementados gerando uma nova configuração, $\mathbf{R}_i^{nova}$, a qual é minimizada localmente. Esta configuração, $\mathbf{R}_i^{nova}$, é aceita

ou rejeitada segundo o algoritmo de Metrópolis, ou seja, considerando $E = E\left(\mathbf{R}_i^{atual}\right)$ e $E^{'} = E\left(\mathbf{R}_i^{nova}\right)$ como as energias da atual e nova configurações, respectivamente, então a configuração $\mathbf{R}_i^{nova}$ é aceita pelo algorítimo de Metrópolis se $E^{'} \leq E$. Caso $E^{'} > E$, a nova configuração é aceita com probabilidade $exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)$, em que $\Delta E = E^{'} - E$, k_b é a constante de Boltzmann e T é a temperatura da amostragem de Monte Carlo. Esta etapa da aplicação do algorítmo de Metrópolis consiste em gerar um número aleatório entre 0 e 1, se este número for menor que a probabilidade citada anteriormente, a configuração nova, $\mathbf{R}_i^{nova}$ é aceita e passa a ser a configuração atual, caso contrário, $\mathbf{R}_i^{nova}$ é rejeitada e a exploração continua a partir de $\mathbf{R}_i^{atual}$.

A temperatura utilizada no critério de Metrópolis é um parâmetro de caráter artificial, cujo objetivo é controlar a busca pelo método de Monte Carlo. É a temperatura que possibilita a transposição de barreiras de energia que separam a SEP em diferentes regiões. Uma vez que estas barreiras de energia dependem do sistema em estudo, a escolha de uma ótima temperatura dependerá do sistema e também da SEP.

O RBHMC utiliza estratégias que buscam aprimorar a exploração global da SEP. Tais estratégias consistem em:

- procedimento de inicialização aleatória das partículas;
- emprego de um grande conjunto de operadores, os quais podem ser definidos como ferramentas que atuam no mapeamento da SEP, a fim de realizar deslocamentos atômicos e/ou para gerar novas configurações;
- estratégias para aplicar os operadores de modo eficiente e, assim, ter melhor proveito das características de cada operador;
- uso de um operador de filtro estrutural, quel identifica e remove soluções improváveis.

2.2.1 Inicialização aleatória

A configuração aleatória inicial é realizada distribuindo-se N pontos aleatoriamente em uma caixa esférica ou cúbica de volumes iguais. Configurações iniciais com átomos sobrepostos ou desconectados da partícula, as quais são fisicamente impossíveis, são evitadas aplicando a condição de que a distância de um átomo i qualquer ao seu vizinho mais próximo j, $R_{ij} = |\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|$, satisfaça a relação $(1-\gamma)\, R_c^{\alpha\beta} < R_{ij} < (1+\gamma)\, R_c^{\alpha\beta}$, em que $\mathbf{R}_i$ e $\mathbf{R}_j$ representam, respectivamente, a posição dos átomos i e j, R_{ij} a distância entre eles, γ é um parâmetro ajustável, α e β correspondem, respectivamente, as espécies químicas dos átomos i e j e $R_c^{\alpha\beta} = R_c^{\alpha} + R_c^{\beta}$, onde R_c^{α} é o raio covalente da espécie química α, R_c^{β} é o raio covalente da espécie química β e $R_c^{\alpha\beta}$ é a soma dos raios atômicos das espécies α e β.

2.2.2 Operadores locais e não-locais

A implementação do RBHMC possui um grande conjunto de operadores, os quais podem ser divididos em dois blocos, operadores locais e não-locais, cuja tarefa é gerar novas configurações, por meio de deslocamentos atômicos, afim de aumentar a mobilidade na busca sobre a SEP. Os operadores não-locais são responsáveis por gerar novas e diferentes configurações em relação às que lhe são fornecidas, sendo assim, eles atuam dirigindo a busca para diferentes regiões da SEP em poucos passos.

Os operadores locais atuam gerando novas configurações deslocando os átomos ao redor de suas posições originais e, assim, realizar modestas alterações estruturais em comparação com as configurações que lhe são fornecidas, além de explorar exaustivamente cada região da SEP. Na Figura 3 tem-se o esquema de funcionamento dos operadores locais e não-locais que serão discutidos a seguir.

Além dos operadores locais e não-locais, tem-se presente um terceiro bloco de operadores, chamados de auxiliares. Estes operadores atuam em conjunto com os operadores locais e não locais, porém não são capazes de gerar novas estruturas, mas sim utilizar as estruturas geradas pelos outros operadores buscando aumentar as chances de sucesso de localizar o mínimo global.

Operadores locais

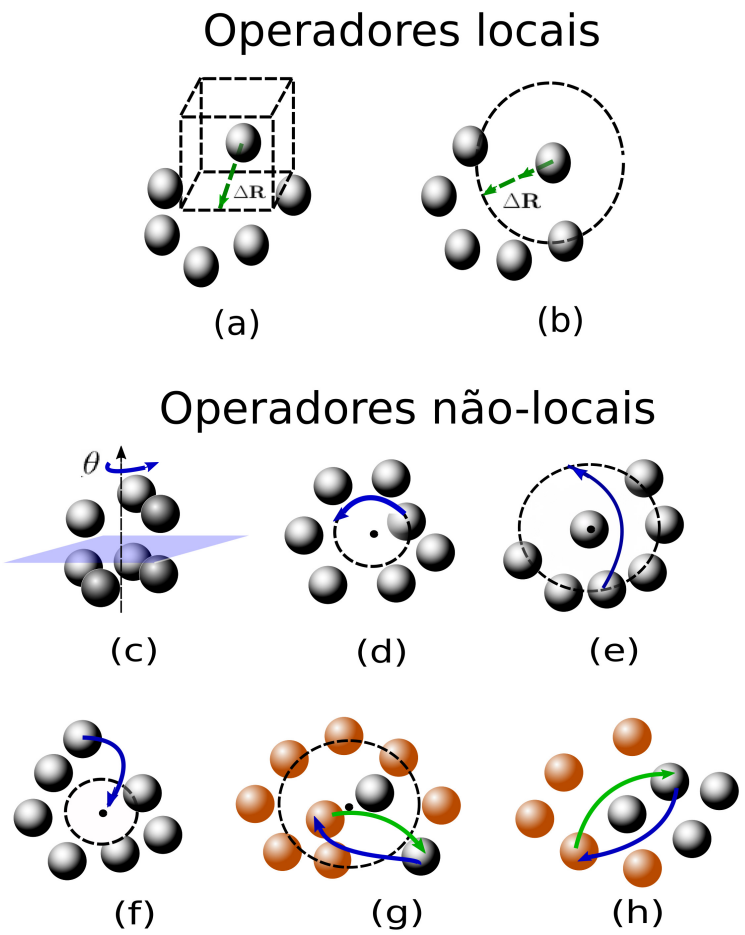
Neste grupo são encontrados dois operadores, operador de deslocamento cartesiano e operador de deslocamento em relação ao centro geométrico, em que a atuação deles consiste no deslocamento de cada átomo em torno de suas posições orginais, ou seja, $\mathbf{R}_i^{nova} = \mathbf{R}_i^{antiga} + \Delta\mathbf{R}_i$, em que $\mathbf{R}_i^{antiga}$ e $\mathbf{R}_i^{nova}$ são, respectivamente, a antiga e a nova posição do átomo i e $\Delta\mathbf{R}_i$ determina a direção e magnitude do referido deslocamento.

- **Operador de deslocamento cartesiano** (CDO - do inglês *cartesian displacement operator*): Este operador considera variações na magnitude do comprimento de ligação para determinar a magnitude do deslocamento. O deslocamento de um átomo i, para o CDO, é definido como

$$\Delta\mathbf{R}_i = SR_{ij}^{min}\left([-1,+1]_x\,\hat{\mathbf{x}} + [-1,+1]_y\,\hat{\mathbf{y}} + [-1,+1]_z\,\hat{\mathbf{z}}\right) \tag{2.1}$$

  em que a notação $[-1,+1]$ representa um número obtido de forma aleatória no intervalo entre -1 e $+1$, sendo este número diferente para cada coordenada do deslocamento. O termo R_{ij}^{min} representa a distância entre o átomo i e seu vizinho mais próximo j, que é calculada ao longo da otimização. Este parâmetro tem o papel de considerar variações no tamanho do comprimento de ligação na determinação do deslocamento atômico. O parâmetro S representa uma constante a ser fornecida para o operador.

Figura 3 – Operadores locais e não-locais implementados no método *basin-hopping* Monte Carlo revisado. (a) Operador de deslocamento cartesiano (CDO). (b) Operador de deslocamento em relação ao centro geométrico (GCDO). (c) Operador *twist* (TO). (d) Operador angular (AO). (e) Operador angular de superfície (SAO). (f) Operador interior (IO). (g) Operador de troca geométrico. (h) Operador de troca.



Fonte: Figura adaptada de De Souza et al (78).

- **Operador de deslocamento em relação ao centro geométrico** (GCDO - do inglês *geometric center displacement operator*): O GCDO ao determinar o deslocamento atômico considera a distância do átomo i ao centro geométrico da partícula, pois este operador é baseado na expectativa de que átomos em diferentes regiões da partícula sofram deslocamentos diferentes, uma vez que átomos da superfície possam sofrer mais deslocamentos em relação aos átomos internos. Assim, o GCDO é definido pela seguinte equação,

$$\Delta \mathbf{R}_i = \left[(\alpha_{max} - \alpha_{min}) \left(\frac{d_i}{r_{max}} \right)^w + \alpha_{min} \right] R_{ij}^{min} \hat{\mathbf{e}}_i (\theta_i, \phi_i) \tag{2.2}$$

na Equação (2.2), o vetor $\hat{\mathbf{e}}_i(\theta_i, \phi_i)$ denota a direção radial do deslocamento atômico, sendo este parâmetro determinado de forma aleatória por meio da escolha dos ângulos esféricos θ_i e ϕ_i de forma também aleatória. O termo d_i é a distância do átomo i ao centro geométrico da partícula, r_{max} é o raio da partícula, que é definido como a maior distância de um átomo ao centro geométrico da partícula, assim, o termo $\left(\frac{d_i}{r_{max}}\right)^w$ deixa explícito que o deslocamento possui dependência com a distância do átomo i ao centro geométrico da partícula, em que o parâmetro w indica o peso desta dependência. Semelhante ao CDO, R_{ij}^{min} representa a distância entre o átomo i e seu vizinho j mais próximo. Este operador requer três parâmetros a serem fornecidos sendo α_{min}, α_{max} e w, em que α_{min} e α_{max} atuam, respectivamente, como limitantes mínimo e máximo da magnitude do deslocamento atômico.

Operadores não-locais

- **Operador twist** (TO - do inglês *twist operator*): O objetivo deste operador é rotacionar uma parcela dos átomos do sistema em torno de um eixo aleatório. O operador atua assumindo a partícula como sendo esférica, a qual é seccionada por meio de um plano definido de forma aleatória, assim, todos os átomos pertencentes a um dos semiespaços são rotacionados em torno de um eixo perpendicular ao plano que atravessa o centro geométrico da partícula. Este operador requer que dois parâmetros sejam fornecidos, um deles é β, que delimita a região em que a partícula é seccionada, sendo que seu valor deve estar entre 0 e 1 para evitar que o plano seja aplicado às extremidades da partícula. O outro parâmetro a ser fornecido é θ que define o ângulo de rotação da partícula.

- **Operador angular** (AO - do inglês *angular operator*): O objetivo deste operador é preencher vacâncias no interior da partícula. O AO atua selecionando um ou mais átomos e posicionando-os de forma aleatória sobre uma esfera de raio equivalente à distância de cada átomo ao centro geométrico do sistema, então, o operador realiza movimentos angulares nos átomos, porém sem alterar suas distâncias em relação ao centro. Este operador requer que o número de átomos a ser atingido por aplicação seja fornecido.

- **Operador angular de superfície** (SAO - do inglês *surface angular operator*): O objetivo deste operador é ocupar vacâncias na superfície da partícula, sendo assim, útil para partículas cujas estruturas do estado fundamental sejam esféricas. A atuação do SAO é semelhante ao operador angular, uma vez que o SAO seleciona um ou mais átomos ao acaso, colocando-o(s) sob a superfície da partícula de forma aleatória. Semelhante ao AO, o número de átomos a ser atingido por aplicação do operador é um parâmetro a ser fornecido.

- **Operador Interior** (IO - do inglês *interior operator*): O objetivo do IO é mover átomos de regiões externas em relação ao centro geométrico da partícula para regiões internas da partícula, buscando preencher vacâncias e levando átomos com grandes distâncias em

relação aos seus vizinhos para regiões internas da partícula. Essa região é definida por um parâmetro que indica o raio máximo de uma esfera centrada no centro geométrico, devendo estar compreendido entre 1% e 10% do raio da partícula para melhores resultados. Para o IO três parâmetros devem ser fornecidos, sendo eles, o número de átomos a ser atingido por aplicação, o raio máximo da esfera centrada no centro geométrico da partícula e, o último parâmetro, fornece se a escolha dos átomos atingidos pelo operador é aleatória ou baseada na distância em relação ao centro da partícula.

- **Operador de troca** (EO - do inglês *exchange operator*): Este operador é fundamental para partículas com mais de uma espécie química. O objetivo do EO é selecionar diferentes pares atômicos, i e j, de diferentes espécies químicas, α e β, respectivamente, e realizar uma troca entre os dois átomos da espécie, ou seja, $\left(i^{\alpha}, j^{\beta}\right) \longrightarrow \left(i^{\beta}, j^{\alpha}\right)$, desta forma o átomo i passa a ser da espécie β e o átomo j passa a ser da espécie α.

- **Operador de troca geométrico** (GEO - do inglês *geometric exchange operator*): Este operador escolhe um átomo, i, situado em uma região interna da partícula e outro, j, em uma posição mais externa e , assim, o GEO move átomos de uma determinada espécie química do centro para a superfície, e vice-versa. Tanto o operador EO quanto o GEO requerem que seja fornecido o número de pares atômicos a ser atingido por aplicação como parâmetro de entrada.

Operadores auxiliares

- **Operador de saltos ocasionais** (OJ - do inglês *occasional jumps*): O objetivo deste operador é evitar que o mapeamento fique aprisionado em um mínimo local profundo da superfície de energia potencial. Uma vez que a atuação dos operadores fique em um único ponto da SEP sem gerar uma nova estrutura por um grande número de passos, o operador OJ muda a região de mapeamento contribuindo para a busca do mínimo local.

- **Operador de filtro estrutural**: Este operador tem por objetivo descartar configurações que sejam fisicamente improváveis, tais como átomos não ligantes ou átomos muito próximos, que possam ter sido gerados pelos operadoes locais e não-locais. Este operador atua aplicando, a cada nova estrutura gerada, o critério de inicialização aleatória (seção 2.2.1) $(1-\gamma)\, R_c^{\alpha\beta} < R_{ij} < (1+\gamma)\, R_c^{\alpha\beta}$, em que γ é o parâmetro a ser fornecido e que define a restrição do filtro.

2.2.3 Emprego dos operadores e seleção de parâmetros

Um importante critério é o modo de seleção dos átomos a serem atingidos pelos operadores implementados no método RBHMC. Os operadores CDO, GCDO, AO e SAO podem atuar sob K átomos, para $1 \leq K \leq N$, por meio de dois critérios: seleção de M átomos de maneira aleatória ou baseada em energia. Para a seleção baseada em energia, os

N átomos são ordenados com respeito às suas energias e, então, os M átomos de maior energia são selecionados. Para o caso de seleção aleatória, os N átomos são postos em um vetor, o qual é permutado aleatoriamente e, então, escolhe-se os M primeiros átomos do vetor. Para o caso em que $M = 1$ ou N os átomos são escolhidos sem a realização da permutação. Nos cálculos realizados neste trabalho foi adotado, por meio de testes previamente realizados, o procedimento de seleção aleatória cujo número M de átomos a serem deslocados pelos operadores em questão é mencionado no decorrer do texto.

Em relação a aplicação dos operadores, o método RBHMC possui duas estratégias afim de combiná-los, buscando uma maior eficiência entre eles. Estas estratégias são chamadas de estratégia estática e dinâmica. Em ambas estratégias uma lista sequencial dos operadores a serem usados é fornecida. Na estratégia estática, cada operador da lista é aplicado por um número fixo de passos de Metrópolis antes que um próximo operador seja acionado, além de que o número fixo de passos para cada operador pode ser diferente. Uma vez que todos os operadores listados são aplicados, o algoritmo torna a aplicá-los, ou seja, a aplicação deles ocorre de forma cíclica. Já na estratégia dinâmica, cada operador listado é aplicado até que um número fixo de rejeições pelo critério de Metrópolis seja atingido. Semelhantemente à estratégia estática, a aplicação dos operadores na estratégia dinâmica é realizada de forma cíclica seguindo a lista de operadores fornecida.

Devido ao procedimento sistemático que envolve a realização dos cálculos, vários testes foram feitos afim de obter a melhor estratégia para o emprego de operadores, parâmetros e a escolha de uma ótima temperatura, assim, aqui encontram-se os diversos parâmetros de entrada utilizados neste trabalho. Primeiramente, foi feita a escolha da lista de operadores, sendo eles IO, CGDO, TO, CDO, SAO, AO, GEO e EO, optando por intercalar os operadores locais e não-locais. Esta intercalação decorre da expectativa de que os operadores não-locais são úteis para dirigir a busca para diferentes regiões da SEP, evitando o aprisionamento em pontos de mínimos locais. Assim, após a exploração exaustiva em uma determinada região da SEP, devido a aplicação de um operador local, é interessante que a exploração seja dirigida para diferentes regiões da SEP, fato alcançado com maior eficiênica pela aplicação dos operadores não-locais. Desta forma, esta estratégia foi utilizada em todos os sistemas aqui estudados, tanto para 55 quanto 561 átomos ou mais. Afim de aprimorar ainda mais o emprego dos operadores, buscou-se a atuação destes de forma balanceada, ou seja, aplicá-los de forma estática por um mesmo número de passos. Para os sistemas de 55 átomos foi adotado 10 aplicações para cada operador a cada 10000 passos, enquanto que para os sistemas de 561 ou mais átomos foi adotado o número fixo de 100 aplicações por operador a cada 50000 passos de Metrópolis.

Além disso, foi adotado inserir os operadores não-locais, que buscam a esfericidade da partícula, no início da lista. Esta escolha foi baseada na expectativa de que a forma aproximadamente esférica de uma partícula tende a ser a mais estável. Assim, para uma partícula cuja estrutura de menor energia seja aproximadamente esférica, esta estratégia ajudaria na

busca pelo mínimo global com maior eficiência, valendo-se ressaltar que tal estratégia não descarta as estruturas não esféricas, pois é apenas um meio para agilizar a obtenção das configurações previstas. Um fato também importante em relação ao desempenho do RBHMC é a temperatura utilizada nos cálculos. Uma vez definida o modo de aplicação dos operadores, foi feita a opção de realizar os cálculos por meio de cinco etapas, em que cada uma delas é definida por uma diferente temperatura, sendo elas $k_BT = 1500$, 1000, 750, 500 e 0.0010. O emprego destas taxas de temperaturas mostrou-se ser uma boa estratégia na busca pelo mínimo global, pois a uma alta temperatura há grandes deslocamentos atômicos, alta mobilidade pela SEP e assim, a geração de diversas configurações. Conforme há a diminuição da temperatura, a uma faixa intermediária, assume-se que a busca esteja próxima a configuração de menor energia e, assim, deslocamentos menores são importantes. Enquanto que para a temperatura mais baixa, assume-se que ponto de mínimo global tenha sido localizado e, assim, pequenos deslocamentos atômicos visando apenas ajustes na morfologia da partícula são efetuados. Outra importante justificativa para o emprego destas diferentes temperaturas é baseada na taxa de aceitação dos operadores não-locais de troca, que apresentam aumento de sua eficiência à baixas temperaturas.

Outro procedimento adotado foi a escolha dos parâmetros de entrada dos operadores. Por meio de testes realizados, observou-se que para o operador CGDO o número de átomos a ser movido pelo operador deve estar entre 60 e 100% dos átomos dos sistemas estudados, sendo que dentro desta faixa o operador apresenta ótimo desempenho. O parâmetro w foi ajustado entre [4, 12], uma vez que o aumento de seu valor significa que os átomos da superfície tenham preferência a serem atingidos pelo operador. Assim, é interessante a escolha de valores mais altos para w quando há aumento no número de átomos do sistema. Os parâmetros α_{min} e α_{max} possibilitaram boa eficiência dos operadores quando utilizados entre [0, 0,25] e [0,4, 0,75], respectivamente. O operador CDO mostrou-se bastante eficiente ao ser empregado para deslocar entre 5 e 10% dos átomos do sistema. O valor reduzido do número de átomos atingidos pelo CDO vem da expectativa de que átomos internos sofram menos deslocamentos que os átomos da superfície, assim, uma vez que o CDO tende a atuar com mais impacto em átomos internos é interessante o número reduzido de átomos atingidos pelo operador. Para o parâmetro S, verificou-se que este fornece bons resultados dentro do intervalo [0,35, 0,55].

Para o operador TO, o parâmetro β foi ajustado entre [0, 0,5] e θ entre [3, 90] devendo-se observar o tamanho da partícula no emprego do ângulo de rotação, uma que vez partículas grandes sofrem grandes rotações mesmo quando impostas a um pequeno ângulo de rotação, ou seja, átomos mais distantes em relação ao centro geométrico da partícula sofrem maiores deslocamentos mesmo quando imposto a pequenos ângulos. O parâmetro β foi ajustado na faixa mencionada devido a intenção de que uma grande parte da partícula fosse atingida pelo operador. Por sua vez, o operador interior foi ajustado para selecionar os átomos a serem movidos a partir de uma esfera, de raio entre 50 a 80% do tamanho da partícula, centrada no centro geométrico desta. No caso dos operadores locais, todos apresentaram bom desempenho

deslocando 1 átomo por aplicação e, para o caso dos operadores de troca, 1 par de átomos por aplicação.

Um último e importante detalhe deste trabalho é o emprego do operador de filtro estrutural para os sistemas CuAl e ZrCuAl para 55 e 561 átomos. O emprego deste operador foi de extrema importância devido a parametrização dos potenciais de interação dos referidos sistemas. Estes potenciais possuem uma faixa em sua parametrização, antes do raio de corte, cuja distância entre os átomos é bastante pequena (grande) para a cauda atrativa (repulsiva), assim, quando a busca era dirigida para estas faixas de curta (longa) distância entre os átomos ocorria a obtenção de estruturas com átomos sobrepostos (desconectos), para o caso em que o mapeamento era realizado na cauda atrativa (repulsiva) do potencial. Assim, foi feito o uso do operador de filtro estrutural, empregando o grau de restrição do filtro $\gamma = 0,8$, em que esta escolha foi adotada por meio de testes. Portanto, além do critério de Metrópolis, as estruturas para os sistemas CuAl e ZrCuAl eram aceitas se, e somente se, satisfeito o critério em que as distâncias entre os átomos estivessem dentro do intervalo [0,20$R_c^{\alpha\beta}$, 1,80$R_c^{\alpha\beta}$], onde R_c é o raio covalente das espécies elvolvidas.

2.3 Interações atômicas

Em física, um potencial interatômico é uma função que descreve a energia potencial proveniente da interação entre corpos. Em dinâmica molecular ou métodos de Monte Carlo algumas regras que regem as interações atômicas de um sistema são necessárias, sendo que em simulações clássicas ou semiclássicas estas regras são expressas em termos de funções potenciais. Uma função potencial descreve como a energia de um sistema de N átomos depende das coordenadas destes átomos. Ao longo do século passado diversas funções potenciais foram propostas, sendo a maioria de natureza empírica. Os potenciais empíricos possuem parâmetros a serem parametrizados por técnicas de ajuste de curvas por meio de dados experimentais ou cálculos de primeiros princípios, como é o caso dos potenciais semiempíricos.

Nesta parte é feita a derivação para o caso geral de uma função potencial e, posteriormente, a descrição dos potenciais de Gupta e do EAM, os quais foram utilizados neste trabalho.

Supondo um conjunto de N átomos interagentes, onde suas coordenadas são $\{\mathbf{R}_i\} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \cdots, \mathbf{R}_i, \cdots, \mathbf{R}_n$. A energia do estado fundamental, à temperatura de 0 Kelvin, pode ser descrita por uma função que associa um valor de energia potencial às suas coordenadas, tal que

$$E_{tot}\left(\{\mathbf{R}_i\}\right) = \sum_{i=1}^{N} U_1\left(\mathbf{R}_i\right) + \sum_{i=1,j>i}^{N} U_2\left(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j\right) + \sum_{i=1,j>i,k>j}^{N} U_3\left(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k\right) +$$

$$+ \sum_{i=1,j>i,k>j,l>k}^{N} U_4\left(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j, \mathbf{R}_k, \mathbf{R}_l\right) + \cdots , \tag{2.3}$$

em que o primeiro termo representa as forças externas atuantes no sistema, o segundo termo é o potencial de interação de dois corpos, o terceiro é o potencial de interação de três corpos e, assim, sucessivamente. Para $U_1\left(\mathbf{R}_i\right) = 0$, ou seja, ausência de forças externas, fica claro que a energia total depende apenas de interações atômicas.

Muitos potenciais empíricos são construídos incluindo-se apenas o termo de dois corpos, uma vez que, além de mais complexo torna-se custoso computacionalmente a descrição de um sistema por meio de um potencial de mais de dois corpos. Assim, a energia total de um sistema de N átomos pode ser descrita em função do termo de dois corpos, tal que

$$E_{tot}\left(\{\mathbf{R}_i\}\right) = \frac{1}{2}\sum_{i=j,j\neq i}^{N} U_2\left(\mathbf{R}_i, \mathbf{R}_j\right) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1,j\neq i}^{N} U\left(R_{ij}\right), \tag{2.4}$$

em que R_{ij} representa a distância entre os átomos i e j.

Métodos de minimização local da superfície de energia potencial requerem a força total exercida em cada átomo, uma vez que os pontos estacionários da SEP são aqueles em que a força se anula para todos os átomos do sistema. Assim, em um potencial de dois corpos, a força total sobre um átomo k pode ser calculada por

$$\mathbf{F}_k = -\nabla_{\mathbf{R}_k} E_{tot}\left(\{\mathbf{R}_i\}\right) = -\nabla_{\mathbf{R}_k}\left(\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N} U\left(R_{ij}\right)\right) \tag{2.5}$$

2.3.1 Potencial de Gupta

O potencial de Gupta é um potencial de segunda geração, o qual considera interações além da interação de pares, sendo baseado na aproximação de elétrons fortemente ligados (do inglês *tight binding*), proposto por Cleri e Rosato (49). Este potencial descreve com boa precisão metais de transição. A energia total para o potencial é descrita como uma soma sobre as contribuições interatômicas, tal que

$$E_{tot}^{GUPTA}\left(\{\mathbf{R}_i\}\right) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N} U\left(R_{ij}\right) - \sum_{i=1}^{N}\sqrt{\rho\left(R_i\right)}, \tag{2.6}$$

em que,

$$U\left(R_{ij}\right) = A^{\alpha\beta} exp\left[-p^{\alpha\beta}\left(\frac{R_{ij}}{R_0^{\alpha\beta}} - 1\right)\right] \tag{2.7}$$

$$\rho\left(R_i\right) = \sum_{j\neq i}^{N}\phi\left(R_{ij}\right) \text{ e } \phi\left(R_{ij}\right) = \left(\epsilon^{\alpha\beta}\right)^2 exp\left[-2q^{\alpha\beta}\left(\frac{R_{ij}}{R_0^{\alpha\beta}} - 1\right)\right]. \tag{2.8}$$

O primeiro termo da Equação (2.6) é um potencial de dois corpos, o qual representa a parte repulsiva, cuja finalidade é garantir a estabilidade estrutural. O segundo termo é um

termo de muitos corpos, o qual representa a parte atrativa e considera o caráter de banda da ligação metálica.

Os parâmetros $A^{\alpha\beta}$, $p^{\alpha\beta}$, $q^{\alpha\beta}$ e $\epsilon^{\alpha\beta}$ são parametrizados por meio de dados obtidos por cálculos de primeiros momentos. Os parâmetros $A^{\alpha\beta}$ e $\epsilon^{\alpha\beta}$ apresentam dimensão de energia, enquanto que os parâmetros $p^{\alpha\beta}$ e $q^{\alpha\beta}$ são adimensionais. O termo R_{ij} representa a distância entre os átomos i e j, α e β representam as espécies químicas e R_0 é a distância média aos vizinhos mais próximos do átomo no material metálico.

Pela Equação (2.5), tem-se que a força sobre um átomo k é calculada por

$$\mathbf{F}_k = -\left[\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N}\nabla_k U\left(R_{ij}\right) - \sum_{i=1}^{N}\nabla_k\left(\sqrt{\rho\left(R_i\right)}\right)\right]. \tag{2.9}$$

Logo, a força sobre um átomo k no potencial de Gupta é descrita por,

$$\mathbf{F}_k = -\left[\sum_{j\neq k}^{N}\left(\frac{p^{\alpha\beta}}{R_0^{\alpha\beta}}U\left(R_{kj}\right) - \frac{q^{\alpha\beta}\phi\left(R_{kj}\right)}{R_0^{\alpha\beta}}\left(\frac{1}{\sqrt{\rho\left(R_j\right)}} + \frac{1}{\sqrt{\rho\left(R_k\right)}}\right)\right)\frac{\mathbf{R}_{kj}}{R_{kj}}\right]. \tag{2.10}$$

Para o potencial de Gupta, implementado no RBHMC, é utilizada a parametrização obtida por Cleri e Rosato (49) para descrever dados experimentais de materiais na fase *bulk*. Neste trabalho foi utilizado o potencial de Gupta para realizar uma pré-otimização das posições atômicas antes de iniciar o cálculo com o método EAM. Este procedimento foi adotado para os sistemas CuAl e ZrCuAl, pois o método EAM pode fornecer energias incorretas para estruturas com átomos muito próximos devido ao procedimento de sua construção, fato verificado na parametrização dos sistemas CuAl e ZrCuAl. Na tabela 1, encontram-se os parâmetros para os cálculos envolvendo as espécies químicas Al, Cu e Zr.

Tabela 1 – Valores dos parâmetros p, q, A, ϵ e R_0 para as espécies químicas Al, Cu e Zr utilizados para os cálculos com o potencial de Gupta.

Elemento	p	q	A (eV)	ϵ (eV)	R_0(Å)
Al	8.612	2.516	0.1121	1.316	2.8638
Cu	10.960	2.278	0.0855	1.224	2.5562
Zr	13.940	1.071	0.0523	1.4489	3.232

2.3.2 O método do átomo imerso

O modelo do átomo imerso (do inglês *Embedded atom method* - EAM) é um potencial de terceira geração da classe de interação de muitos corpos, proposto por Daw e Baskes (50–52). No método, cada átomo é tratado como uma impureza alojada em um hospedeiro compreendido como todos os outros átomos do sistema e, assim, a energia total pode ser escrita em função das posições atômicas. Este método tem sido amplamente aplicado para problemas envolvendo

defeitos em metais (51, 53), superfícies (51), ligas metálicas (53, 54), fratura (51), estrutura de metais amorfos (55, 56) e clusters de metais de transição (57–59).

Existem diversas versões do método EAM (50, 60–62) que diferem entre si na forma das funções envolvidas e no método empregado em sua parametrização. Neste trabalho foi utilizada a parametrização proposta por Sheng* (2011) (62), a qual é realizada por meio de um conjunto de dados obtidos via cálculos de DFT. Esta parametrização é utilizada em diversos trabalhos, sendo grande parte envolvendo dinâmica molecular na abordagem de problemas relacionados à estrutura de líquidos e metais amorfos (63–68). O método EAM assume que a energia total de um sistema é escrito como a energia necessária para mergulhar um átomo na densidade eletrônica local proveniente dos átomos vizinhos somado a contribuição da interação de dois corpos, conforme a equação a seguir

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^{N} \left[F_i \left(\rho_{h,i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{N} U_{ij} \left(R_{ij} \right) \right], \tag{2.11}$$

em que $F_i \left(\rho_i \right)$ é a função de imersão, que representa a energia necessária para mergulhar o átomo i na densidade eletrônica local ($\rho_{h,i}$) do sistema excetuando-se o átomo i e $U_{ij} \left(R_{ij} \right)$ é a interação de dois corpos entre os átomos i e j separados pela distância $R_{ij} =\mid R_i - R_j \mid$. A densidade $\rho_{h,i}$ é escrita de forma aproximada como uma soma das densidades eletrônicas dos átomos constituintes (ρ^a), tal que

$$\rho_{h,i} = \sum_{j \neq i} \rho_j^a \left(R_{ij} \right), \tag{2.12}$$

em que $\rho_j^a \left(R_{ij} \right)$ é a contribuição da densidade proveniente do átomo j.

A densidade eletrônica de cada elemento do sistema (ρ) é obtida por meio da soma das contribuições dos elétrons de valência, sendo escrita da seguinte forma,

$$\rho \left(R_i \right) = \chi_s \rho_s \left(R_i \right) + \left(\chi - \chi_s \right) \rho_d \left(R_i \right), \tag{2.13}$$

em que para o átomo i tem-se que χ é o número total dos elétrons de valência, χ_s é o número de elétrons de valência no orbital s, e ρ_s e ρ_d são as densidades eletrônicas parciais associadas as funções de onda dos orbitais s e d, respectivamente.

O termo repulsivo da interação de dois corpos é escrito pela equação,

$$U_{ij} \left(R_{ij} \right) = \frac{Z_0^2}{R_{ij}} \left(1 + \flat R_{ij}^v \right)^2 e^{-2\ell R_{ij}}, \tag{2.14}$$

* H. Sheng (2011) não fornece em seus trabalhos as equações utilizadas em sua parametrização do potencial EAM. Assim, na descrição do método EAM empregado neste trabalho, foram utilizadas as equações apresentadas no artigo original do método (50), que desempenharam bons resultados em problemas envolvendo impurezas, superfícies e outros defeitos em metais (51, 52). Entretanto, no artigo original o autor não apresenta a função de imersão utilizada, fato também observado em outros artigos, sendo assim justificada a ausência desta equação neste trabalho.

em que Z_0 é igual a χ (o número total dos elétrons de valência do átomo) e os parâmetros ℓ, $\flat$ e v são obtidos na parametrização por meio de ajustes de curva.

Uma vez conhecidas as funções de densidade eletrônica ($\rho(R_i)$) e a interação de dois corpos ($U(R_{ij})$) então, a função de imersão (F_i) pode ser definida ao tomar a energia total, dada pela Equação (2.11), para corresponder a equação universal de estados proposta por Rose *et al.* (69), a qual fornece a energia de coesão de um metal em função do fator de compressibilidade, sendo assim, a função de imersão é parametrizada a partir de equação universal de estados, que é escrita como,

$$U(R_{ij}) = -E_{coh}\left[1+\mu\left(\frac{R_{ij}}{R_{ij}^0}-1\right)\right]e^{-\mu\left(\frac{R_{ij}}{R_{ij}^0}-1\right)}, \tag{2.15}$$

na Equação (2.15), $U(R_{ij})$ é a energia em função da distância interatômica, E_{coh} é a energia de coesão no estado de equilíbrio e $\mu = 3\sqrt{\frac{\Omega_e B}{E_c}}$, sendo Ω_e o volume atômico e B o fator de compressibilidade. O interessante na escolha desta equação é sua relação com a densidade do material, ou seja, variando R_{ij} tem-se compressão ou distensão do material e, assim, variação da densidade e obtenção da energia total do sistema.

Por meio da Equação (2.5), a força no método do átomo imerso, sobre um átomo k é determinada pela seguinte expressão

$$\mathbf{F}_k = -\sum_{j\neq k}\left[\frac{\partial U(R_{kj})}{\partial R_{kj}}\frac{\mathbf{R}_{kj}}{R_{kj}} + \frac{\partial F_i(\rho_i)}{\partial \rho_i}\frac{\partial \rho_j(R_{kj})}{\partial R_{kj}}\frac{\mathbf{R}_{kj}}{R_{kj}} + \frac{\partial F_j(\rho_j)}{\partial \rho_j}\frac{\partial \rho_i(R_{kj})}{\partial R_{kj}}\frac{\mathbf{R}_{kj}}{R_{kj}}\right]. \tag{2.16}$$

2.4 Análise de resultados

Nesta seção são apresentadas as ferramentas utilizadas para analisar as estruturas dos *clusters* e *nanoclusters* obtidos neste trabalho. A estabilidade energética é investigada por meio dos parâmetros energia de coesão e energia de excesso, sendo a primeira aplicada para composições puras e a segunda para nanoligas. O comportamento estrutural é analisado por meio dos parâmetros número de coordenação efetiva, comprimento médio de ligação, parâmetro de ordem química e função de distribuição radial central.

2.4.1 Energia de coesão

Para analisar a estabilidade energética dos *nanoclusters* puros, foi feito o cálculo da energia de coesão (E_{Coh}) para os materiais na fase *bulk* e comparado com a E_{Coh} das estruturas putativas de menor energia obtidas para os respectivos *nanoclusters* puros. A E_{Coh} para os *nanoclusters* é obtida diretamente da Equação (2.11), sendo representada pela energia total

por átomo à temperatura de $0\ K$. A E_{Coh} para os materiais na fase *bulk*, que é obtida pela Equação 2.15, foi calculada por meio do software LAMMPS (70). Assim, o input a ser utilizado no LAMMPS foi definido fornecendo o tipo de estrutura cristalina (CFC para o Al e Cu e HCP para Zr), criando uma célula tridimensional em unidades do parâmetro de rede com fronteiras periódicas para que a célula fosse replicada nas direções x, y e z. Com isso, é feita a minimização, onde os limites da célula são relaxados para o parâmetro de rede real.

2.4.2 Energia de excesso

Um importante parâmetro para a análise energética de partículas é a energia de excesso (do inglês *excess energy* - E_{exc}) (42) (71), que mede a estabilidade relativa da liga em relação aos compostos puros. O E_{exc}, para uma liga hipotética AB de m átomos, é calculado tal que

$$E_{exc} = \frac{E_{tot}^{A_n B_{m-n}} - \left(\frac{n}{m} E_{tot}^{A_m} + \frac{m-n}{m} E_{tot}^{B_m}\right)}{m}, \tag{2.17}$$

em que A e B são os elemetos presentes na liga AB, $E_{tot}^{A_n B_{m-n}}$, $E_{tot}^{A_m}$ e $E_{tot}^{B_m}$ são, respectivamente, as energias totais dos sistemas $A_n B_{m-n}$, A_m e B_m, sendo o incremento $n = 1, 2, 3, \cdots m$. Decorre da definição dada pela Equação (2.17) que para $n = 0$ e m, ou seja, para as composições puras $E_{exc} = 0$. Caso $E_{exc} < 0$, implica que a liga é mais estável que as composições puras e, assim, a estrutura da liga é energeticamente estável. Para $E_{exc} > 0$, tem-se que as composições puras são mais estáveis que a liga e, assim, a estrutura da liga é energeticamente instável. Para o sistema ternário o cálculo deste parâmetro é realizado de forma análoga.

2.4.3 Parâmetro de ordem química

Para investigar a tendência de formação de estruturas com segregação atômica ou homogeneidade entre as espécies químicas, foi feito o cálculo do parâmetro de ordem química (σ) (72) (73), o qual é definido como,

$$\sigma = \frac{N^{A-A} + N^{B-B} - N^{A-B}}{N^{A-A} + N^{B-B} + N^{A-B}}, \tag{2.18}$$

em que N^{A-A}, N^{B-B} e N^{A-B} representam o número de ligações $A - A$, $B - B$ e $A - B$, respectivamente. Analisando a Equação (2.18), verifica-se que esta atinge valor máximo de $\sigma = 1$ na ocasião em que não há ligações do tipo $A - B$, implicando em segregação entre as espécies A e B, sendo este caso possível apenas quando $E_{exc} > 0$. Para o caso de ausência de ligações do tipo $A - A$ e $B - B$, verifica-se que o valor mínimo $\sigma = -1$ é atingido, implicando em uma distribuição homogênea entre espécies A e B.

2.4.4 Número de coordenação efetiva e comprimento médio de ligação

Para investigar o número médio de vizinhos entre os átomos dos sistemas estudados, foi empregado o número de coordenação efetiva (do inglês *effective coordination number* - ECN) (74) (75) (76). O ECN é uma forma alternativa de se calcular o número de coordenação (do inglês *coordination number* - CN). O CN de um átomo i é calculado, tradicionalmente, pela determinação do número de átomos j vizinhos de i, que satisfaçam a condição $d_{ij} < d_{cut}$, em que d_{ij} é a distância entre os átomos i e j e o parâmetro d_{cut} é a distância de corte. Logo, cada átomo j que satisfaça o critério anterior contribui em uma unidade para o CN de i, independente do valor de d_{ij}. Assim, todos os comprimentos de ligação possuem ponderanção igual na determinação do CN.

Para sistemas metálicos cujas estruturas são simétricas, o cálculo do CN é feito sem dificuldades, uma vez que d_{cut} é definida facilmente devido à simetria do sistema. Já para o caso de estruturas pouco simétricas, comumente observadas em *clusters* e partículas, o cálculo de CN torna-se inviável, pois os vizinhos de um átomo i podem estar a diferentes distâncias e, ainda assim, exercendo influência sobre i. Caso estas distâncias variem devido à alguma alteração estrutural do sistema, o CN matém-se inalterado, não refletindo as variações nas propriedades do sistema, isto, desde que a alteração estrutural seja dentro da distância de corte. Desta forma, para superar esta dificuldade, o cálculo do ECN determina diferentes ponderações (w_{ij}) para as diferentes distâncias d_{ij} na determinação do número de coordenação. Assim, pequenas alterações nas distâncias entre os vizinhos refletem na coordenação efetiva. Essas ponderações (w_{ij}) são calculadas por uma função de decaimento exponencial dependente de d_{ij} e do comprimento de ligação ponderado de cada átomo i, denotado por d^i_{av}. Já o ECN de um átomo i (ECN$_i$) é obtido pela soma destes pesos (w_{ij}). Logo, o cálculo de ECN é efetuado da seguinte forma,

$$ECN_i = \sum_{j=1, j\neq i}^{N} w_{ij} \tag{2.19}$$

$$w_{ij} = exp\left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d^i_{av}}\right)^6\right], \tag{2.20}$$

$$d^i_{av} = \frac{\sum_{j=1,j\neq i}^{N} d_{ij} exp\left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d^i_{av}}\right)^6\right]}{\sum_{j=1,j\neq i}^{N} exp\left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d^i_{av}}\right)^6\right]}, \tag{2.21}$$

na Equação (2.21), d^i_{av} é obtido de forma autoconsistente considerando o critério de convergência $|d^i_{av}\,(novo) - d^i_{av}\,(antigo)\,| < 10^{-4}$, em que para o valor inicial de d^i_{av} emprega-se a menor distância entre o átomo i a qualquer vizinho. Logo, o ECN é obtido por

$$ECN = \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N} ECN_i. \tag{2.22}$$

Uma vez obtido os valores do ECN, determina-se também os valores de d_{av}^{i}. Assim, efetuada a soma destes valores, é possível obter o comprimento médio de ligação (do inglês *average bond length* - d_{av}), ou seja,

$$d_{av} = \frac{a}{N} \sum_{i=1}^{N} d_{av}^{i}. \tag{2.23}$$

2.4.5 Função de distribuição radial central

Um parâmetro que auxilia a identificar a mistura entre as espécies químicas e fornece a distribuição atômica do sistema em relação ao centro de gravidade da partícula é a função de distribuição radial central (RDF$_c$) (do inglês *radial distribution function*) (42, 71). Se a RDF$_c$ é o número de átomos das espécies químicas A e B em uma camada a uma distância entre r e $r + \Delta r$ do centro do *cluster*, então RDF$_c$ pode ser definida matematicamente como,

$$RDF = 4\pi r^2 \rho_{A,B} \Delta r, \tag{2.24}$$

em que $\rho_{A,B}$ é a densidade radial das espécies químicas A e B e o termo $4\pi r^2$ representa a superfície de uma esfera. A RDF$_c$ é muito útil em *clusters* aproximadamente esféricos, podendo discriminar a formação de homogeneidade ou segregação entre as espécies químicas, além da identificação de camadas atômicas em relação ao centro da partícula.

Capítulo 3

Resultados: Nanoclusters puros

3.1 *Nanoclusters* puros

Neste trabalho foram obtidas as estruturas putativas de menor energia para os nanoclusters puros de Al, Cu e Zr para 55 e 561 átomos, que foram analisadas por meio de parâmetros energéticos e estruturais.

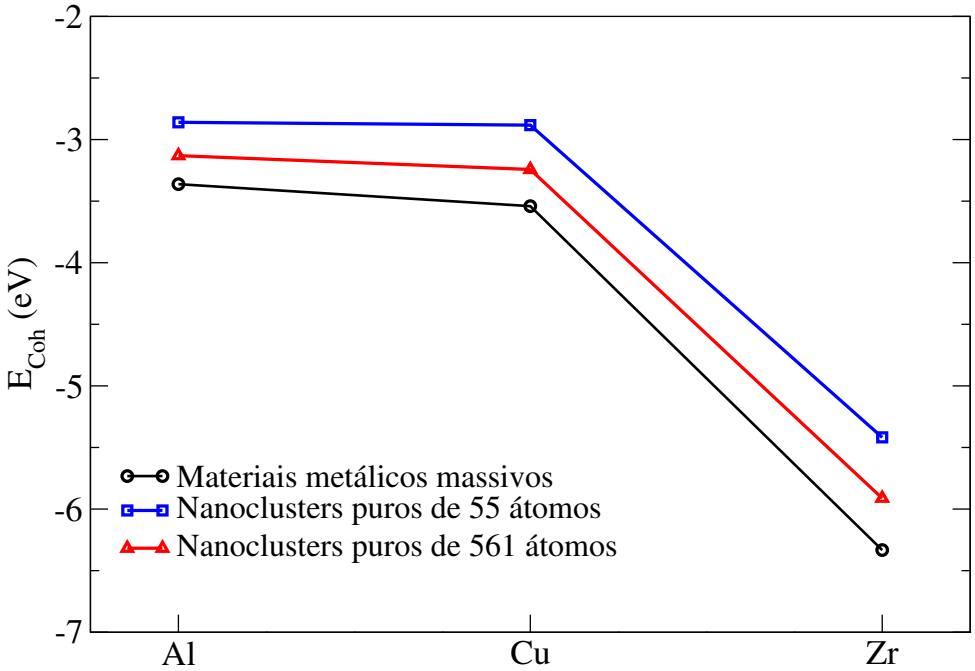
3.1.1 Parâmetros energéticos

Energia de coesão

Na Figura 4, tem-se os valores da E_{Coh} para os *nanoclusters* puros de Al, Cu, Zr e suas respectivas fases de *bulk*. Destes valores, nota-se que os materiais na fase *bulk* apresentam maior energia de coesão e que a magnitude da diferença de energia ($E_{Coh}^{nanocluster}$ - E_{Coh}^{bulk}) é igual a 0,502, 0,658, 0,915 e 0,231, 0,298 e 0,421 eV/átomo, quando comparados com os *nanoclusters* de 55 e 561 átomos, respectivamente. Logo, os materiais na fase *bulk* apresentam maior estabilidade energética.

Assim, os nanoclusters puros devem sofrer forte tendência para se aglomerarem e formarem uma estrutura massiva, conforme pode ser visto que a diferença de energia em relação ao material na fase *bulk* diminui à medida que se aumenta o número de átomos do sistema. A menor estabilidade é justificada devido a efeitos de superfície presentes nesses materiais, pois *clusters* e *nanoclusters* apresentam maior número de átomos em suas superfícies, entretanto, formando menos ligações, o que confere menor estabilidade a estas superfícies. Em contrapartida, os materiais na fase *bulk*, que são considerados como sólidos infinitos, apresentam maior número de átomos formando maior número de ligações, garantindo a maior estabilidade para estes materiais.

Figura 4 – Energia de coesão (E_{Coh}) para as estruturas putativas de menor energia dos *nanoclusters* puros de 55 e 561 átomos de Al, Cu e Zr e suas respectivas fases de *bulk*. A linha preta, azul e vermelha representam, respectivamente, os materiais na fase *bulk* e *nanoclusters* de 55 e 561 átomos.



Fonte: De Souza et al (78).

3.1.2 Parâmetros estruturais dos *nanoclusters* puros de 55 átomos

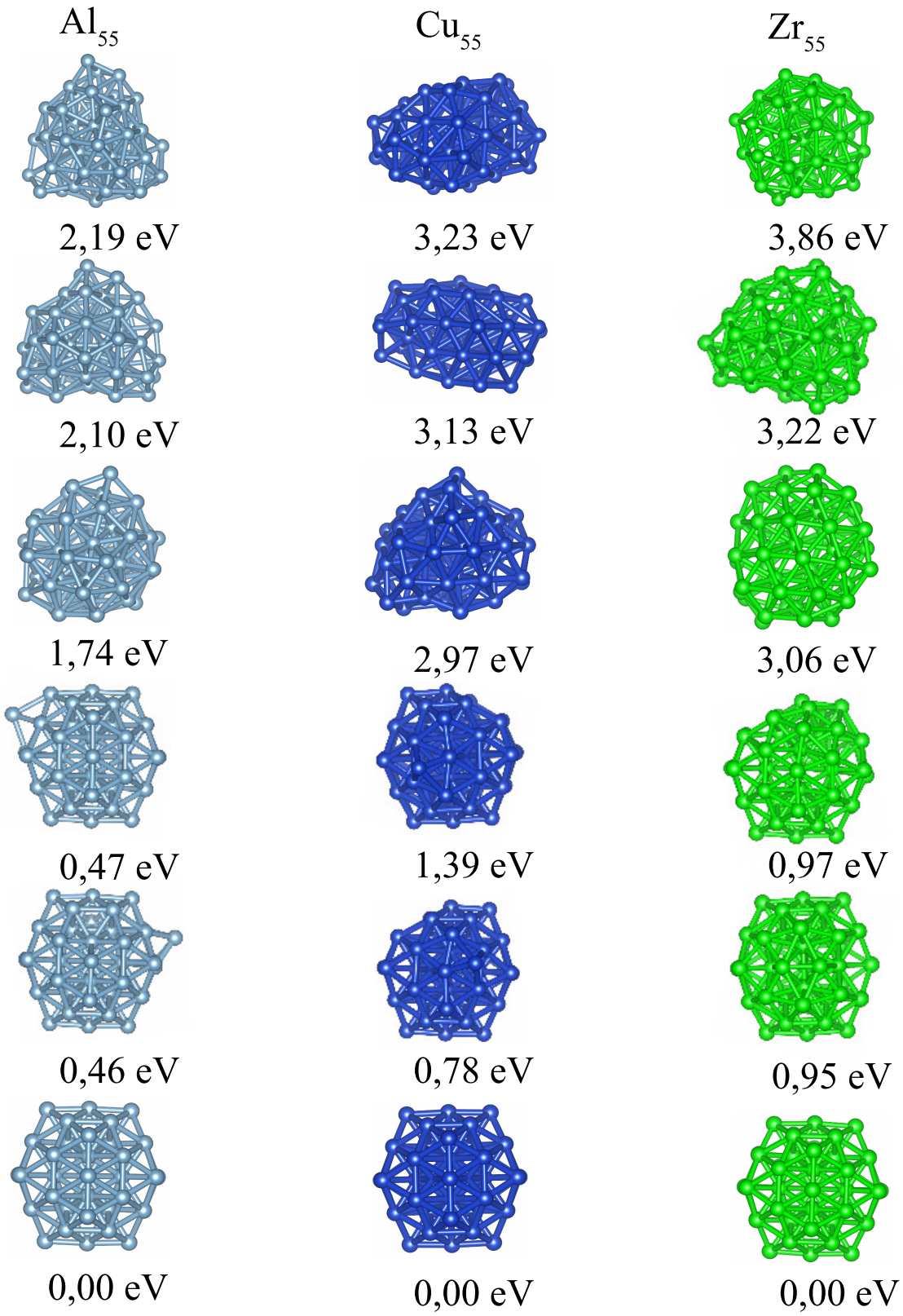
Na Figura 5 encontram-se algumas estruturas obtidas para os sistemas puros de 55 átomos, tanto para as estruturas de menor energia como também para algumas estruturas menos estáveis de maior energia. Cada estrutura apresentada na Figura 5 é nomeada por uma variação de energia (ΔE (eV)), definida como $\Delta E = E_{tot}^{Config.^{atual}} - E_{tot}^{Config.^{low}}$, em que $E_{tot}^{Config.^{atual}}$ e $E_{tot}^{Config.^{low}}$ são as energias totais das configurações atual e de menor energia, respectivamente.

Função de distribuição radial central

Nas Figuras 6, 7 e 8 têm-se as RDF_c obtidas para os *nanoclusters* puros de 55 átomos de Al, Cu e Zr, respectivamente, tanto para a estrutura de mais baixa energia como para algumas estruturas de maior energia, ambas representadas na Figura 5.

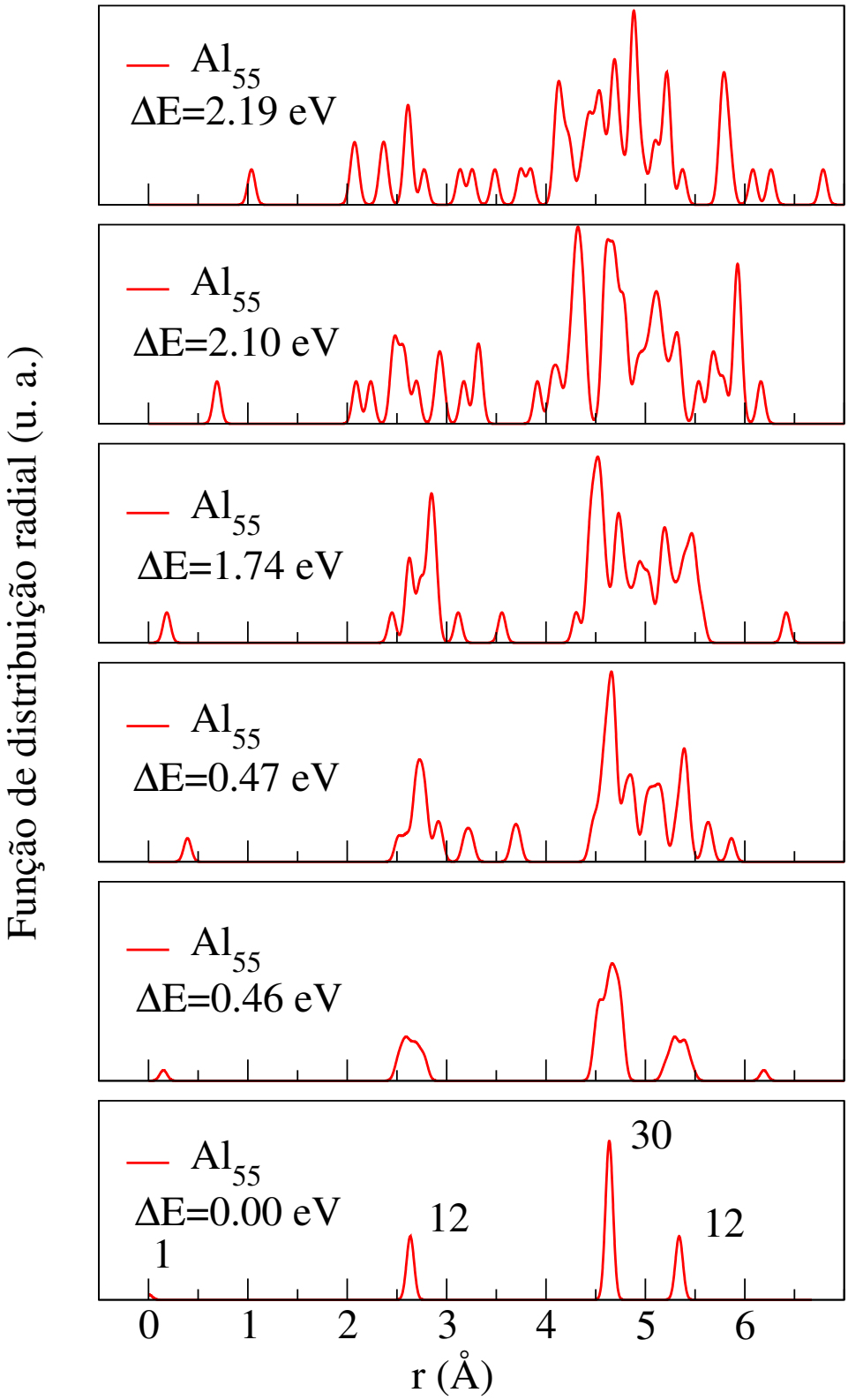
Primeiramente, analisando as RDF_c das estruturas de maior energia, $\Delta E \neq 0$, nota-se desordenamento atômico para ambos os sistemas. Para as estruturas com altos valores de ΔE verifica-se ausência de camadas atômicas bem definidas, resultando em estruturas pouco compactas, de forma condizente com as estruturas apresentadas na Figura 5. Para as estruturas com ΔE próximo de 0, nota-se o surgimento de camadas atômicas bem definidas, ou seja, há a tendência para formação de estruturas mais compactas e com maior ordenamento atômico.

Figura 5 – Algumas estruturas maior e menor energia obtidas para Al_{55}, Cu_{55} e Zr_{55}, e suas respectivas variações de energia (ΔE) em relação a configuração de menor energia.



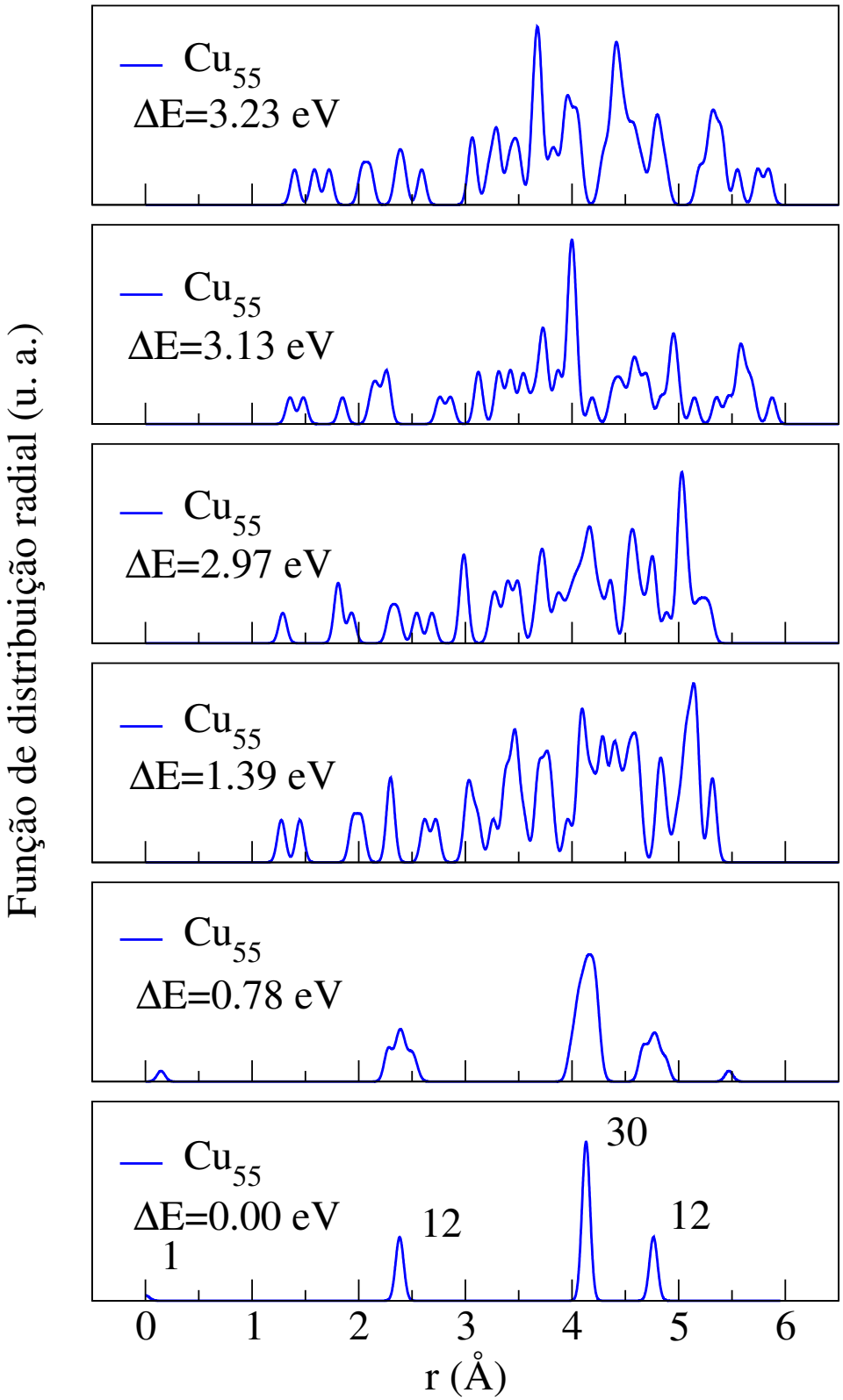
Fonte: De Souza et al (78).

Figura 6 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para o *nanocluster* de Al_{55}. Em que $r = 0$ Å representa o centro de gravidade do nanocluster e ΔE é a variação de energia entre as estruturas de menor e maior energia.



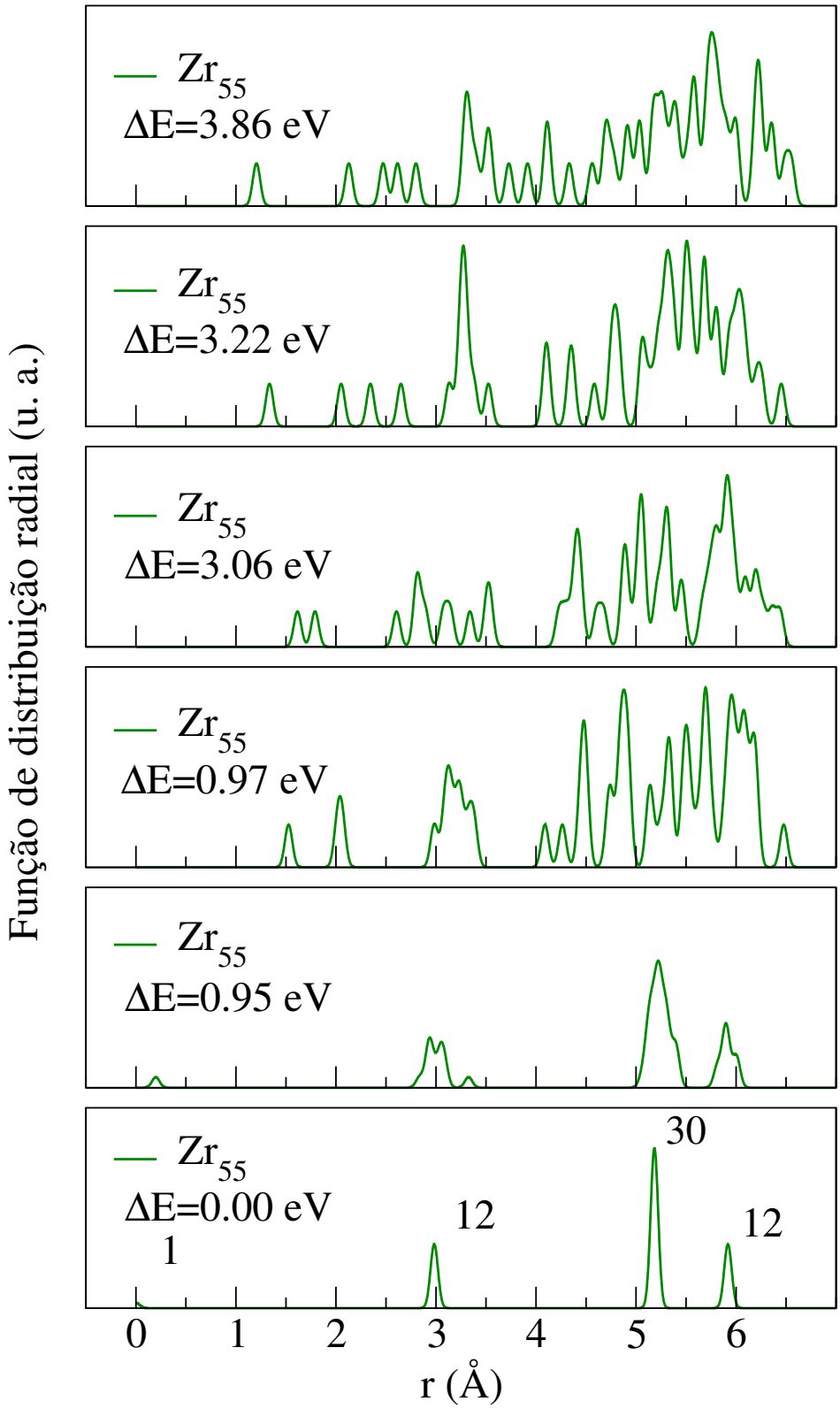
Fonte: De Souza et al (78).

Figura 7 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para o *nanocluster* de Cu_{55}. Em que $r = 0$ Å representa o centro de gravidade do *nanocluster* e ΔE é a variação de energia entre as estruturas de menor e maior energia.



Fonte: De Souza et al (78).

Figura 8 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para o *nanocluster* de Zr_{55}. Em que $r = 0$ Å representa o centro de gravidade do *nanocluster* e ΔE é a variação de energia entre as estruturas de menor e maior energia.



Fonte: De Souza et al (78).

Para as estruturas de menor energia, $\Delta E = 0$, observa-se a mesma tendência em ambos os sistemas. Este resultado mostra que os 55 átomos encontram-se distribuídos em camadas bem definidas no *nanocluster*, sendo 1 átomo no centro, seguido de uma camda com 12 átomos e uma segunda camada com 42 átomos divididos em duas subcamadas, em que a primeira contém 30 átomos e a segunda 12 átomos. Desta forma, verifica-se que as estruturas putativas de menor energia obtidas para as composições puras são compactas do tipo icosaédrica (icosaedro de Mackay), conforme pode ser observado nas estruturas apresentadas na Figura 5.

Além disso, verifica-se a influência do raio atômico na distribuição dos átomos no *nanocluster*, ou seja, para o sistema formado por átomos de maior raio atômico, caso do Zr_{55}, nota-se que suas camadas atômicas apresentam maior distância em relação ao centro da estrutura e, assim, correspondendo em uma maior estrutura, conforme pode ser visto na Figura 8. De modo análogo, esta tendência é verificada para Al_{55} e Cu_{55}, respectivamente, uma vez que o Cu apresenta menor raio atômico.

Com respeito as camadas atômicas, as diferentes distâncias entre estas sugerem que os átomos destas estruturas apresentam diferentes comprimentos de ligação. Assim, esta diferença é mais um indicativo para a formação da estrutura icosaédrica para as composições puras, pois a estrutura icosaédrica tende a ser formada buscando aliviar as tensões internas causadas pelos diferentes comprimentos de ligação entre os átomos internos e da superfície. Em relação à forma, as estruturas de menor energia obtidas para os sistemas puros apresentam 20 superfícies (111), que compõem as 20 faces do icosaedro.

Número de coordenação efetiva e comprimento médio de ligação

Na Tabela 2, econtram-se os valores de ECN e d_{av} obtidos para algumas estruturas de maior energia ($\Delta E \neq 0$) e de menor energia ($\Delta E = 0$) para os *nanoclusters* puros de Al, Cu e Zr para 55 átomos. Por meio do modelo de esferas rígidas ($R_A = d_{av}/2$) foi possível obter o raio atômico de Al, Cu e Zr e, assim, comparar os valores de ECN e raio atômico (R_A) das estruturas obtidas neste trabalho com os dados experimentais dos respectivos materiais em sua fase *bulk*.

Dos valores apresentados na Tabela 2, observa-se a evolução dos *nanoclusters* de maior energia para os de menor energia, ou seja, verifica-se aumento dos valores de ECN e d_{av}. Este aumento é oriundo de efeitos observados anteriormente para as RDF, que são devidos a formação de camadas atômicas e a alta compactação estrutural, isto é, os átomos estão mais próximos uns dos outros, resultando no aumento do número de ligações interatômicas e indicando os maiores valores de ECN. Já o aumento nos valores de d_{av} é devido à estrutura icosaédrica apresentar maior comprimento de ligação entre os átomos da superfície.

Comparando-se com os materiais na fase *bulk*, verifica-se que os *nanoclusters* apresentam menor coordenação. Este resultado é devido à diferença de coordenação entre os átomos da

Tabela 2 – Valores de ECN, d_{av}, raio do *nanocluster* (R_P) e raio atômico (R_A) obtidos para os *nanocluster* puros de 55 átomos. Em que ΔE é a variação de energia em relação a estrutura de menor energia e CN e R_A^{bulk} são, respectivamente, o número de coordenação e raio atômico experimental dos materiais na fase *bulk* extraídos de (77).

Sistema	ΔE(eV)	ECN	d_{av}(Å)	R_P(Å)	R_A(Å)	CN	R_A^{bulk}(Å)
	2,19	7,86	2,78	6.30	1,39	12,00	1,43
	2,10	7,92	2,78	5.90	1,39	12,00	1,43
Al_{55}	1,74	7,96	2,79	6.03	1,39	12,00	1,43
	0,47	8,32	2,79	5.68	1,39	12,00	1,43
	0,46	8,32	2,80	5.90	1,40	12,00	1,43
	0,00	8,45	2,80	5.33	1,40	12,00	1,43
	3,23	7,87	2,47	5.73	1,23	12,00	1,28
	3,13	7,86	2,47	5.76	1,23	12,00	1,28
Cu_{55}	2,97	7,85	2,46	5.21	1,23	12,00	1,28
	1,39	8,10	2,47	5.26	1,23	12,00	1,28
	0,78	8,29	2,48	5.22	1,24	12,00	1,28
	0,00	8,42	2,49	4.76	1,24	12,00	1,28
	3,86	7,78	3,08	6.45	1,54	12,00	1,60
	3,22	7,92	3,09	6.33	1,54	12,00	1,60
Zr_{55}	3,06	7,83	3,08	6.36	1,54	12,00	1,60
	0,97	8,15	3,10	6.36	1,55	12,00	1,60
	0,95	8,17	3,10	5.97	1,55	12,00	1,60
	0,00	8,41	3,11	5.91	1,55	12,00	1,60

superfície e interior do *nanocluster*. Desta forma, é possível fazer uma análise dos valores de ECN para os átomos pertencentes a cada camada da estrutura icosaédrica obtida para as composições puras. Para o Al_{55}, Cu_{55} e o Zr_{55} têm-se um átomo central de coordenação 12, os 12 átomos da primeira camada apresentam coordenação próxima de 12 e, em relação aos átomos da segunda camada, 30 possuem coordenação aproximadamente igual a 8 e os 12 átomos que formam os vértices do icosaedro apresentam coordenação próxima de 6. Assim, fica clara a forte presença de efeitos de superfície na redução do ECN, que é atribuída ao menor número de ligação entre os átomos da superfície do *nanocluster*.

Com relação aos raios atômicos (R_A), apresentados na Tabela 2, observa-se que as estruturas de menor energia dos *nanoclusters* de Al_{55}, Cu_{55} e Zr_{55} apresentam menores R_A quando comparados aos respectivos materiais metálicos na fase *bulk*. Esta diferença pode ser atribuída devido a redução do comprimento de ligação entre os átomos da superfície e interior do *nanocluster*. Com relação ao raio da partícula (R_P), tem-se que este é menor para as estruturas de mais baixa energia, o que é justificado pela alta compactação estrutural apresentada por estas configurações, o que gera um efeito de contração.

3.1.3 Parâmetros estruturais dos *nanoclusters* puros de 561 átomos

Na Figura 9 tem-se a representação de algumas estruturas de maior e menor energia obtidas para os *nanoclusters* puros de 561 átomos para Al, Cu e Zr, considerando a variação de energia (ΔE) entre as estruturas de modo similar ao apresentado para os *nanoclusters* puros de 55 átomos.

Função de distribuição radial central

Nas Figuras 10, 11 e 12 têm-se as RDF$_c$ obtidas para os *nanoclusters* de Al, Cu e Zr para 561, tanto para algumas estruturas de maior energia como para as estruturas de menor energia, ambas representadas na Figura 9.

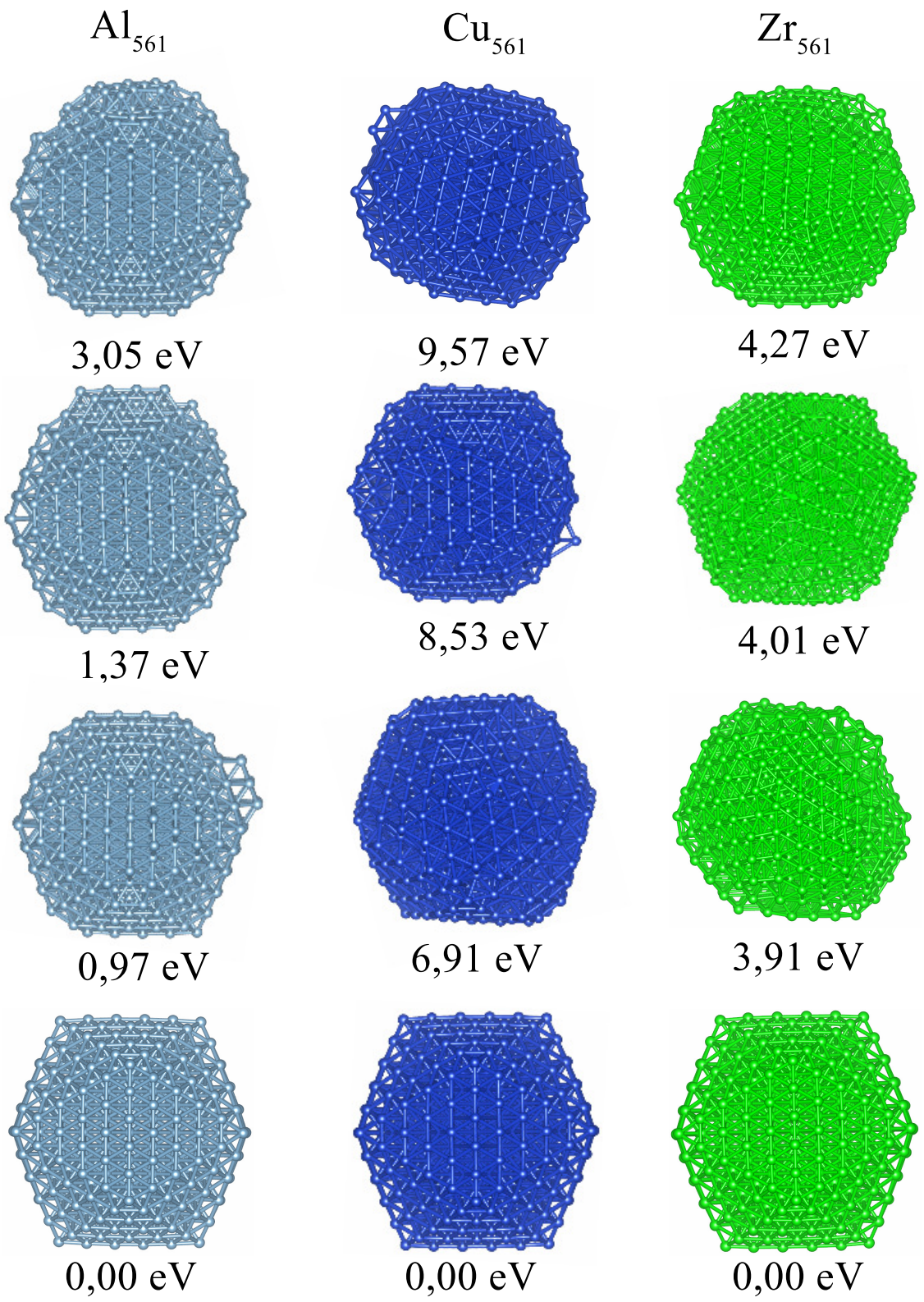
Por meio das Figuras 10, 11 e 12, verifica-se para as estruturas de maior energia, $\Delta E \neq 0$, a ausência de camadas atômicas bem definidas e de um átomo central ocupando o centro do *nanocluster*, o que contribui para a formação de estruturas pouco compactas, conforme pode ser visto na Figura 9, semelhante ao que ocorre para os sistemas puros de 55 átomos. Esta descompactação estrutural pode ser atribuída pela presença de alguns átomos destacados, em relação à superfície do *nanocluster*, formando poucas ligações e, assim, gerando estruturas distorcidas que resultam em menor estabilidade estrutural.

Para as estruturas putativas de menor energia, $\Delta E = 0$, verifica-se que os 561 átomos estão distribuídos em camadas atômicas bem definidas, de forma semelhante aos *nanoclusters* de 55 átomos, porém, para esse caso verifica-se que o átomo central é seguido por 5 camadas contendo 12, 42, 92, 162 e 252 átomos, respectivamente, e deste modo, formando estruturas compactas do tipo icosaédrica para os *nanoclusters* puros de 561 átomos, conforme é visto na Figura 9.

Semelhante aos *nanoclusters* de 55 átomos, nota-se a dependência do raio atômico na distribuição dos átomos em camadas. Além disso, tem-se que as 5 camadas dos *nanoclusters* de 561 átomos são subdivididas em subcamadas, sendo que a primeira é única não subdividia. Assim, a segunda, terceira, quarta e quinta camadas são subdivididas em duas, três, quatro e cinco subcamadas, respectivamente, em que cada subcamda possui forma icosaédrica e o aumento do número de átomos por camada representa a evolução da estrutura icosaédrica em relação ao aumento do tamanho do sistema. Com relação ao número de átomos por camada, este é apresentado nos picos das RDF$_c$ das estruturas putativas de menor energia dos sistemas Al, Cu e Zr exibidos nas Figuras 10, 11 e 12.

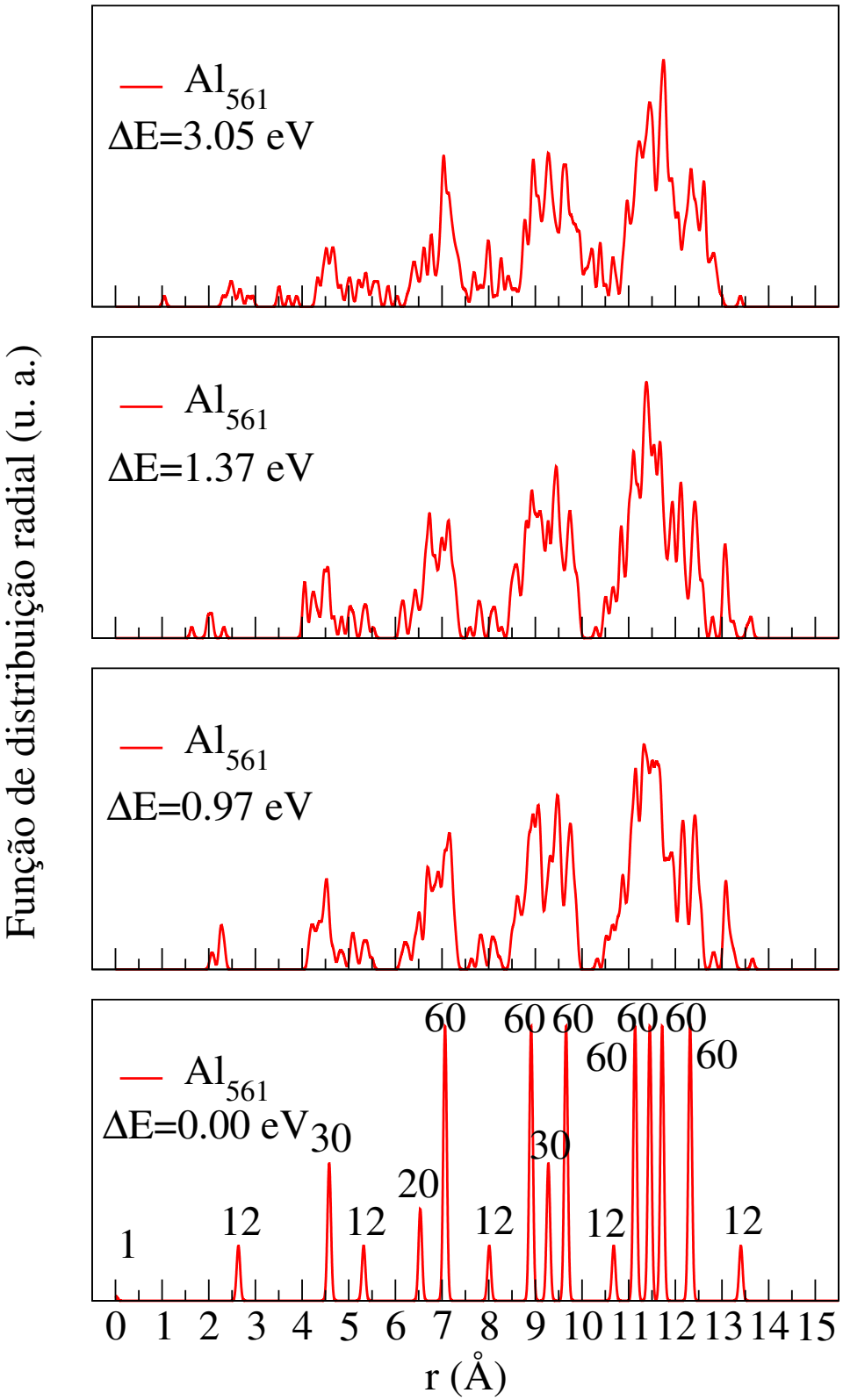
Analisando as RDF$_c$ para as estruturas putativas de menor energia, observa-se que à medida que se aumenta o do número de camadas verifica-se menor distanciamento entre elas e, ainda, diminuição das distâncias entre as subcamadas. Assim, tem-se explícita a diferença nos comprimentos de ligação entre os átomos internos e da superfície do *nanocluster*, que contribui na formação de superfícies (111) para aliviar as tensões internas causadas pelos diferentes

Figura 9 – Algumas estruturas putativas de menor energia obtidas para Al_{561}, Cu_{561} e Zr_{561}, e suas respectivas variações de energia (ΔE) em relação à estrutura de menor energia.



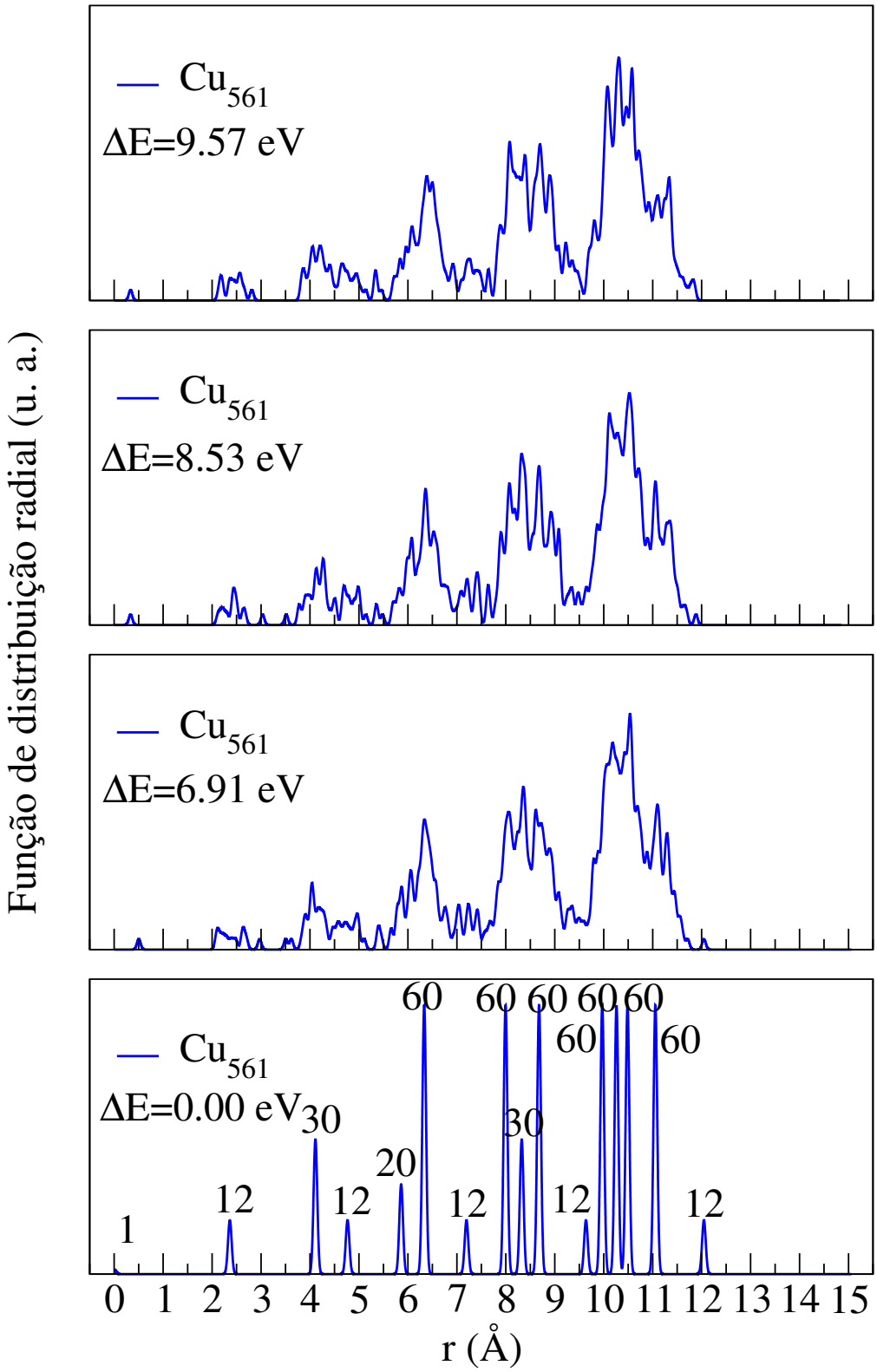
Fonte: De Souza et al (78).

Figura 10 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para o *nanocluster* de Al_{561}. Em que $r = 0$ Å representa o centro de gravidade do *nanocluster* e ΔE é a variação de energia entre as estruturas de menor e maior energia.



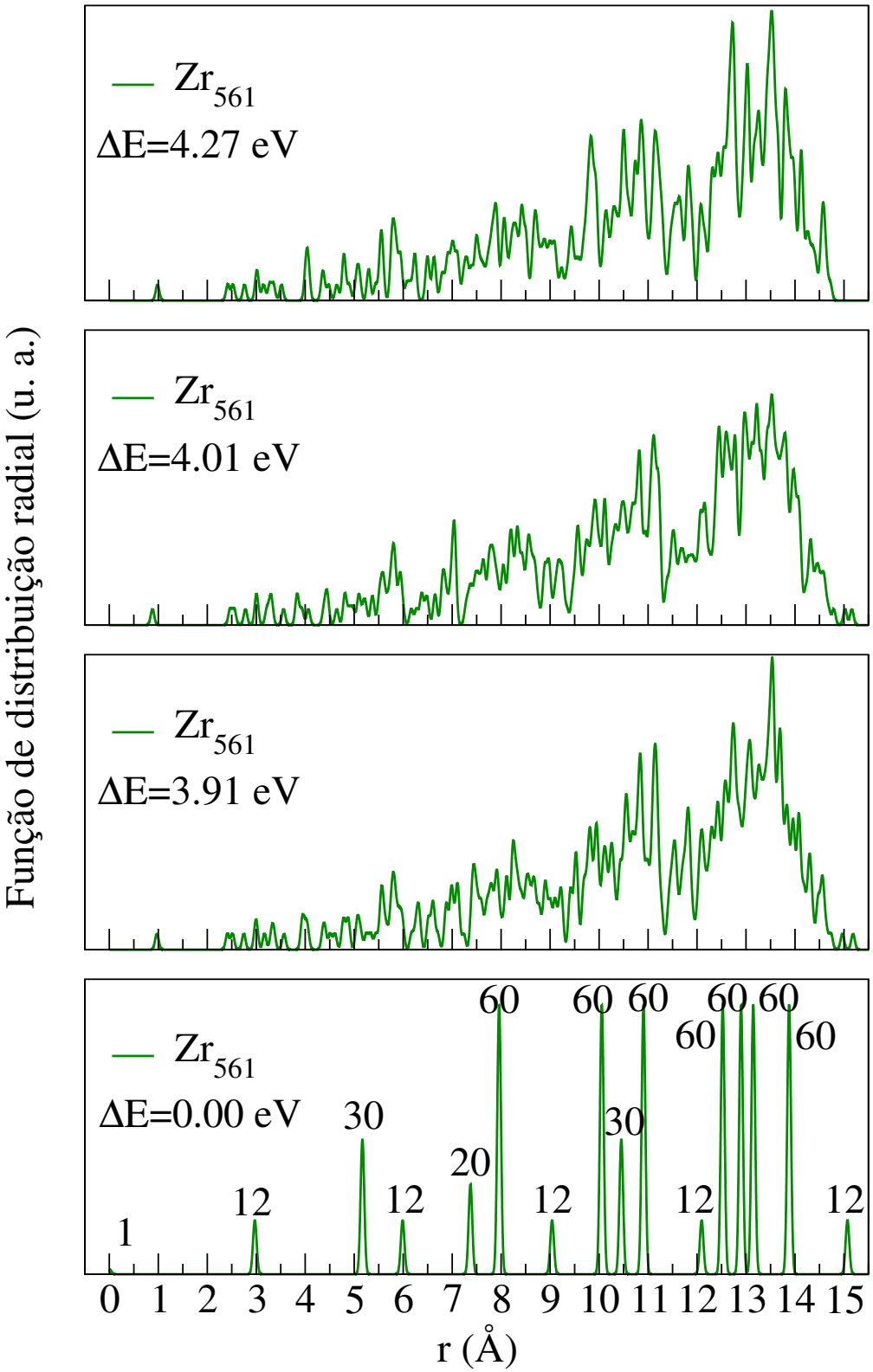
Fonte: De Souza et al (78).

Figura 11 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para o *nanocluster* de Cu_{561}. Em que $r = 0$ Å representa o centro de gravidade do *nanocluster* e ΔE é a variação de energia entre as estruturas de menor e maior energia



Fonte: De Souza et al (78).

Figura 12 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para o *nanocluster* de Zr_{561}. Em que $r = 0$ Å representa o centro de gravidade do *nanocluster* e ΔE é a variação de energia entre as estruturas de menor e maior energia.



Fonte: De Souza et al (78).

comprimentos de ligação presentes na estrutura.

Número de coordenação efetiva e comprimento médio de ligação

De forma semelhante aos *nanoclusters* puros de 55 átomos, na Tabela 3 têm-se os valores de ECN, d_{av}, R_A, R_P obtidos para as estruturas de maior energia ($\Delta E > 0$) como também para as estruturas de menor energia ($\Delta E = 0$) dos sistemas Al_{561}, Cu_{561} e Zr_{561}.

Tabela 3 – Valores de ECN, d_{av}, raio do *nanocluster* (R_P) e raio atômico (R_A) obtidos para os *nanoclusters* puros de 561 átomos. Em que ΔE é a variação de energia em relação à estrutura de menor energia e CN e R_A^{bulk} são, respectivamente, número de coordenação e raio atômico experimental dos materiais na fase *bulk* extraídos de (77).

Sistema	ΔE(eV)	ECN	d_{av}(Å)	R_P(Å)	R_A(Å)	CN	R_A^{bulk}(Å)
	3,05	10,07	2,81	13,19	1,40	12,00	1,43
	1,37	10,14	2,81	13,32	1,40	12,00	1,43
Al_{561}	0,97	10,16	2,81	13,34	1,40	12,00	1,43
	0,00	10,29	2,81	13,40	1,40	12,00	1,43
	9,57	10,05	2,51	11,68	1,25	12,00	1,28
	8,53	10,07	2,51	11,73	1,25	12,00	1,28
Cu_{561}	6,91	10,08	2,51	11,84	1,25	12,00	1,28
	0,00	10,29	2,52	12,04	1,26	12,00	1,28
	4,27	9,93	3,15	14,94	1,57	12,00	1,60
	4,01	9,95	3,15	15,26	1,57	12,00	1,60
Zr_{561}	3,91	9,95	3,15	15,25	1,57	12,00	1,60
	0,00	10,28	3,16	15,12	1,58	12,00	1,60

Na Tabela 3, observa-se o aumento dos valores de ECN e d_{av} à medida que se aproxima das estruturas de menor energia. Este aumento, de forma semelhante aos *nanoclusters* de 55 átomos, deve-se a formação de camadas atômicas, isto é, maior compactação estrutural, indicando o aumento do número de ligações entre os átomos e, assim, aumentando a coordenação. Comparando-se os valores do ECN e d_{av} obtidos para os *nanoclusters* de 55 e 561 átomos, verifica-se o aumento destes valores para os sistemas de 561 átomos. Este resultado é atribuído ao crescimento do sistema, ou seja, mais átomos no interior da estrutura resultando em maior número de vizinhos e o aumento da superfície conferindo maiores comprimentos de ligação.

Comparando-se com os materiais na fase *bulk*, verifica-se que os *nanoclusters* de 561 átomos apresentam redução nos valores do ECN, isto é devido à diferença de coordenação entre átomos do interior e da superfície da estrutura, o que não é verificado para os materiais na fase *bulk*, conforme já discutido anteriormente. Assim, de modo análogo ao realizado para os *nanoclusters* de 55 átomos, é feita a caracterização dos átomos de cada camada pertencente ao icosaedro pelo seu respectivo valor de ECN. Logo, os *nanoclusters* de Al_{561}, Cu_{561} e Zr_{561} apresentam um átomo central com coordenação 12,00, seguido da primeira, segunda, terceira e quarta camadas com 12, 42, 92 e 162 átomos, respectivamente, apresentando coordenação aproximadamente igual a 12. Enquanto que, a quinta camada apresenta 240 átomos com

coordenação aproximadamente igual a 8 seguido de 12 átomos com coordenação próxima de 6, totalizando os 252 átomos da quinta camada do *nanocluster* de 561 átomos.

Conforme apresentado no parágrafo anterior, fica clara a diferença da coordenação entre os átomos internos e superficiais, uma vez que estes fazem menos ligações, indicando os menores valores do ECN quando comparados com os materiais na fase *bulk*. Entretanto, os valores do ECN calculados para o caso dos *nanoclusters* de 561 átomos apresentam aumento quando comparado com o sistema de 55 átomos, em que este aumento é devido ao maior número de camadas e, assim, maior quantidade de átomos formando ligações, indicando o maior número de vizinhos e, assim, maiores valores para o ECN.

Com respeito ao R_A, apresentados na Tabela 3, nota-se que os valores obtidos para as estruturas de menor energia para os *nanoclusters* puros de 561 átomos apresentam redução quando comparados aos materiais na fase *bulk*. Em que este resultado é atribuído aos menores comprimentos de ligação entre os átomos internos do icosaedro. Vale-se ressaltar o aumento do raio atômico para os sistemas de 561 átomos, quando comparados aos sistemas de 55 átomos, em que este aumento é reflexo do crescimento do sistema, que contribui para maiores comprimentos de ligação devido ao aumento da superfície icosaédrica. Outra comparação com o sistema de 55 átomos é referente ao R_P, que apresenta aumento para os *nanoclusters* de 561 átomos, sendo esperado devido ao maior número de átomos para este sistema.

Capítulo 4

Resultados: Nanoligas binárias e ternárias

4.1 Nanoligas binárias

4.1.1 Parâmetros energéticos

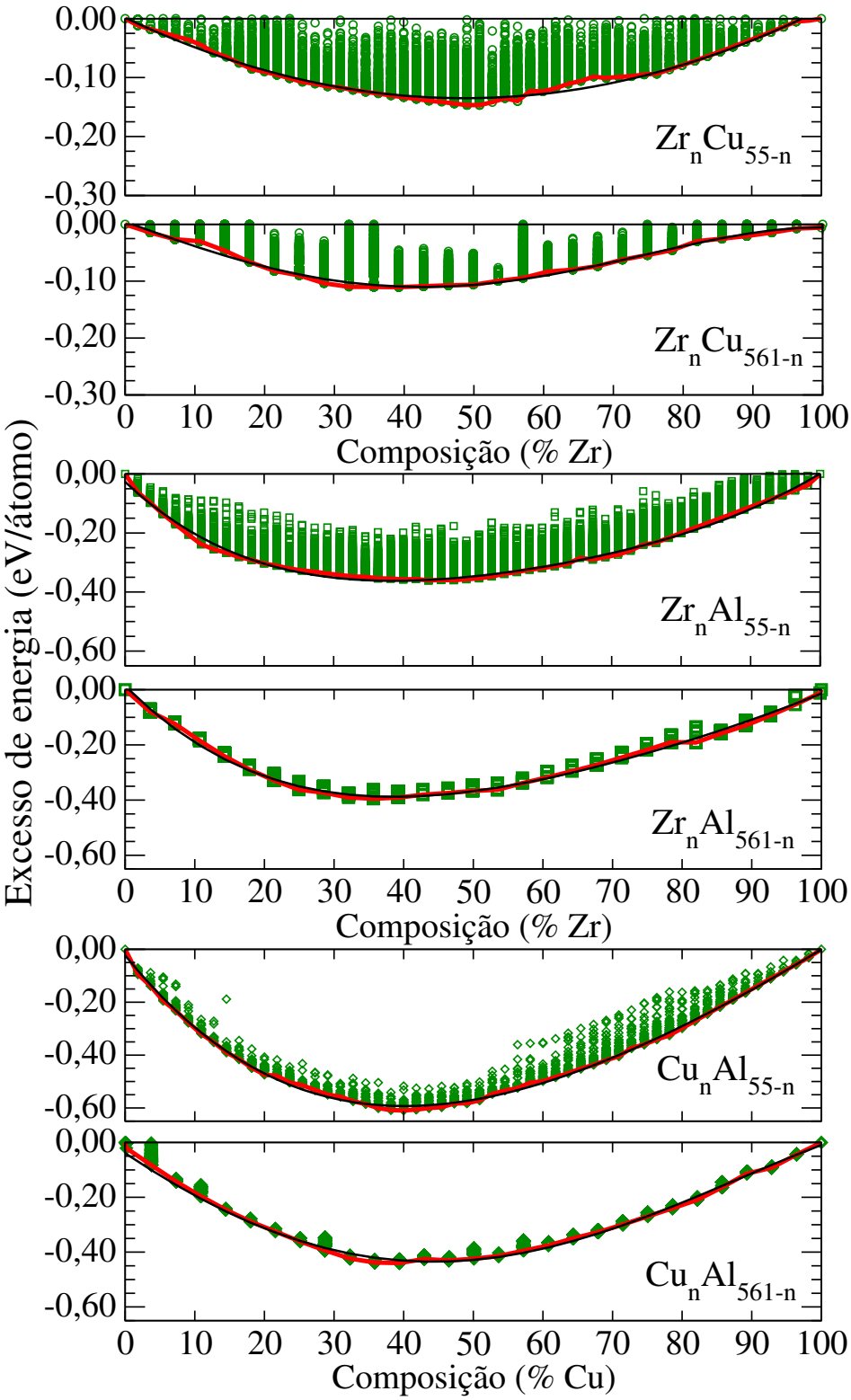
Energia de excesso

A princípio, dois diferentes elementos metálicos podem ser combinados para formar um composto bimetálico. Entretanto, a energia deste sistema bimetálico pode ser maior ou menor que a energia dos compostos unários (71). Para avaliar a estabilidade relativa das nanoligas obtidas foi feito o cálculo de E_{exc} de cada sistema bimetálico em relação as composições puras de mesmo tamanho.

Na Figura 13 tem-se os valores de E_{exc} determinados para os sistemas estudados, dos quais pode-se concluir que todos os sistemas apresentam o mesmo comportamento, ou seja, $E_{exc} < 0$. Portanto, da definição de E_{exc}, é possível afirmar que todas as nanoligas de ZrCu, ZrAl e CuAl para 55 e 561 átomos são energeticamente estáveis. Além disso, este resultado indica que a mistura estre as espécies químicas é favorecida, uma vez que valor positivo para E_{exc} é esperado para o caso em que há segregação atômica.

No caso do sistema ZrCu, a substituição de átomos de Cu na estrutura icosaédrica (i.e. Cu_{55} e Cu_{561}) por átomos de Zr decresce o valor de E_{exc} quase que de forma contínua até atingir um valor mínimo para uma específica composição do sistema ZrCu, a partir daí, tem-se o aumento do valor de E_{exc} até $0,00$ eV para a composição de Zr puro (i.e. estrutura icosaédrica para ambos tamanhos). Similar comportamento foi também obtido para os sistemas ZrAl e CuAl, como é mostrado Figura 13. Este comportamento pode ser observado por meio dos ajustes de curva polinomial (linhas na cor preta), apresentados na Figura 13, os quais

Figura 13 – Gráfico da energia de excesso (E_{exc}) para os sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n} e Cu_nAl_{m-n} ($m = 55$ e $m = 561$). As curvas vermelhas representam as estruturas putativas de menor energia, as curvas pretas representam os ajustes de curva polinomial com relação às estruturas de menor energia e os símbolos em verde representam as estruturas de maior energia.



Fonte: De Souza et al (78).

apresentam comportamento aproximadamente parabólico. Resultados similares são observados em cálculos de DFT para diferentes nanoligas de 55 átomos, como por exemplo, PtFe, PtCo, PtNi, PtCu e PtZn (42, 79).

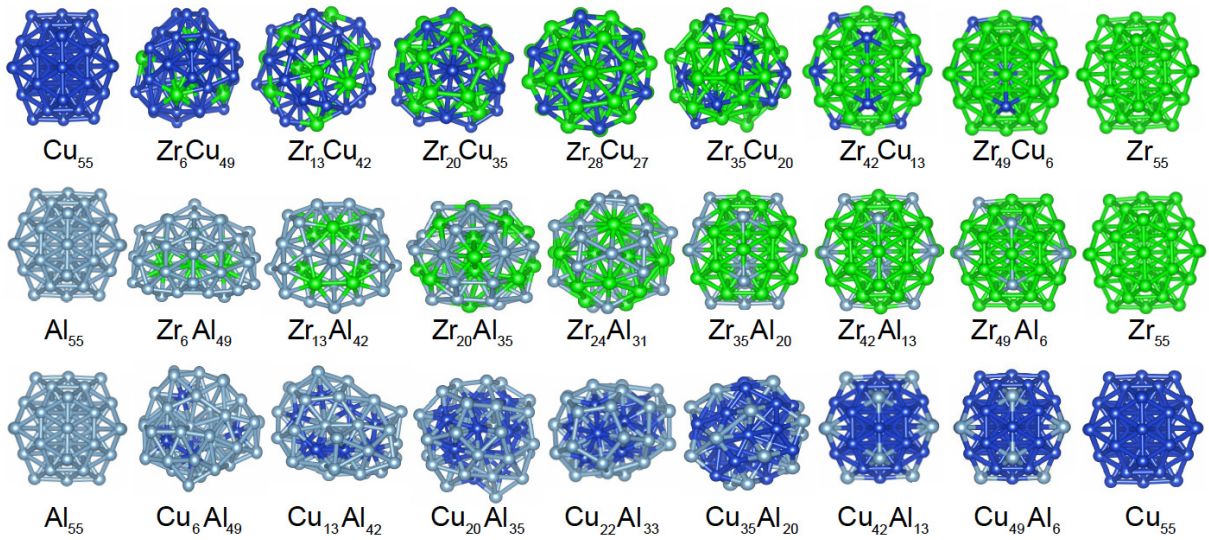
As composições que minimizam E_{exc} para os sistemas Zr_nCu_{55-n}, Zr_nAl_{55-n} e Cu_nAl_{55-n} são, 51% de Zr ($n = 28$), 44% de Zr ($n = 24$) e 40% de Cu ($n = 22$), respectivamente. Para os sistemas de 561 átomos as composições mais favoráveis correspondem a 39% de Zr ($n = 220$), 36% de Zr ($n = 200$) e 39% de Cu ($n = 221$), respectivamente. Estes resultados mostram que, com o aumento do tamanho, a quantidade de Zr necessária para minimizar E_{exc} diminui significativamente, indicando a presença de efeito de tamanho. Entretanto, o mínimo de E_{exc} é aproximadamente o mesmo para CuAl em amobos os tamanhos, significando que a composição do sistema CuAl que apresenta máxima estabilidade energética não está sujeita a efeitos de tamanho.

Além disso, pode ser visto que o valor mínimo do E_{exc} apresenta dependência com o sistema, isto é, apresenta maior magnitude para CuAl em relação ao sistema ZrCu, sugerindo que a substituição de parte dos átomos de Zr por Al no sistema ZrCu pode aumentar a estabilidade do sistema ZrCuAl, que pode ser um importante fator em suas propriedades estruturais e mecânicas, isto é, tem sido reportado na literatura que adicionando Al na fase *bulk* da liga ZrCu aumenta a tendência de formação a vidro deste sistema, bem como a estabilidade do vidro contra a cristalização do líquido super-resfriado (80)

4.1.2 Parâmetros estruturais

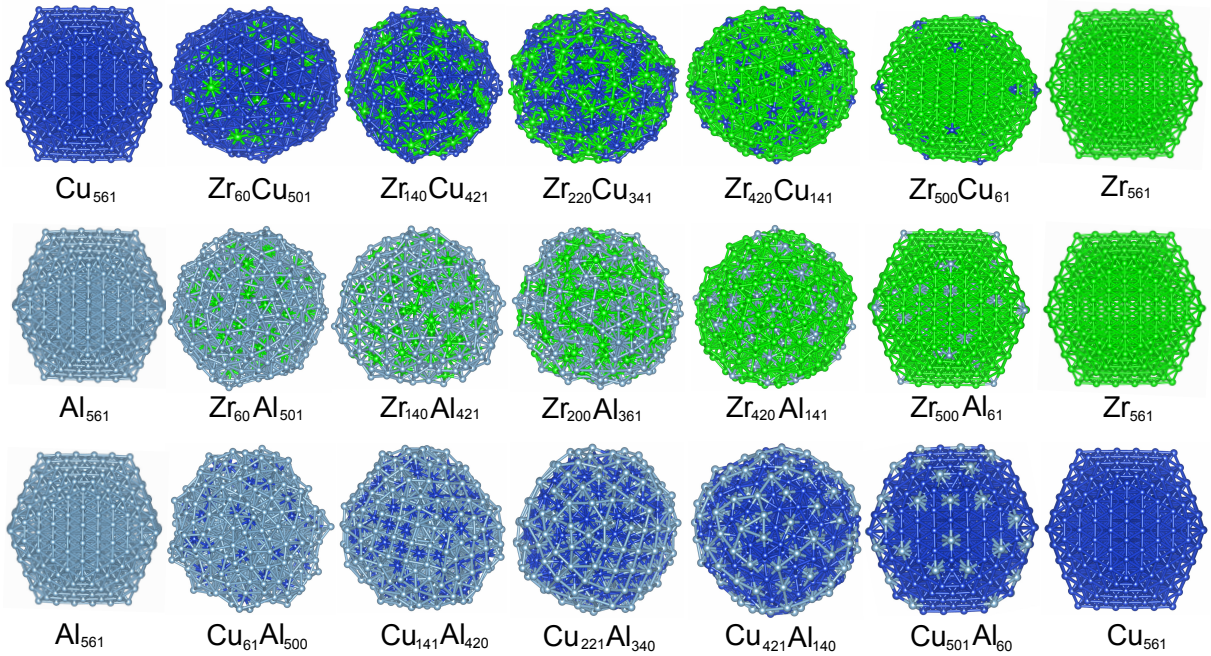
Neste trabalho foram obtidas aproximadamente 10^6 estruturas e devido a este grande número de configurações foi feita a seleção de algumas estruturas de menor energia dos sistemas ZrCu, ZrAl e CuAl, as quais encontram-se representadas nas Figuras 14 e 15.

Figura 14 – Algumas estruturas putativas de menor energia obtidas para as nanoligas binárias dos sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n} e Cu_nAl_{m-n} $(m = 55)$.



Fonte: De Souza et al (78).

Figura 15 – Algumas estruturas putativas de menor energia obtidas para as nanoligas binárias dos sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n} e Cu_nAl_{m-n} $(m = 561)$.



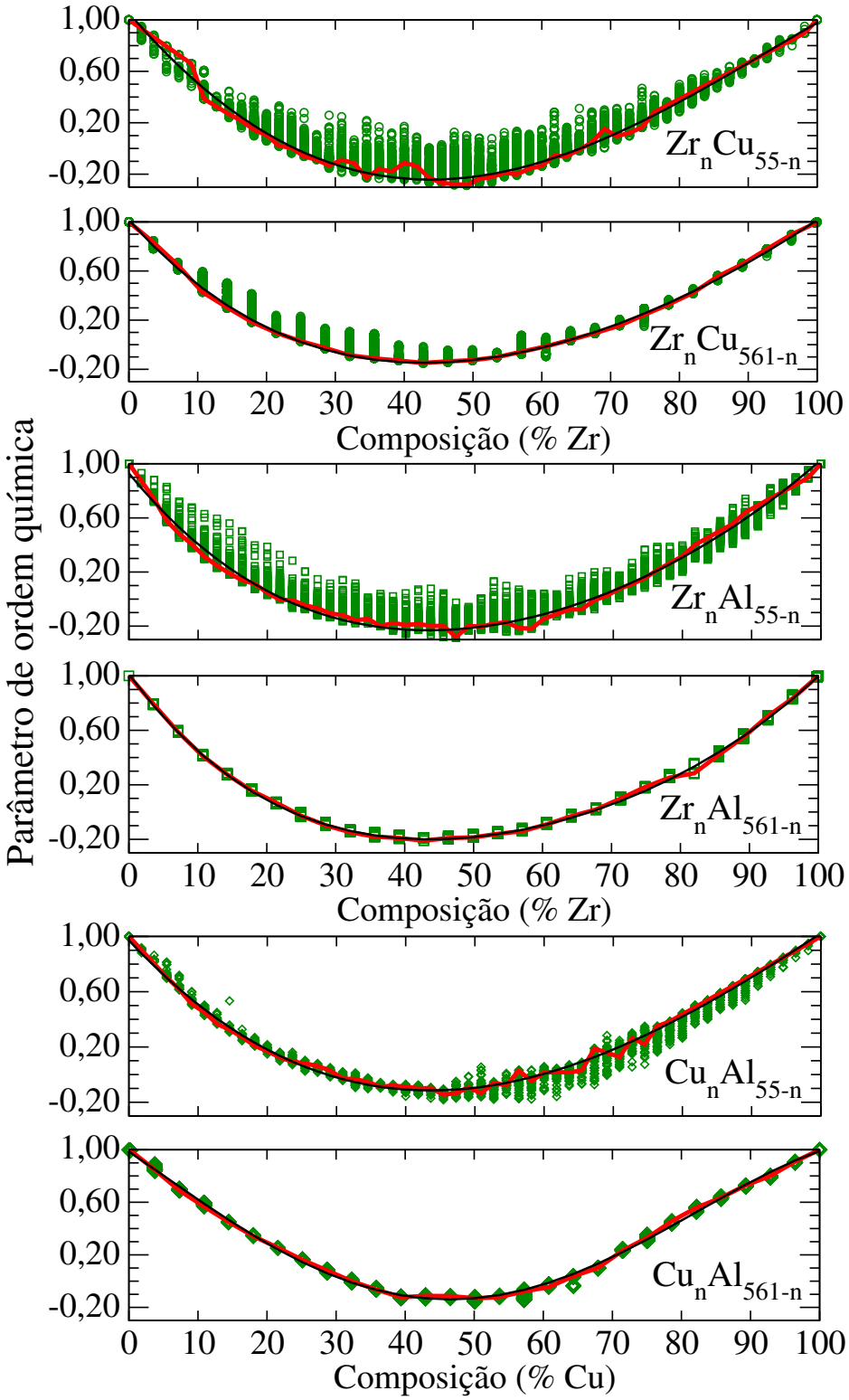
Fonte: De Souza et al (78).

Parâmetro de ordem química

Para complementar os resultados obtidos de E_{exc} foi feita a análise do parâmetro de ordem química, σ, que é bastante preciso na investigação da tendência da ordem química em função da composição, tomando em conta o número de ligações entre as espécies químicas

similares e diferentes, isto é, o número de ligações de $A-A$, $B-B$ e $A-B$.

Figura 16 – Gráfico do parâmetro de ordem química (σ) para os sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n} e Cu_nAl_{m-n} ($m = 55$ e $m = 561$). As curvas vermelhas representam as estruturas putativas de menor energia, as curvas pretas representam os ajustes de curva polinomial com respeito às estruturas de menor energia e os símbolos em verde representam as estruturas de maior energia.



Fonte: De Souza et al (78).

Para as partículas de ambos tamanhos e diferentes sistemas foi encontrado boa correlação entre o parâmetro de ordem química e o E_{exc}, isto é, ambos parâmetros apresentaram comportamento aproximadamente parabólico quando analisados em função da composição, Figura 16, que é também consistente com resultados de DFT para diferentes nanoligas de 55 átomos (42, 79).

De acordo com as análises realizadas, observa-se parcial segregação atômica para todos os sistemas, mesmo dado que $\sigma < 1,00$ para todos os sistemas binários, nota-se valores acima de zero para muitas composições. O parâmetro de ordem química passa por um valor mínimo para composições em que há um número comparável de átomos de cada espécie química, o que é esperado, pois para tais casos é inevitável não haver um expressivo número de ligações $A - B$.

O valor mínimo de σ é atingido próximo de $0,20$ para os três sistemas, indicando que o número de ligações $A - B$ é levemente maior que o número de ligações $A - A$ e $B - B$ adicionados. Na média, uma particular espécie química, tal como Zr, no sistema ZrCu, é cercado por átomos de ambas as espécies Cu e Zr, e não por átomos de apenas uma das espécies. A mesma tendência é também observada para os sistemas ZrAl e CuAl. Isto é consistente com resultados presentes na literatura para a fase *bulk* da liga ZrCu (36, 39).

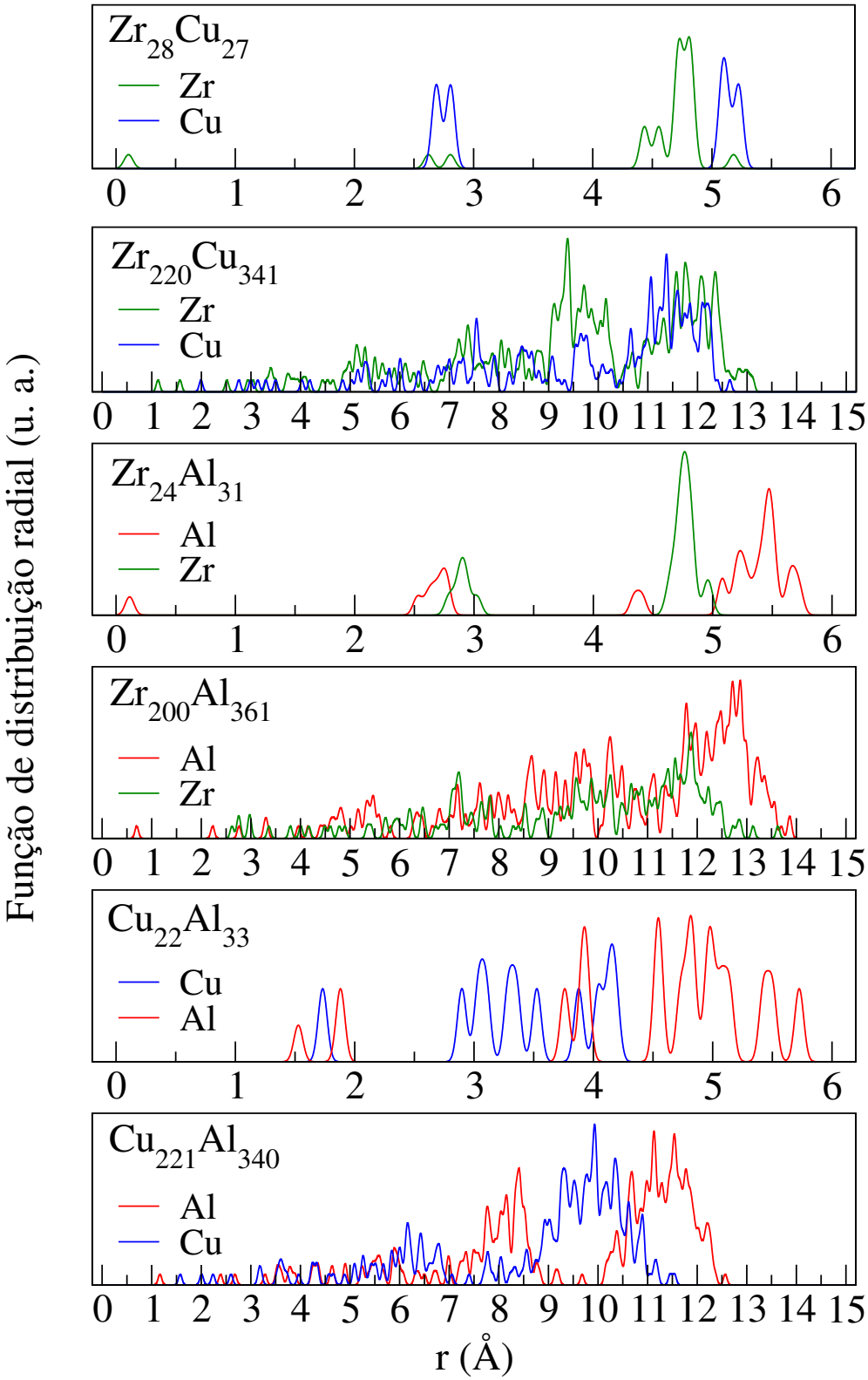
Função de distribuição radial central

O parâmetro de ordem química é uma ótima ferramenta para identificar a tendência de homogeneidade ou segregação entre as espécies químicas, entretanto, não fornece uma análise sobre a distribuição espacial dos átomos. Portanto, foi calculado a função de distribuição radial central (RDF_c) afim de obter o entendimento sobre a distribuição espacial das espécies químicas com relação ao centro da partícula e verificar informações a respeito da estrutura, homogeneidade e grau de segregação entre as espécies químicas. As RDF_c por espécie química em função da distância ao centro de gravidade para algumas composições dos sistemas estudados são mostrados na Figura 17, enquanto que as RDF_c para outras composições encontram-se no Apêndice A.

A composição $\text{Zr}_{28}\text{Cu}_{27}$, que minimiza E_{exc}, tem sua estrutura formada por um átomo de Zr no centro cercado por Cu (10 átomos) e Zr (2 átomos), isto é, a região interna é composta em maior parte por átomos de Cu, principalmente devido ao menor raio atômico do Cu comparado com Zr, reduzindo as tensões internas devido a liberação da energia de tensão na região interna da estrutura. Além do mais, é importante mensionar a baixa energia de superfície do Zr, favorecendo a migração de átomos de Zr para a região superficial da estrutura. A camada superficial contém átomos de Cu e Zr, mas os átomos de Zr estão localizados mais próximos da superfície ao invés dos pequenos átomos de Cu.

Aumentando o tamanho da partícula e inspecionando o sistema $\text{Zr}_{220}\text{Cu}_{341}$, nota-se similar tendência nas regiões interna e superfícial. Entretanto, há uma região compreendida

Figura 17 – Gráficos da função de distribuição radial central (RDF_c) das estruturas que minimizam a E_{exc} dos sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n} e Cu_nAl_{m-n} ($m = 55$ e $m = 561$) em unidades arbitrárias. Em que $r = 0$ Å é o centro de gravidade do *nanocluster*.



Fonte: Adaptado de De Souza et al (78).

entre $9,0$ Å e $10,5$ Å com uma maior concentração de Zr, enquanto que as concentrações de ambas as espécies são ligeiramente iguais na região superficial, em que é possível identificar a presença de camadas. Além do mais, foi identificado que há uma quantidade superior de átomos de Cu localizados abaixo da região superficial, e nunca imediatamente na superfície, assim, contribuindo para reduzir as tensões internas liberando a energia de tensão.

A tendência não difere muito para os sistemas ZrAl e CuAl, entretanto, é válido destacar o seguinte: (i) para $Zr_{24}Al_{31}$ e $Zr_{200}Al_{361}$, uma camada extra de átomos de Al estão localizados na região da superfície, provavelmente por causa da menor energia superficial da superfície de Al comparada com Zr. (ii) O sistema CuAl segue a mesma tendência exibida para o sistema ZrAl, isto é, átomos de Al estão localizados na região superficial, que é consistente com a tendência de energia superficial, isto é, espécies químicas com menor energia superfícial localizam-se na superfície para reduzir a energia superficial.

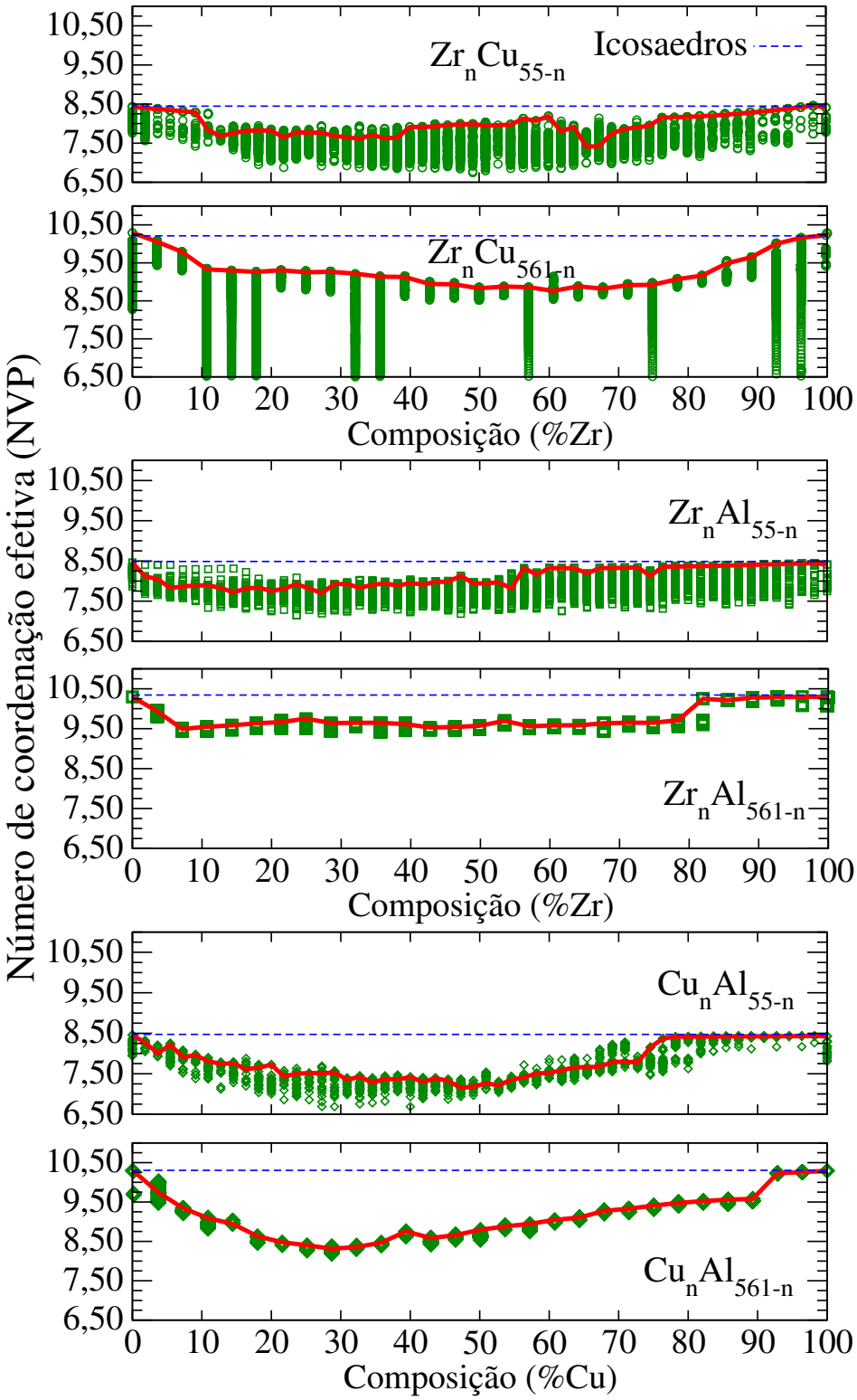
Em particular, para $Cu_{221}Al_{340}$, a região superficial pode ser separada em duas regiões, a superfície externa composta quase que inteiramente de átomos de Al e uma região sub-superficial composta de átomos de Cu. Portanto, nesta região superficial, há uma clara identificação de segregação entre os átomos de Cu e Al, mesmo que a região interna apresente uma distribuição quase homogênea entre as espécies químicas de acordo com as análises realizadas.

Número de coordenação efetiva

Conforme discutido na Seção 3 as estruturas putativas obtidas para Al_m, Cu_m e Zr_m apresentaram simetrica icosaédrica perfeita para $m = 55$ e 561, em que o mecanismo que conduz estas estruturas são dirigidos por efeitos geométricos (41). Estas estruturas apresentam alta compactação interna sendo terminadas por superfícies (111). Em princípio, estruturas icosaédricas podem ser formadas não apenas para composiçoes puras, mas também para nanoligas. Por exemplo, nas Figuras 14 e 15 pode ser visto que as superfícies (111) bem definidas desaparecem à medida que as nanoligas são formadas, mas não é claro se este comportamento ocorre para todas as composições, umas vez que apenas algumas estruturas são mostradas nas Figuras 14 e 15.

Assim, para investigar a formação de estruturas icosaédricas nas nanoligas, foi empregado o conceito coordenação efetiva (74–76), o qual fornece o ECN, expresso em números de vizinhos próximos (NVP). Na Figura 18 tem-se os valores de ECN obtidos para os sistemas ZrCu, ZrAl e CuAl. Para os sistemas puros os valores de ECN obtidos foram $8,45$, $8,42$ e $8,41$, respectivamente, para Al_{55}, Cu_{55} e Zr_{55}, com crescimento de $10,30$, $10,29$ e $10,28$ para Al_{561}, Cu_{561} e Zr_{561}, respectivamente. Desta forma, espera-se que os mesmos valores de ECN para estruturas icosaédricas das nanoligas de 55 e 561 átomos sejam preservados, todavia isto não é observado devido à diferenças oriundas de compressão e expansão das camadas atômicas quando comparadas com as estruturas icosaédricas ideais, em que todos os átomos são descritos pelo modelo de esferas rígidas. Assim, os valores $8,42$ - $8,45$ e $10,28$ - $10,30$ podem ser usados como modelo para identificar a formação de estruturas icosaédricas.

Figura 18 – Gráfico do Número de coordenação efetiva (ECN) para os sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n} e Cu_nAl_{m-n} ($m = 55$ e $m = 561$). As curvas vermelhas representam as estruturas putativas de menor energia, os símbolos em verde representam as configurações de maior energia e as linhas tracejadas em azul correspondem às estruturas icosaédricas.



Fonte: De Souza et al (78).

Tabela 4 – Classificação das estruturas putativas de menor energia para os sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n} e Cu_nAl_{m-n} ($m = 55$, 561) em estruturas icosaédricas perfeitas (ICO ideal), aproximadamente icosaédrica (ICO aproximada) ou icosaédricas distorcidas (ICO distorcidas) empregando ECN e técnicas de visualização direta.

	Zr_nCu_{m-n}		Zr_nAl_{m-n}		Cu_nAl_{m-n}	
	m		m		m	
	55	561	55	561	55	561
n ideal ICO	0 - 5 38 - 55	520 - 561	35 37 - 40 42 - 55	520 - 561	42 - 55	1
n aproximada ICO			36 41	460 480		
n distorcida ICO						521 - 541

Fonte: Adaptado de De Souza et al (78)

Da Figura 18 pode ser visto que, mediante a formação de nanoligas, os valores de ECN obtidos para várias composições resultam em próximos ou iguais aos valores obtidos para as composições puras, indicando que estruturas icosaédricas são preservadas para estas composições particulares, as quais podem ser observadas pelas linhas tracejadas em azul na Figura 18. Por exemplo, ZrAl e CuAl preservam suas estruturas icosaédricas para maiores concentrações de Zr e Cu, respectivamente, um fato que foi observado diretamente por inspeção e análise das estruturas por meio do *software* VESTA (81). Para algumas composições têm-se a redução dos valores de ECN, que é justificado devido a distorções e vacâncias na região central dos *nanoclusters* que contribuem para redução da coordenação.

Assim, pela análise do ECN e pelo emprego de técnicas de visualização, foi possível identificar a formação de estruturas icosaédricas para os sistemas listados na Tabela 4, os demais sistemas que não se encontram nesta classificação foram identificadas como detentoras de simetria esférica. Como pode ser visto, as estruturas icosaédricas são preservadas apenas para casos em que há pequenas quantidades de uma das espécies químicas, enquanto que, uma vez que a composição é alterada na direção de similar fração de ambos elementos químicos há aumento na tensão devido à diferença entre os raios atômicos, resultando na descompactação estrutural. Isto é particularmente verdadeiro para o sistema CuAl no tamanho $m = 561$, que não mostra preferência por estruturas icosaédricas.

Comprimento médio de ligação

Baseado na lei empírica de Vegard (82), a média ponderada de uma solução sólida (Zr_nCu_{m-n}), denotada por $d_{av}^{Zr_nCu_{m-n}}$, pode ser estimada a uma temperatura constante por meio da regra de misturas, tal que

$$d_{av}^{Zr_nCu_{55-n}} = \frac{n}{55} d_{av}^{Zr_{55}} + \frac{(55-n)}{55} d_{av}^{Cu_{55}}, \tag{4.1}$$

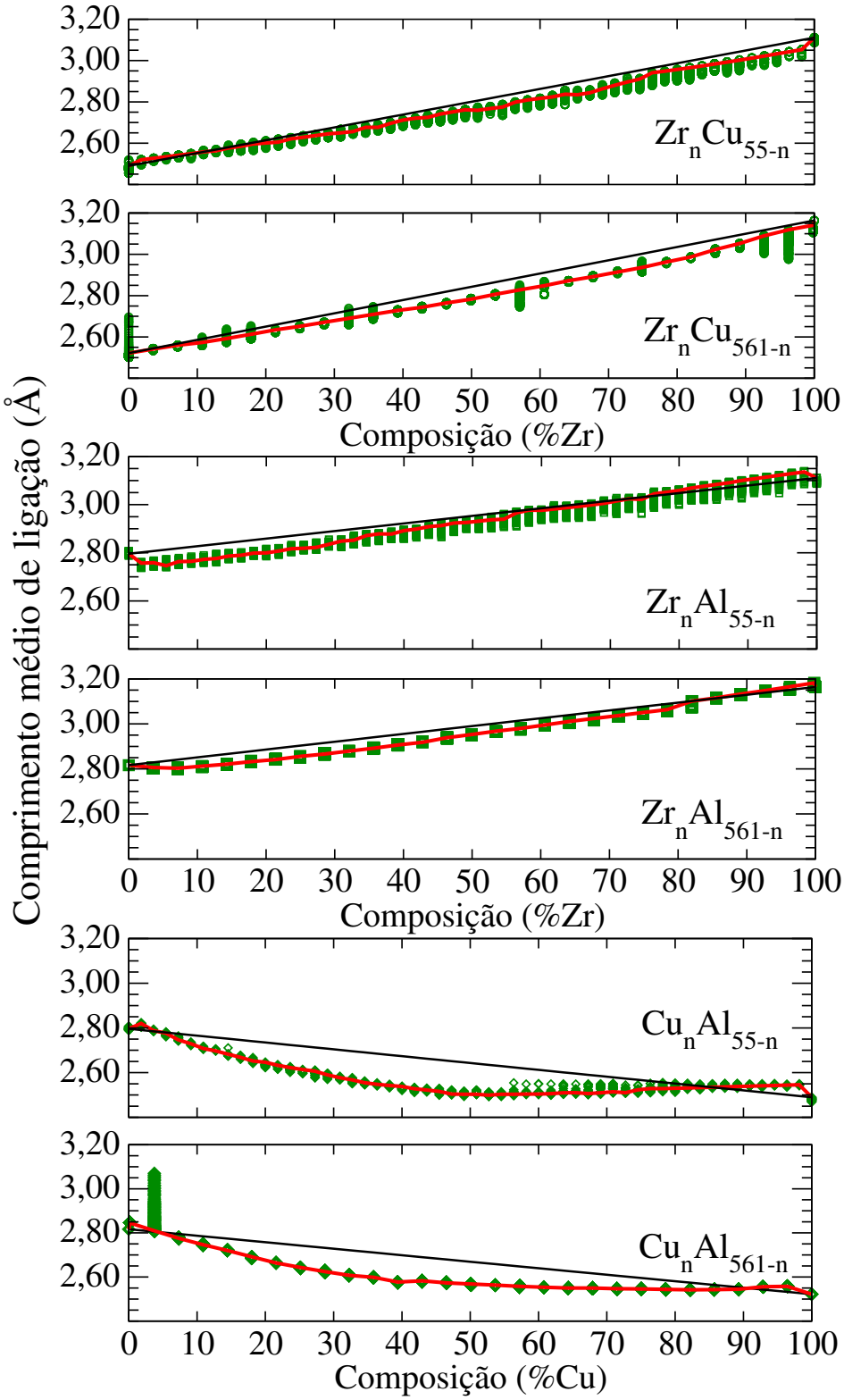
em que $d_{av}^{Zr_{55}}$ e $d_{av}^{Cu_{55}}$ são os comprimentos médios ponderados de ligação dos compostos puros. Assim, para uma liga que obedece a lei de Vegard, o d_{av} assume uma escala linear em função da composição (42, 83, 84). Para verificar a validade da lei de Vegard para as nanoligas obtidas neste trabalho, foi calculado o comprimento médio de ligação ponderado para cada átomo i dos sistemas, d_{av}^{i}, empregando o conceito de coordenação efetiva (74–76) (2.4.4). Aqui, d_{av} indica o resultado médio sobre todos os átomos da partícula. Os resultados para cada sistema e composição são mostrados na Figura 19 como uma função da composição.

De acordo com os resultados obtidos, o comprimento médio de ligação dos sistemas ZrCu e ZrAl segue a lei de Vegard quase de forma exata, sem apresentar efeitos de tamanho os valores de d_{av} são aproximadamente os mesmos para ambos tamanhos, $m = 55$ e $m = 561$. Isto pode ser visto na Figura 19 em que há pequenos desvios nos resultados obtidos para ZrCu e ZrAl dos valores obtidos para os sistemas puros. Portanto, embora muitas das nanoligas não adotem estrutura icosaédrica, os resultados de d_{av} para os sistemas binários podem ser atribuídos a lei de Vegard e ao comportamento apresentado pelas composições puras, isto é, um efeito estrutural local. Resultados similares têm sido obtidos por cálculos de primeiros princípios para sistemas de 55 átomos baseados em PtTM (TM= Fe, Co, Ni, Cu e Au) (42, 79, 83).

Embora muitos efeitos possam competir na estrutura atômica de ligas (84), o comportamento linear de d_{av}^{AB} pode ser atribuído a diferença do raio atômico, R_A, das espécies químicas A e B, isto é, efeitos de tamanho do átomo. Considerando os raios atômicos de Zr, Cu e Al, que são $1,60$, $1,28$ e $1,43$ Å, respectivamente. No caso dos sistemas puros, a estrutura icosaédrica tem cada átomo de sua região interna cercado por uma camada de 12 átomos, e a distância média de vizinhos próximos é $12 \times R_A$. A substituição de um átomo de Cu por um átomo de Zr na partícula Cu_m, contribui para aumentar o comprimento médio de ligação entre o átomo central e o vizinho próximo da primeira camada. A substituição de mais átomos de Cu por átomos de Zr aumentará o comprimento médio de ligação, fato que explica o comportamento linear do comprimento médio de ligação ponderado nos sistemas ZrCu e ZrAl.

Para o sistema CuAl, foi identificado grandes desvios entre o comportamento linear esperado dos resultados de d_{av} e os valores calculados de d_{av}, significando que o sistema CuAl não segue a lei de Vegard. Dos resultados obtidos, foi encontrado que substituindo átomos de Al no *nanocluster* puro Al_m por átomos de Cu há decréscimo no comprimento médio de ligação ponderado, como esperado, entretando esta redução é maior do que a prevista pela lei de Vegard. Entretanto, a substituição de átomos de Cu por átomos de Al no *nanocluster* puro Cu_m conduz a um aumento do comprimento médio de ligação ponderado, como esperado devido ao maior raio atômico do Al quando comparado com o Cu, apresentando pequenos desvios entre os valores previstos e calculados. Além disso, para as composições em que a quantidade de Cu ultrapassa 50%, os valores de d_{av} são aproximadamente constantes. Assim, os desvios da lei de Vegard aqui apresentados resultam de um efeito de encolhimento atômico presente no sistema CuAl, sendo um efeito puramente eletrônico e que não pode ser explicado

Figura 19 – Gráfico do comprimento médio de ligaçao (d_{av}) para os sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n} e Cu_nAl_{m-n} ($m = 55$ e $m = 561$). As curvas vermelhas representam as estruturas putativas de menor energia, as curvas pretas representam os ajustes de curva em relação a lei de misturas de Vergard com respeito às estruturas de menor energia e os símbolos em verde representam as estruturas de maior energia.



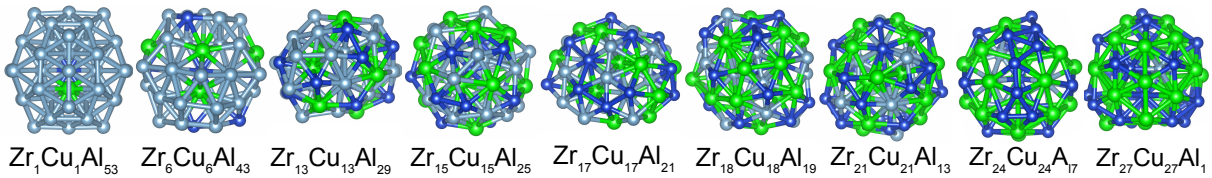
Fonte: De Souza et al (78).

pelo modelo de esferas rígidas. Logo, vale ressaltar que a formulação do potencial de interação do átomo imerso, mesmo que não possuindo dependência explicita dos elétrons, consegue prever efeitos eletrônicos, isto deve-se a parametrização do potencial que é baseada em cálculos de DFT.

4.2 Nanoligas ternárias

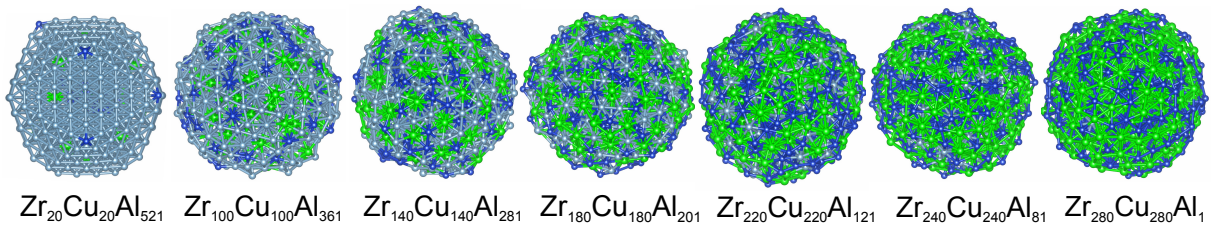
Nesta seção, de modo similar ao apresentado para as nanoligas binárias, são mostradas as estruturas putativas de menor energia obtidas para as ligas ternárias do sistema $Zr_nCu_nAl_{m-2n}$ $(m = 55, 561)$ com o aumento de uma unidade do incremento n para o sistema de $m = 55$ e 20 unidades para $m = 561$ átomos. Uma vez obtidas as estruturas para o sistema ternário elas foram analisadas pelos parâmetros energéticos e estruturais. Nas Figuras 20 e 21 têm-se algumas estruturas de menor energia das nanoligas ternárias do sistema ZrCuAl.

Figura 20 – Algumas estruturas putativas de menor energia obtidas para as nanoligas ternárias do sistema ZrCuAl de 55 átomos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 21 – Algumas estruturas putativas de menor energia obtidas para as nanoligas ternárias do sistema ZrCuAl de 561 átomos.



Fonte: Elaborada pelo autor.

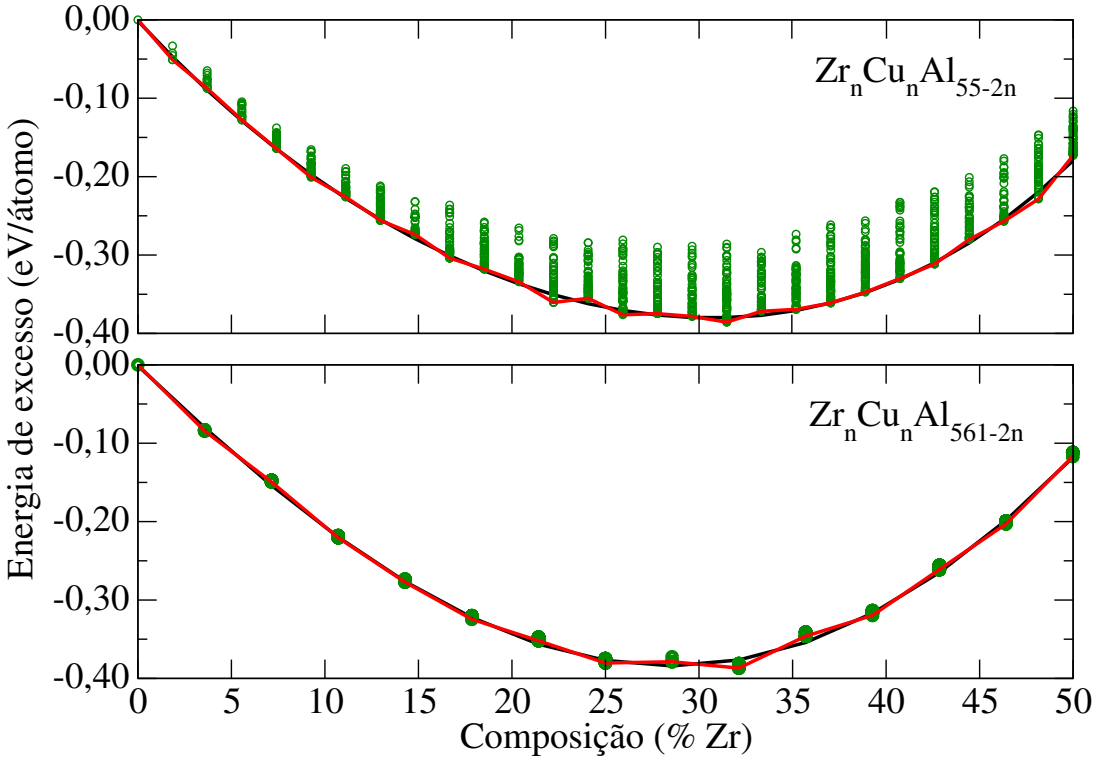
4.2.1 Parâmetros energéticos

Energia de excesso

Para medir a estabilidade energética das nanoligas ternárias foi aplicado o E_{exc}, cujos resultados obtidos encontram-se na Figura 22. Analisando os resultados de E_{exc} verifica-se que o sistema ternário ($m = 55$ e $m = 561$) apresenta comportamento semelhante ao obtido para

as nanoligas binárias, ou seja, $E_{exc} < 0$. Este resultado indica que todas as composições do sistema ternário são energeticamente estáveis. De fato, a substituição de dois átomos de Al por um átomo de Cu e Zr conduz para o decréscimo de E_{exc}, até que um valor mínimo para uma composição específica seja atingido e, a partir desta, tem-se o aumento do valor de E_{exc}. Este comportamento pode ser verificado pelo ajuste de curva polinomial de segundo grau (linhas pretas).

Figura 22 – Gráfico da energia de excesso (E_{exc}) para o sistema $Zr_nCu_nAl_{m-2n}$ ($m = 55$ e $m = 561$). As curvas vermelhas representam as estruturas putativas de menor energia, as curvas pretas representam os ajustes de curva polinomial de segundo grau com relação às estruturas de menor energia e os símbolos em verde representam as estruturas de maior energia.



Fonte: Elaborada pelo autor.

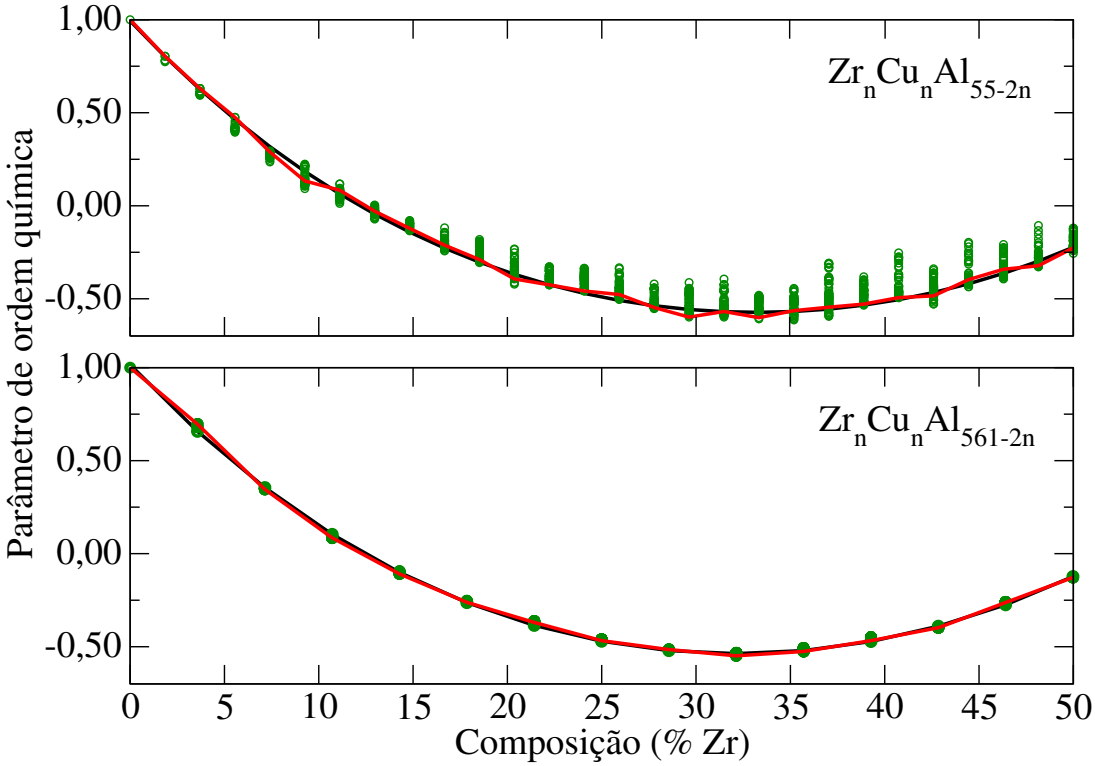
Além disso, as curvas de E_{exc} são minimizadas na composição de 32% de Zr para ambos tamanhos ($m = 55$ e $m = 561$), em que a referida composição corresponde a $Zr_{17}Cu_{17}Al_{21}$ e $Zr_{180}Cu_{180}Al_{201}$, respectivamente. Este resultado indica que o sistema ZrCuAl não está sujeito a efeitos de tamanho com respeito a composição que minimiza E_{exc}. Dos resultados, foi verificado que E_{exc} atinge maior magnitude para as composições do sistema ternário que a minimizam em relação ao sistema binário ZrCu. Isto indica que a substituição de alguns átomos de Zr por Al, no sistema ZrCu, confere maior estabilidade ao sistema ZrCuAl, conforme discutido nos resultados das nanoligas binárias.

4.2.2 Parâmetros estruturais

Parâmetro de ordem química

Para analisar a tendência de segregação e mistura entre as espécies químicas nas nanoligas ternárias foi empregado o parâmetro de ordem química, cujo resultado encontra-se na Figura 23. Analisando os resultados verifica-se que σ apresenta comportamento similar ao obtido para as nanoligas binárias, ou seja, $\sigma < 1,00$ para todas as composições e ambos tamanhos $m = 55$ e $m = 561$. Esta similaridade entre os sistemas binários e ternários pode ser vista pelo ajuste de curva polinomial de segundo grau (linhas pretas).

Figura 23 – Gráfico do parâmetro de ordem química (σ) para o sistema $Zr_nCu_nAl_{m-2n}$ ($m = 55$ e $m = 561$). As curvas vermelhas representam as estruturas putativas de menor energia, as curvas pretas representam os ajustes de curva polinomial de segundo grau com relação às estruturas de menor energia e os símbolos em verde representam as estruturas de maior energia.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Entretanto, em relação aos sistemas binários, verifica-se que o sistema ternário apresenta maior tendência para mistura entre as espécies químicas, pois $\sigma < 0$ para uma maior faixa de composições, isto é, indicando predominância de ligações do tipo $A - B$. Além disso, tem-se que σ é minimizado em aproximadamente 32% de Zr para ambos tamanhos $m = 55$ e $m = 561$, em que a magnitude atingida para estas composições é de aproximadamente $-0,50$, sugerindo a maior tendência de mistura entre as espécies químicas quando comparado ao sistema binário, devido a maior magnitude de σ para esse sistema. Este resultado ainda

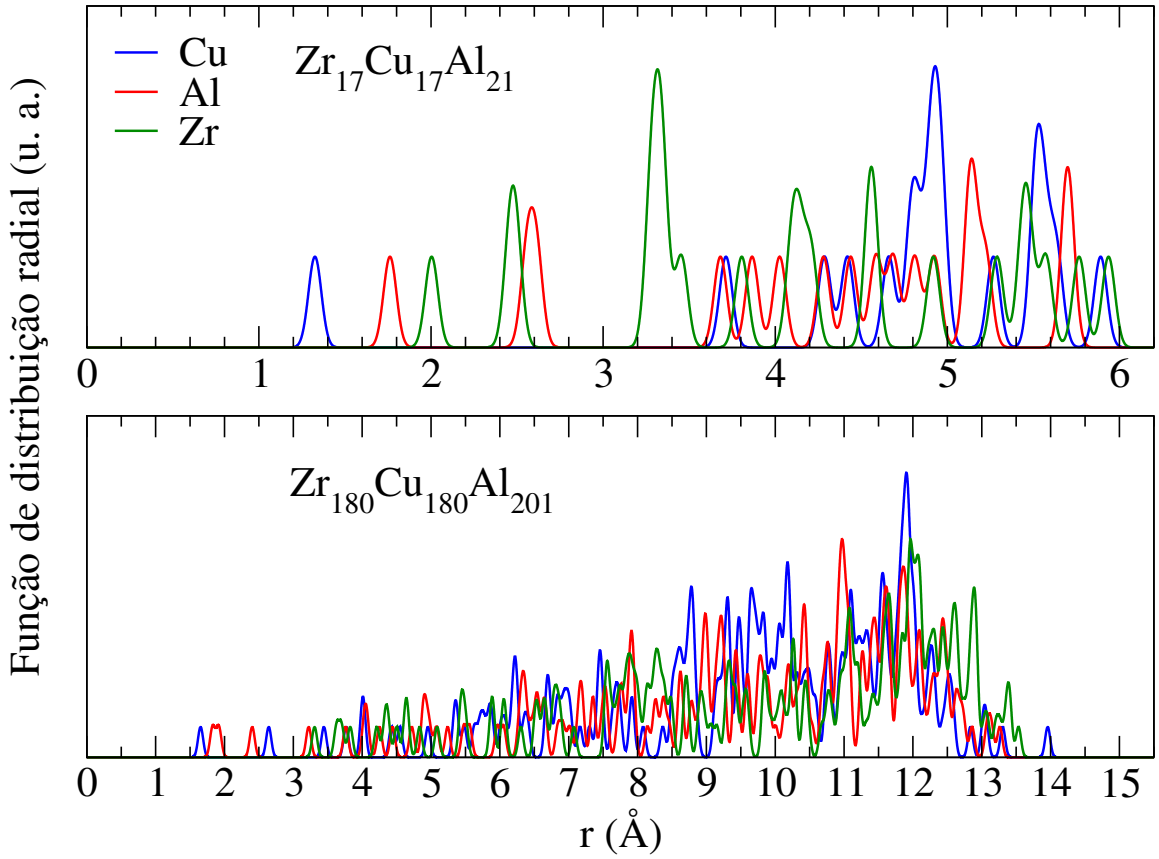
sugere que a mistura entre as espécies químicas garante maior estabilidade ao sistema ZrCuAl, uma vez há a correspondência entre σ e E_{exc}.

Função de distribuição radial central

Para analisar a distribuição atômica em relação ao centro de gravidade do *nanocluster* foi empregado a RDF$_c$ para as composições do sistema ternário que minimizam E_{exc}. Este resultado encontra-se na Figura 24. Analisando as RDF$_c$, verifica-se que as estruturas para ambos tamanhos apresentam uma vacância central e a partir de $1,25$ Å ocorrem as primeiras camadas atômicas. Além disso, verifica-se que a região interna da estrutura é formada por átomos de Cu e Al, contribuindo para aliviar a tensão interna devio ao menor raio atômico de destes átomos quando comparados ao átomo de Zr.

A partir da distância de 3 Å verifica-se para as composições de ambos tamanhos a presença de várias camadas atômicas de ambas espécies químicas, indicando a grande mistura entre os elementos químicos do sistema, correspondendo com os resultados do parâmetro de ordem química obtidos para as nanoligas ternárias. Além disso, as várias camadas atômicas pouco definidas somadas à vacância interna da estrutura justificam as estruturas pouco simétricas obtidas para as nanoligas ternárias, conforme pode ser visto nas Figuras 20 e 21.

Figura 24 – Gráfico da função de distribuição radial central (RDF$_c$) para as estruturas do sistema Zr$_n$Cu$_n$Al$_{m-2n}$ ($m = 55$ e $m = 561$) que minimizam E_{exc} em unidades arbitrárias. Em que $r = 0$ Å é o centro de gravidade do nanocluster.



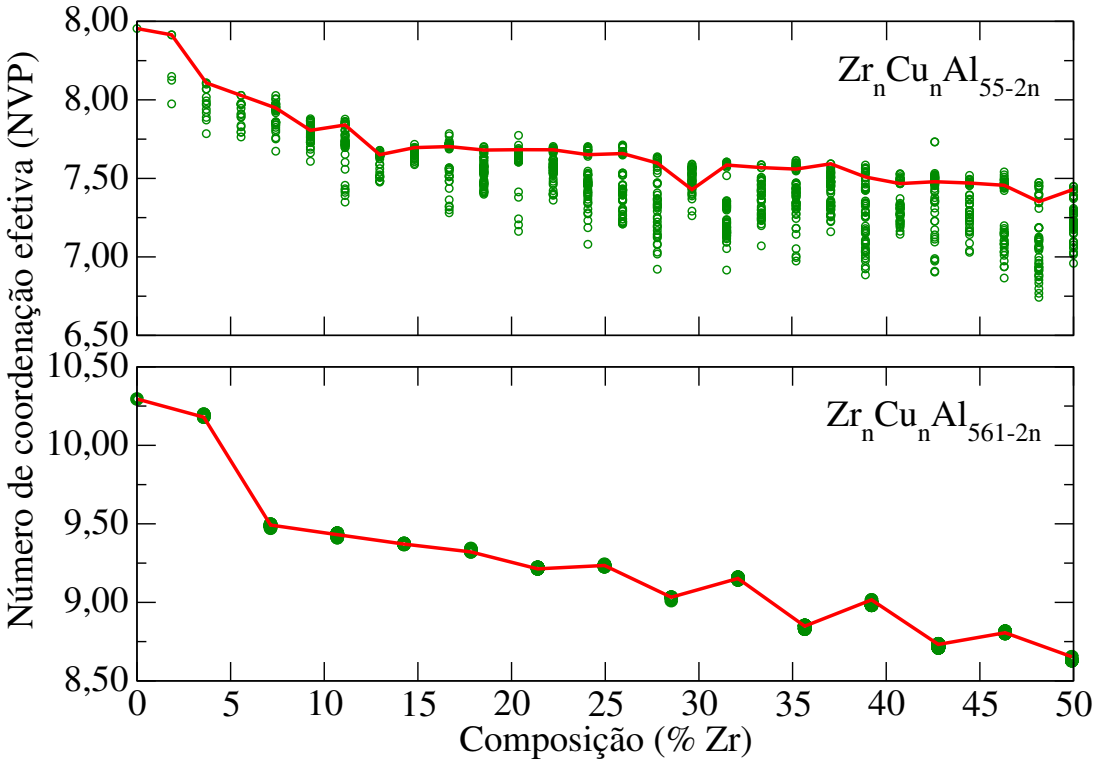
Fonte: Elaborada pelo autor.

Número de coordenação efetiva

Para investigar a formação de estruturas icosaédricas nos sistemas ternários foi empregado o conceito de ECN de forma similar ao procedimento realizado para as nanoligas binárias. Estes resultados encontram-se na Figura 25. Espera-se que as nanoligas ternárias assumam estruturas icosaédricas para valores de ECN próximos aos das composições puras, ou seja, $8,41 - 8,45$ e $10,28 - 10,30$ para o sistemas de 55 e 561 átomos, respectivamente. Entretanto, apenas a estrutura na composição de 2% de Zr ($n = 1$), para o sistema de 55 átomos, apresentou simetria icosaédrica, enquanto que, para o sistema de 561 átomos, apenas a composição de 4% de Zr ($n = 20$) apresentou simetria aproximadamente icosaédrica. Estes resultados podem ser vistos por meio das Figuras 20 e 21.

Além disso, para as demais composições do sistema $Zr_nCu_nAl_{m-2n}$ ($m = 55$ e 561), os valores de ECN obtidos expressam grande redução quando comparados aos valores das composições puras, refletindo em estruturas com grandes distorções estruturais e pouca compactação. Estes resultados sugerem que as estruturas pouco simétricas obtidas para o sistema ternário resultam de vacâncias internas (vista na RDF_c) e da diferença entre os raios atômicos que contribuem para aumentar as tensões internas e, assim, conduzindo para estruturas com grandes distorções.

Figura 25 – Gráfico do Número de coordenação efetiva (ECN) para o sistema $Zr_nCu_nAl_{m-2n}$ ($m = 55$ e $m = 561$). As curvas vermelhas representam as estruturas putativas de menor energia e os símbolos em verde representam as estruturas de maior energia.

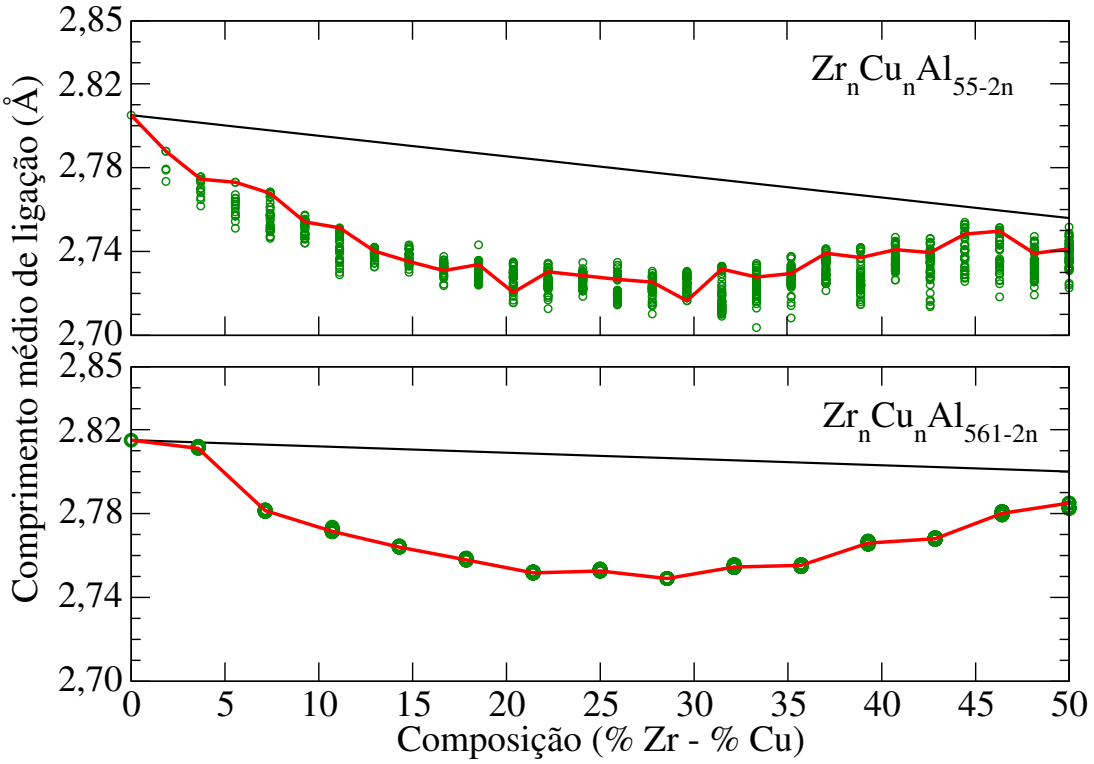


Fonte: Elaborada pelo autor.

Comprimento médio de ligação

Para analisar o comportamento das nanoligas ternárias em relação a lei de Vegard foi feito o cálculo do comprimento médio de ligação. Analisando a Figura 26, nota-se que o sistema ternário, para ambos tamanhos $m = 55$ e $m = 561$, não segue a lei de Vegard. De modo análogo ao obtido para o sistema CuAl, verifica-se que substituindo pares de átomos de Al por átomos de Zr e Cu no sistema Al_m ($m = 55$ e $m = 561$) há o decréscimo do comprimento médio de ligação, como esperado, entretanto, esta redução é maior do que a prevista pela lei de Vegard. A medida que a composição do sistema atinge maiores quantidades de átomos de Cu e Zr em relação aos átomos de Al, aproximadamente a partir da composição 30% de Zr - 30% de Cu, nota-se leve aumento do comprimento médio de ligação.

Figura 26 – Gráfico do comprimento médio de ligaçao (d_{av}) para o sistema $Zr_nCu_nAl_{m-2n}$ ($m = 55$ e $m = 561$). As curvas vermelhas representam as estruturas putativas de menor energia, as curvas pretas representam os ajustes de curva em relação a regra das misturas e os símbolos em verde representam as estruturas de maior energia.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Estes resultados sugerem que o sistema ZrCuAl apresenta encolhimento atômico, em que este encolhimento é sofrido pelos átomos de Al, indicando, além disso, que este efeito cessaria quando todos os átomos de Al fossem substituídos por átomos de Zr e Cu, ou seja, resultando no sistema binário ZrCu e, desta forma, voltando seguir a lei de Vegard. Assim, estes resultados indicam a presença de efeitos eletrônicos provenientes da parametrização do potencial do átomo imerso e que não podem ser explicados pelo modelo de esferas rígidas.

4.3 Evolução dos *nanoclusters* em relação ao tamanho do sistema

Nesta seção é realizado o estudo dos *nanoclusters* em relação ao aumento do número de átomos do sistema. Aqui, dentre os quatro sistemas estudados foi feita a escolha para investigar o comportamento do sistema ZrCu para *nanoclusters* de diversos tamanhos. A escolha do número de átomos para cada composição é baseada no modelo de Mackay, que segundo a Equação (1.1) refere-se a sistemas compostos por 13, 55, 147, 309, 561, 923, 1415, 2057, 2869, 3871, 5083, 6525, 8271, 10179 e 12431 átomos para configurações contendo de 1 a 15 camadas atômicas, respectivamente. As composições foram estudadas na proporção 50% de Zr - 50% de Cu, respectivamente, em que esta escolha foi baseada na expectativa de que as composições mais estáveis energeticamente, segundo E_{xcs}, ocorram para composições na proporção de aproximadamente 50% de Zr.

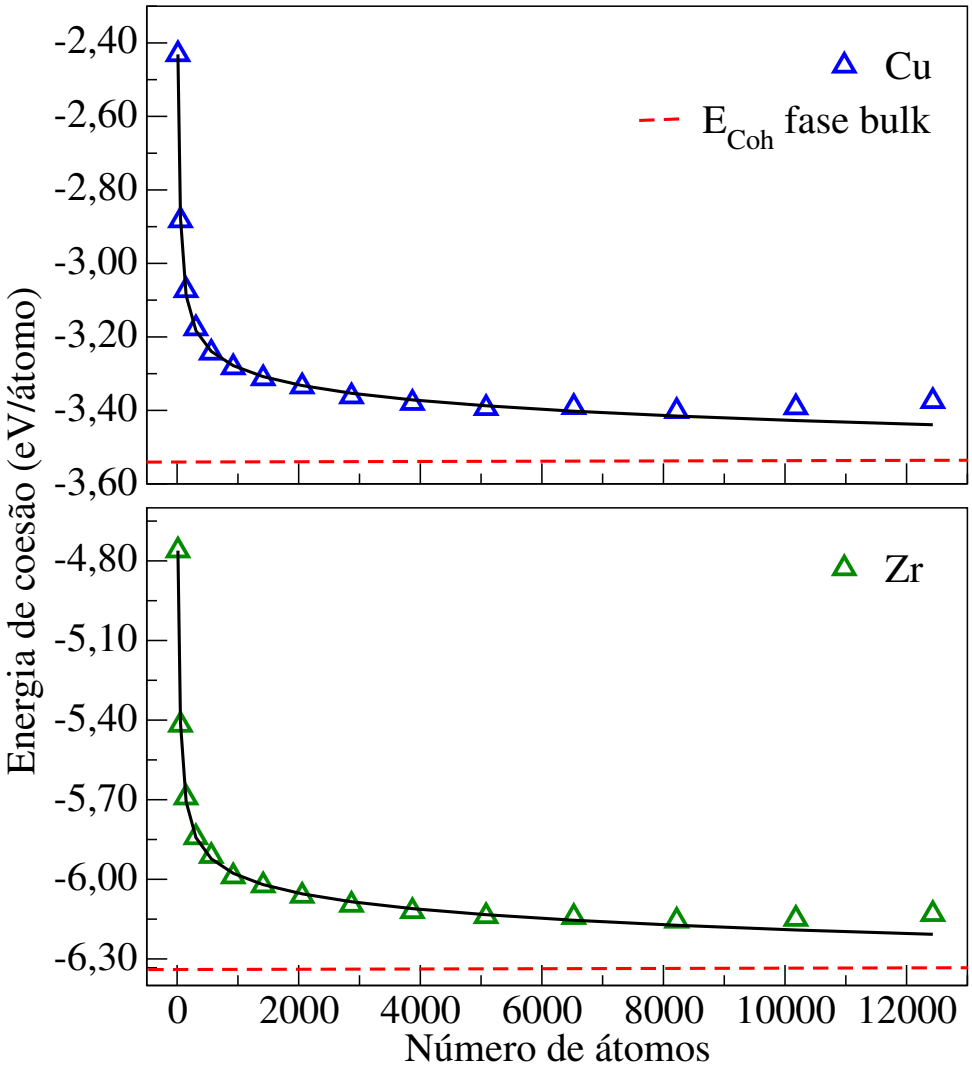
4.3.1 Parâmetros energéticos para os *nanoclusters* puros

Energia de coesão

Na Figura 27 tem-se a representação gráfica dos valores obtidos para a energia de coesão dos *nanoclusters* puros e a comparação com a energia de coesão do respectivo material na fase *bulk*. Dos resultados obtidos, têm-se que a fase *bulk* dos materiais estudados apresenta maior energia de coesão que seus respectivos *nanoclusters*. Este resultado indica que os materiais em sua fase massiva apresentam maior estabilidade. A maior estabilidade destes materiais é atribuída por não apresentarem efeito de superfície.

O efeito de superfície é claramente visto na evolução do tamanho do sistema, em que aumentando-se o número de átomos o sistema caminha para um valor mais próximo da energia de coesão do material na fase *bulk*, indicando que os *nanoclusters* puros tendem a formar aglomerados, originando um sólido "infinito"em que os efeitos de superfície possam ser negligenciados. Assim, por meio do ajuste de curva (linhas pretas) foi possível estimar que os sistemas puros estudados atinjam o valor constante da energia de coesão da fase *bulk* para aproximadamente 80.000 átomos, indicando que a partir deste número de átomos os sistemas possam assumir valor constante da energia de coesão e, assim, apresentar a transição de *cluster* para a fase *bulk*. Entretanto, deve-se ter cautela em relação a este valor, pois para um *cluster* ser considerado com *bulk* todas as propriedades físico-químicas devem ser iguais a um material na fase *bulk* e não apenas um parâmetro. Desta forma, 80.000 átomos pode ser tomado como um bom valor para avaliar a transição de *cluster* para *bulk*.

Figura 27 – Energia de coesão dos *nanoclusters* puros de Zr e Cu em relação ao aumento do tamanho do sistema e do respectivo material em sua fase *bulk*. Os triângulos azuis e verde são as energias de coesão para os *nanoclusters* de Cu e Zr, respectivamente, enquanto que as linhas tracejadas representam a energia de coesão dos materiais na fase *bulk*. As linhas pretas são os ajustes de curva empregados para estimar o número de átomos dos sistemas na fase *bulk*, em que estes ajustes foram baseados na equação $E_{coh}^{bulk}(m) = A0 + A1 \cdot ln(m) + A2 \cdot m^{-1} + A3 \cdot m^{-2}$, sendo E_{coh}^{bulk} a energia de coesão na fase *bulk*, m é o número de átomos e $A0$, $A1$, $A2$ e $A3$ são parâmetros ajustáveis.

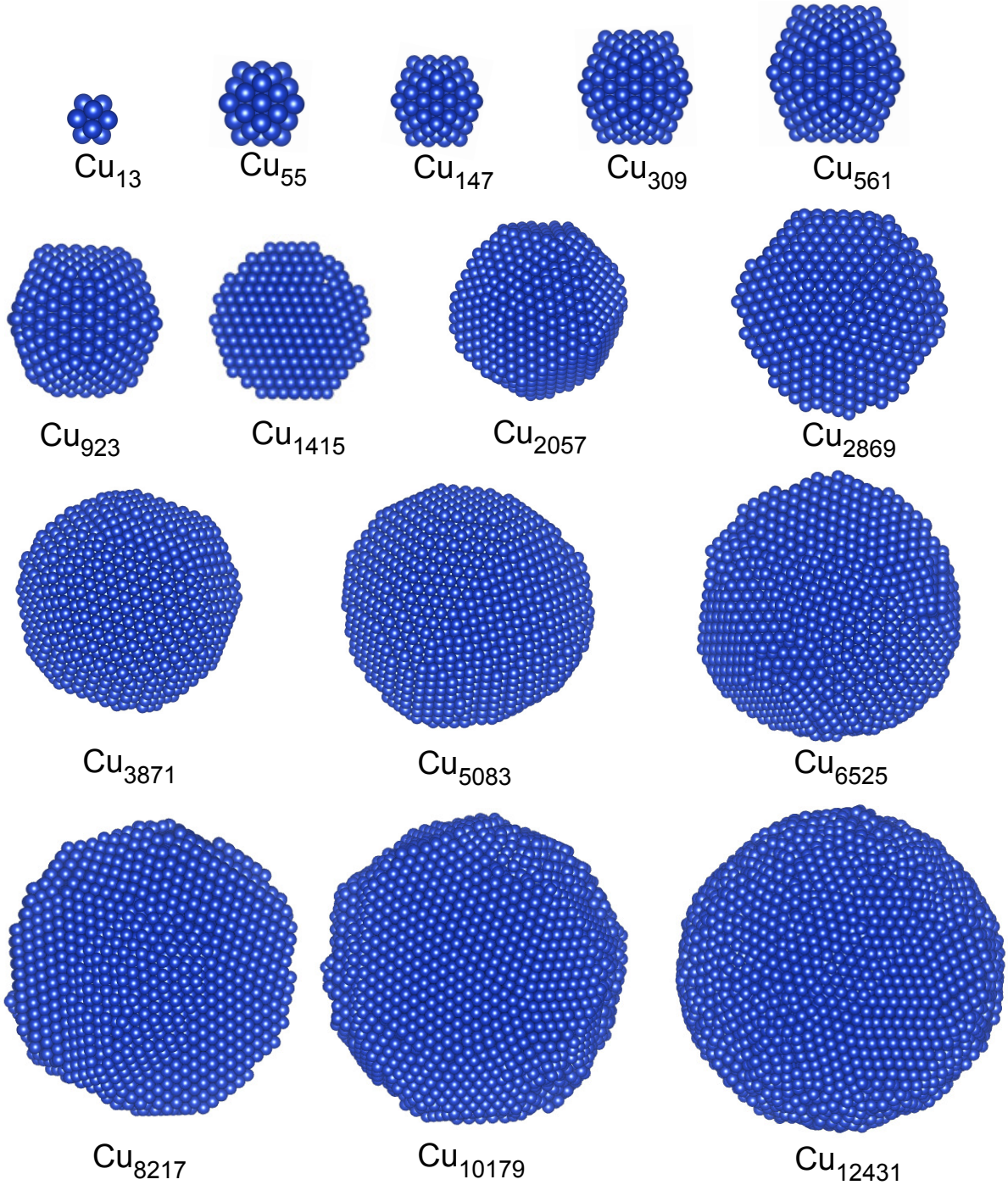


Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3.2 Parâmetros estruturais dos *nanoclusters* puros

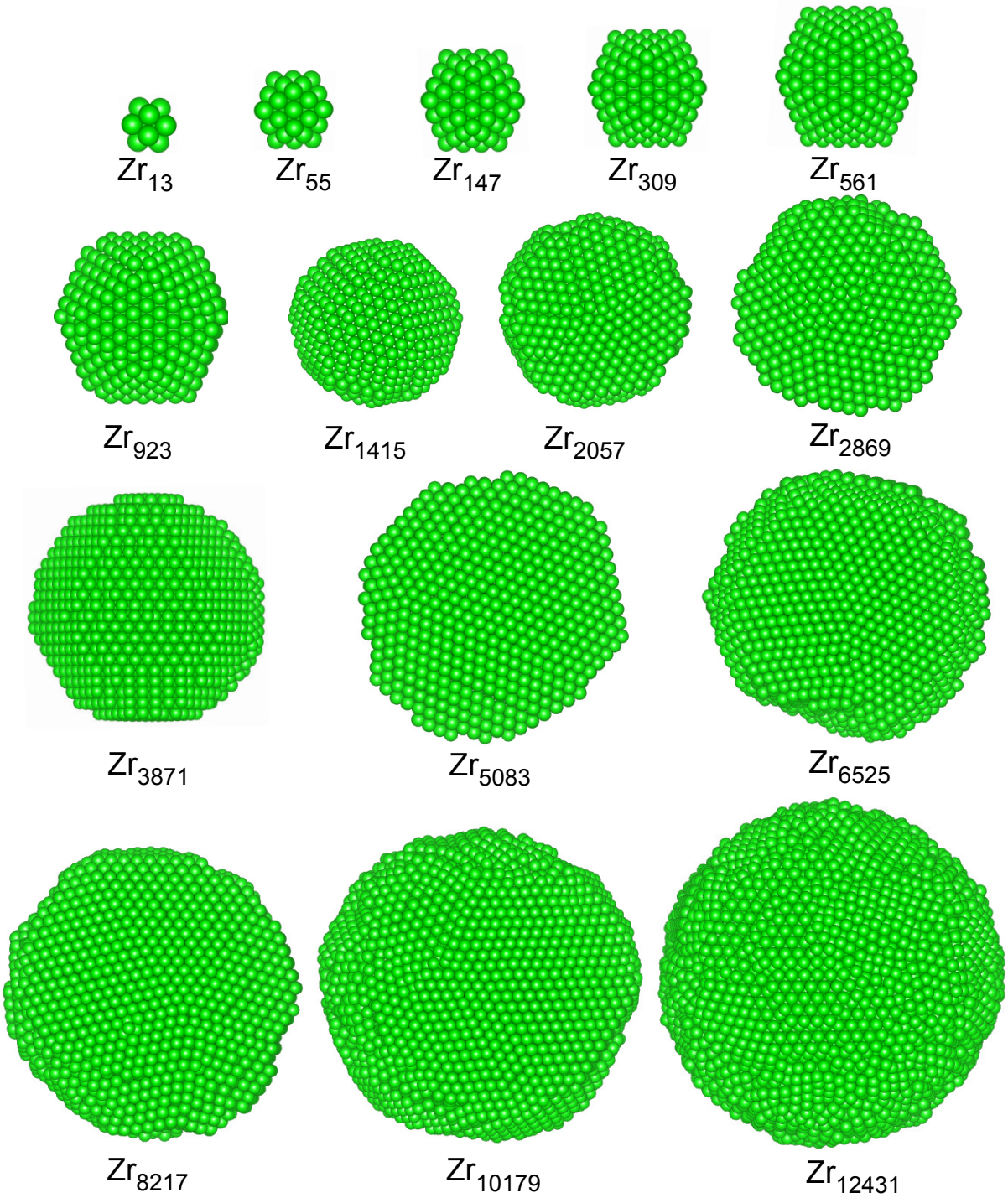
Neste trabalho foram obtidas aproximadamente 10^{10} estruturas para as composições puras de Cu e Zr em relação ao aumento do número de átomos, assim, nas Figuras 28 e 29 são mostradas apenas as estruturas putativas de menor energia obtidas para os *nanoclusters* de Cu e Zr, respectivamente.

Figura 28 – Estruturas putativas de menor energia obtidas para o sistema Cu_n em relação ao aumento do número de átomos do sistema.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 29 – Estruturas putativas de menor energia obtidas para o sistema Zr_n em relação ao aumento do número de átomos do sistema.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Função de distribuição radial central

Para investigar a ocorrência de camadas atômicas nos *nanoclusters* obtidos foi empregado a RDF_c para caracterizar a distribuição atômica em relação ao centro de gravidade do *nanocluster*. Analisando estes resultados nas Figuras 30 e 31 tem-se que a estrutura putativa de menor energia obtida para o Cu_{13} é do tipo icosaédrica, indicando que a formação desta estrutura é conduzida por fatores geométricos. Entretanto, este resultado não é esperado, pois tem-se reportado na literatura, em trabalho realizado por meio de cálculos de DFT, que o Cu_{13} apresenta uma pouco compacta, ou seja, a estrutura de menor energia para o Cu_{13} é dirigida estritamente por fatores eletrônicos (85). A justificativa da divergência entre este resultado deve-se ao fato de que o potencial EAM não apresenta de forma explicita a dependência dos elétrons e, assim, este potencial não apresenta precisão na obtenção de estruturas regidas por efeitos eletrônicos. Em que estas estruturas geralmente são compostas por menor número de átomos, implicando na forte dependência dos elétrons para formação da estrutura.

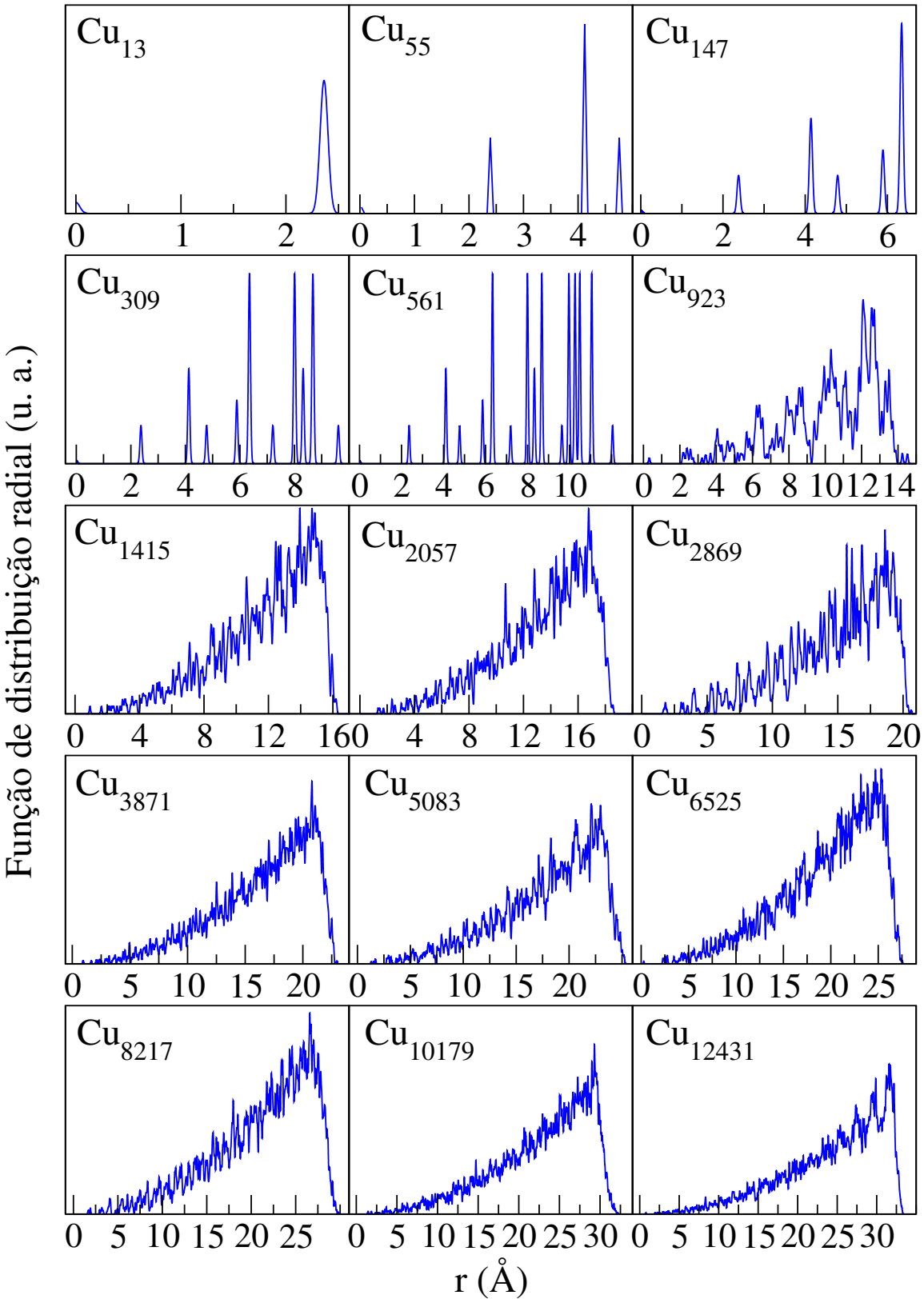
Para o *nanocluster* de Cu_{55} a estrutura obtida é do tipo icosaédrica, conforme discutido em seções anteriores. Este resultado é também verificado em trabalhos realizados por cálculos de DFT, que também obtiveram a estrutura compacta do tipo icosaédrica como configuração de menor energia para o Cu_{55} (42). Assim, isto sugere que a estrutura de menor energia para este sistema é conduzida por fatores geométricos. Para o Cu_{147} foi obtido que sua estrutura putativa de menor energia apresenta camadas atômicas bem definidas, que conforme análises já realizadas, verifica-se que esta estrutura pode ser classificada como icosaédrica. Resultado similar é verificado em trabalho teórico realizado por meio do método EAM (86).

Analisando as RDF_c do sistema Cu_m, $m = 309$ e 561, note-se que as estruturas putativas de menor energia para estas composições apresentam estruturas compactas do tipo icosaédrica, em que estes resultados são verificados pela análise das RDF_c e técnicas de visualização direta. Estes resultados sugerem que a estrutura de menor energia para o sistema Cu_m $(m = 55 - 561)$ é conduzida por fatores geométricos. Assim, na Figura 32 é mostrada a evolução estrutural de um *cluster* icosaédrico partindo de um átomo localizado no centro da estrutura em direção a formação da primeira, segunda, terceira, quarta e quinta camadas até um *cluster* icosaédrico completo de ordem cinco.

Para $m \geq 923$, verifica-se que não há a presença de camadas atômicas bem definidas e por visualização direta das estruturas putativas de menor energia, observa-se que a estrutura para $m = 923$ é aproximadamente icosaédrica, apresentando algumas distorções. Para as demais estruturas a simetria icosaédrica é perdida juntamente com o ordenamento entre as camadas atômicas. Este resultado sugere que, para as estruturas a partir de 923 átomos, a tensão interna resultante da energia de tensão proveniente do grande número de átomos internos é tão grande que se torna insustentável manter as superfícies (111), implicando na quebra da simetria icosaédrica.

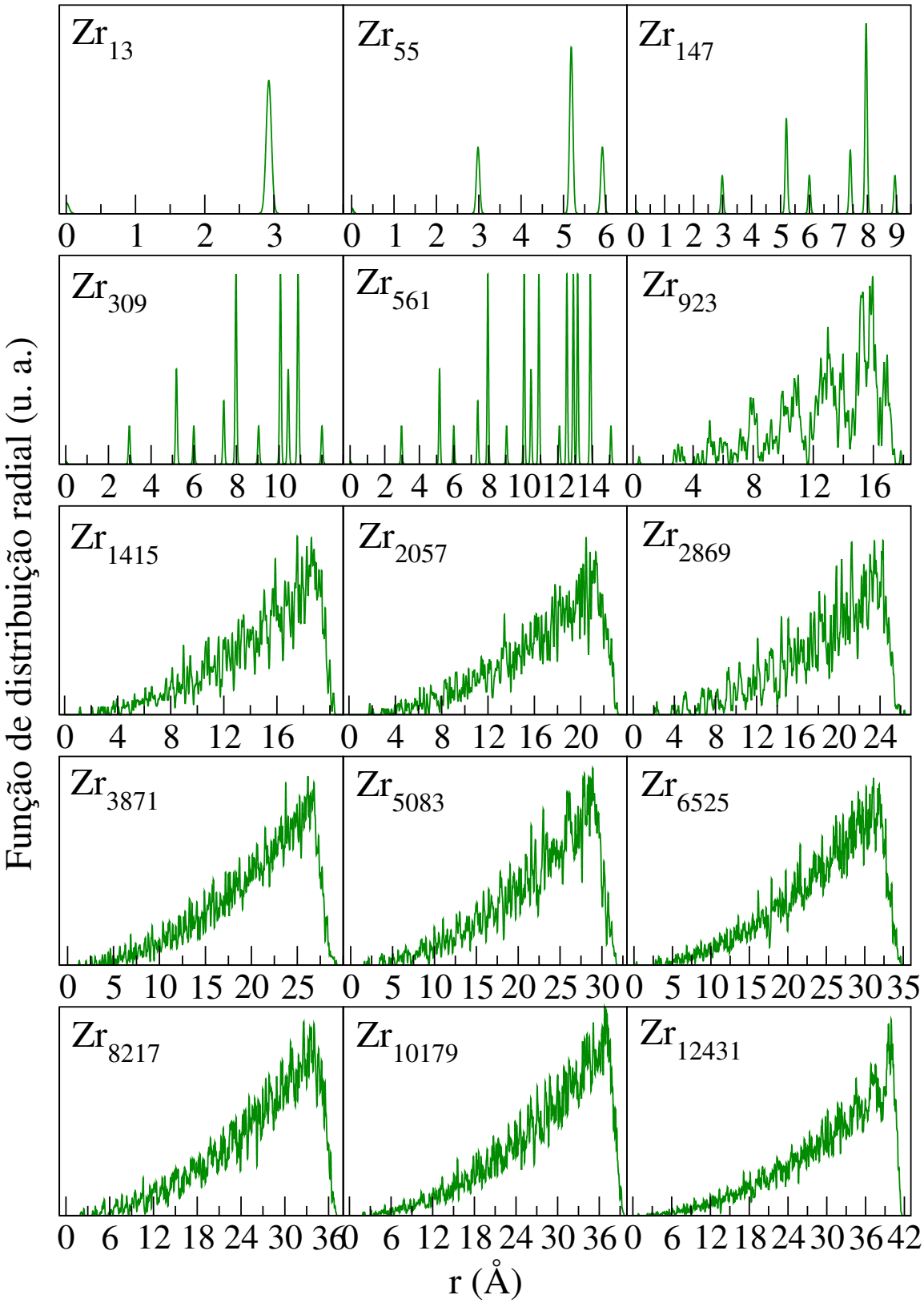
Este efeito de tensão é motivado pelo aumento do número de átomos na região interna

Figura 30 – Função de distribuição radial central para as estruturas putativas de menor energia do sistema Cu_n em relação a evolução do tamanho do sistema.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 31 – Função de distribuição radial central para as estruturas putativas de menor energia para o sistema Zr_n em relação a evolução do tamanho do sistema.

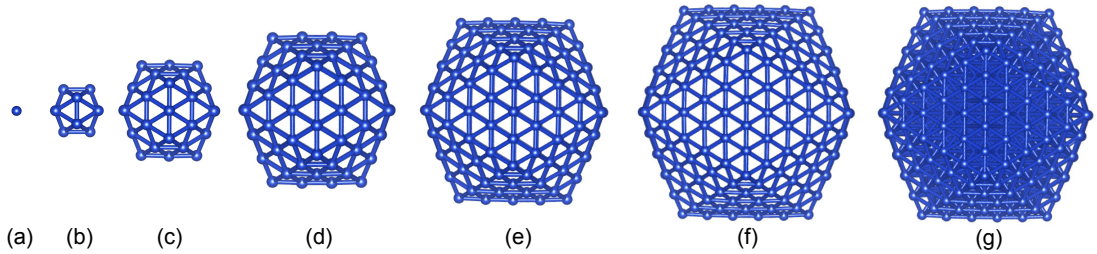


Fonte: Elaborada pelo autor.

da estrutura, conduzindo os *nanoclusters* a assumirem forma aproximadamente esférica para minimizar a energia superficial. Mesmo com a ausência de camadas atômicas definidas nestas estruturas, nota-se que elas apresentam ordenamento atômico na superfície, sendo nítida a presença de contornos de grãos. Isto pode ser verificado observando os picos presentes nas RDF_c das estruturas com mais de 923 átomos. Isto sugere que, com mais passos de cálculos, essas estruturas tenderiam a apresentar maior ordenamento atômico.

Resultados similares foram obtidos para os sistemas Zr_m. Em que para $m = 13 - 561$, verifica-se que as estruturas putativas de menor energia obtidas para estas composições são conduzidas por fatores geométricos, uma vez que estas estruturas apresentam simetria icosaédrica. Além disso, para $m \geq 923$ observa-se a quebra de simetria, além de apresentar ausência de camadas atômicas bem definidas, resultando em estruturas com simetria aproximadamente esférica para minimizar a energia superficial, similar ao obtido para o sistema Cu_m.

Figura 32 – Camadas atômicas constituintes de uma estrutura icosaédrica para a composição Cu_{561}. (a) átomo central, (b) primeira camada composta de 12 átomos, (c) segunda camada composta por 42 átomos, (d) terceira camada composta por 92 átomos, (e) quarta camada com 162 átomos, (f) quinta camada com 252 átomos, (g) configuração de Cu_{561} completa com suas camadas anteriores.

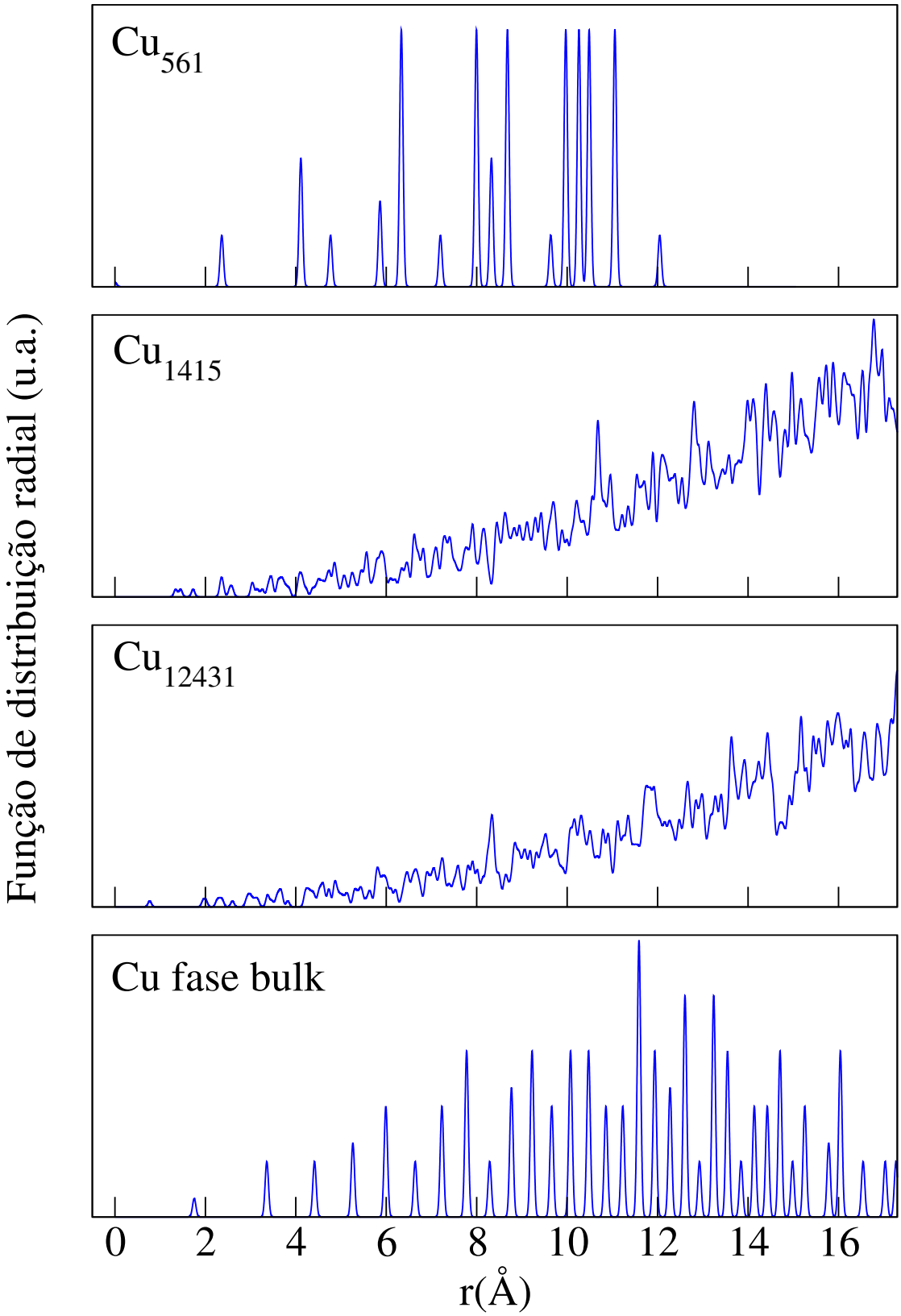


Fonte: Elaborada pelo autor.

Para complementar os resultados até aqui obtidos, na Figura 33 tem-se algumas RDF_c do sistema Cu_m comparadas com a RDF_c do Cu de estrutura cúbica de face centrada (CFC) na sua fase *bulk*, ambas na mesma escala. Estes resultados idicam que a distribuição atômica do icosaedro e da estrutura CFC ao longo de suas respectivas estruturas são diferentes, como esperado, pois o empacotamento destas estruturas são diferentes. Com relação aos sistemas Cu_{1415} e Cu_{12431}, verifica-se que suas estruturas não preservam os icosaedros menores em suas regiões internas, significando que a quebra da simetria icosaédrica, oriunda dos efeitos de tensão, ocorre ao longo de toda estrutura.

Além disso, comparando-se as RDF_c das composições Cu_{1415} e Cu_{12431} com o Cu na fase *bulk*, verifica-se que essas estruturas não apresentam o empacotamento atômico da estrutura CFC e, além disso, as estruturas obtidas para Cu_{1415} e Cu_{12431} não apresentam camadas atômicas bem definidas. Estes resultados indicam que as estruturas obtidas para o sistema Cu_m, $m \geq 923$, talvez não correspondam as estruturas de mínimo global. Assim, em virtude do grande número de átomos dos sistemas mais passos de cálculos sejam necessários

Figura 33 – Função de distribuição radial central para as estruturas putativas de menor energia do sistema Zr_n em relação a evolução do tamanho do sistema.



Fonte: Elaborada pelo autor.

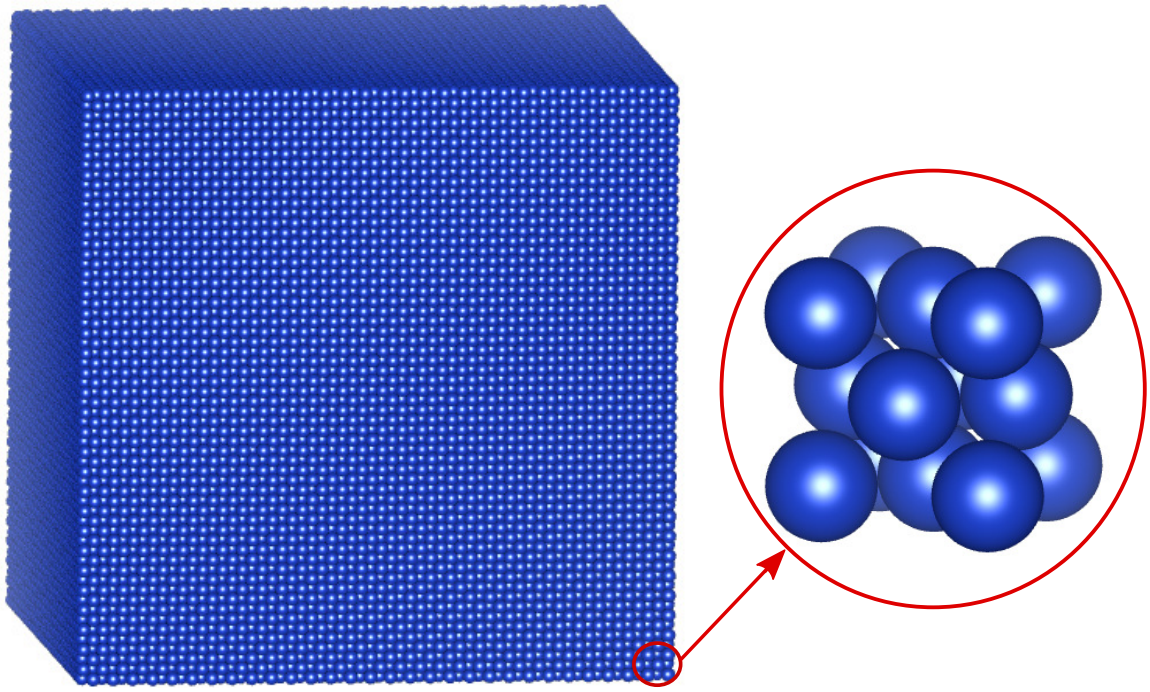
para obter a estrutura de mínimo global. Resultados análogos são verificados para o sistema Zr_m.

Número de coordenação efetiva e comprimento médio de ligação

Para obter um melhor entendimento da evolução dos sistemas Cu_m e Zr_m em relação ao aumento do número de átomos foi empregado o ECN e o d_{av} para as estruturas putativas de menor energia, em que estes resultados encontram-se na Figura 35. Dos resultados obtidos observa-se que os sistemas Cu_m e Zr_m apresentam comportamento similar para o ECN, em que se verifica a presença de efeitos de tamanho, ou seja, nota-se aumento de ECN a medida que aumenta o número de átomos do sistema. Resultado similar foi obtido em cálculos de DFT para os sistemas Cu_m e Pt_m ($m = 2\text{-}14$) (85).

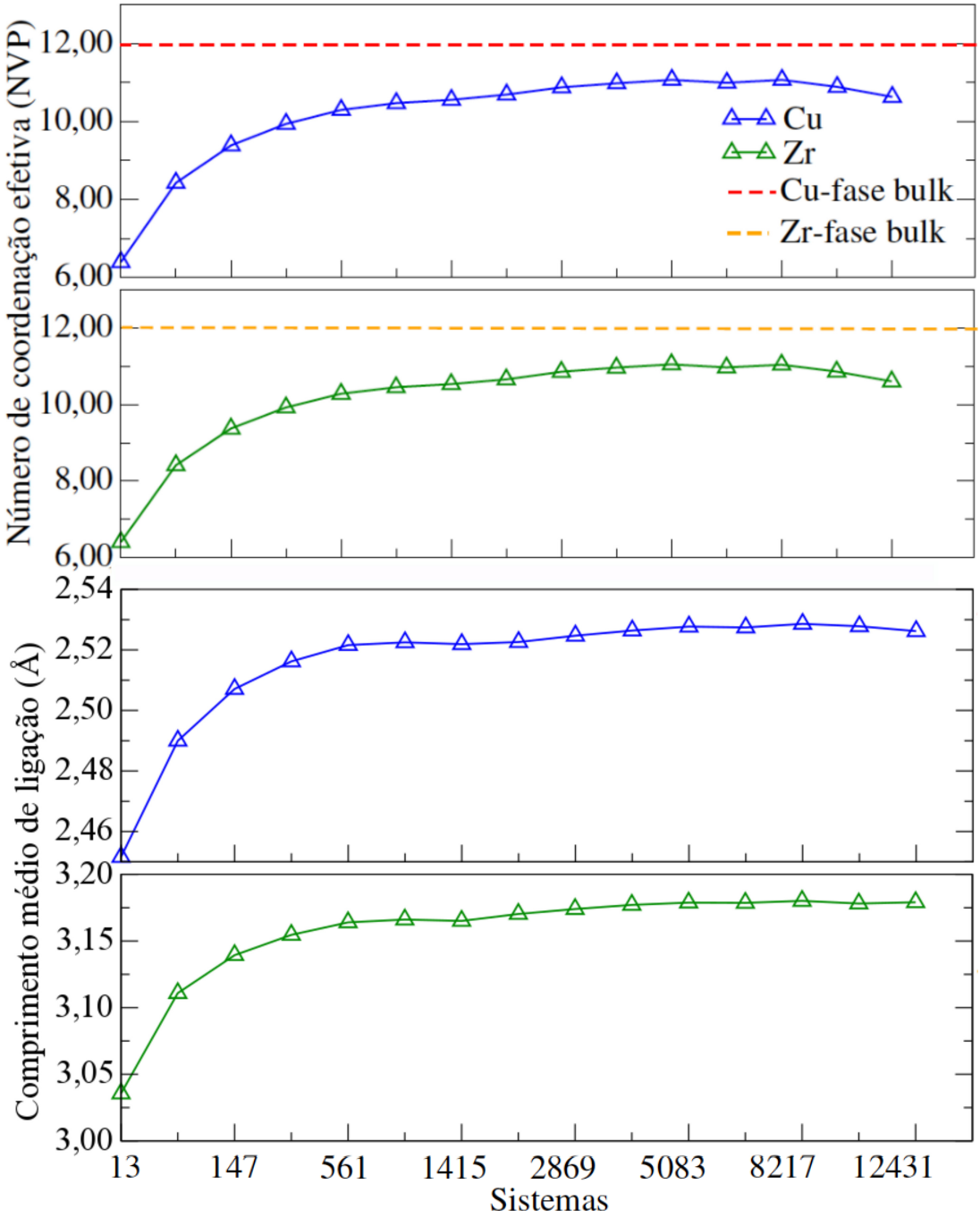
Estes efeitos são oriundos da influência da superfície da partícula, em que partículas menores apresentam mais átomos superficiais, que formam menos ligações e assim reduzindo os valores de ECN. Em contrapartida para sistemas maiores, verifica-se maior quantidade de átomos presentes no interior da partícula, que formam mais ligações e, assim, contribuem para o crescimento do ECN. Este resultado sugere que, com o aumento do número de átomos, o sistema tende a confluir para a fase *bulk*, em que verifica-se ECN igual a 12 tanto para o Zr como para o Cu em suas fases *bulk*. Este valor para o material massivo é devido à estrutura cristalina apresentada, em que o Zr apresenta estrutura cristalina HCP e o Cu CFC. Na Figura 34 tem-se um modelo para a fase *bulk* do Cu de estrutura cristalina CFC com a representação de sua célula unitária.

Figura 34 – Modelo para a fase *bulk* do Cu de estrutura cristalina CFC com a representação de sua célula unitária destacada pelo círculo vermelho.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 35 – Gráficos do número de coordenação afetiva (ECN) e comprimento médio de ligação (d_{av}) obtidos para os sistemas Cu$_n$ e Zr$_n$. Os triângulos azuis e verdes representam as estruturas putativas de menor energia para Cu e Zr, respectivamente, enquanto que as linhas tracejadas representam os respectivos materiais em sua fase *bulk*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Dos resultados obtidos para d_{av}, nota-se que os sistemas Zr$_m$ e C$_m$ apresentam comportamento similar ao apresentado para o parâmetro ECN. Assim, para o d_{av} verifica-se também a presença de efeitos de tamanho, ou seja, nota-se aumento nos valores de d_{av} à medida que há aumento do número de átomos do sistema. Resultado similar é obtido em cálculos de DFT para os sistemas Cu$_m$ e Pt$_m$ ($m = 2$-14) e também em cálculos realizados

pelo método EAM para o sistema Cu_m ($m = 2$-150) (59,85). O efeito de tamanho apresentado é consequência da superfície da partícula, em que *nanoclusters* menores apresentam maior quantidade de átomos na superfície garantindo menores valores de d_{av}, pois átomos da superfície apresentam menores comprimentos de ligação. Já partículas maiores, apresentam maior número de átomos em seu interior contribuindo para maiores valores de d_{av}, pois átomos internos apresentam maiores comprimentos de ligação. Além disso, tanto para o ECN como para o d_{av}, nota-se o decréscimo nos valores destes parâmetros para as composições a partir de 8217 átomos, sendo mais um indicativo de que passos de cálculos a mais seriam necessários para obter as estruturas de mínimo global.

4.3.3 Parâmetros energéticos para as nanoligas binárias

Energia de excesso

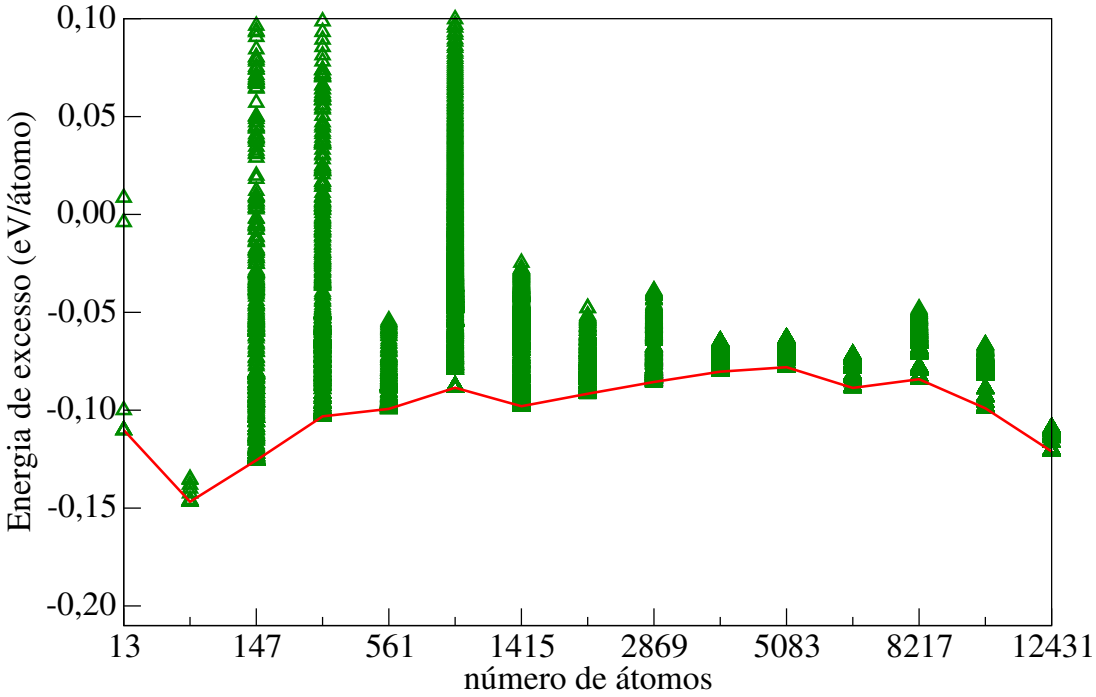
Para investigar a estabilidade energética dos *nanoclusters* do sistema ZrCu em relação ao aumento do número de átomos do sistema foi empregado o E_{exc} para cada composição do sistema estudado, em que o resultado para este parâmetro encontra-se na Figura 36. Analisando os dados obtidos para E_{exc}, nota-se que todas as composições apresentam o mesmo comportamento, ou seja, $E_{exc} < 0$. Este resultado indica que todas as composições são energeticamente estáveis.

Entretanto, verifica-se que as nanoligas com menor número de átomos mostram-se mais estáveis, pois estas composições apresentam maior magnitude no valor de E_{exc} em relação as composições com maior número de átomos. Este resultado sugere que a liga de ZrCu em sua fase *bulk* tende a não ser estável, o que é incorreto. Assim, os resultados de E_{exc} obtidos para as nanoligas com maior número de átomos indicam que as estruturas obtidas não correspondam às estruturas de mínimo global, pois a tendência correta seria as composições com maior número de átomos apresentarem maior magnitude no valor de E_{exc}. Devido a dificuldade de lidar com número tão grande de átomos, estes resultados sugerem que mais passos de cálculos seriam necessários para continuar a busca pelas configurações de mínimo global.

4.3.4 Parâmetros estruturais das nanoligas binárias

Nesta seção é feita a análise estrutural do sistema ZrCu em relação ao aumento do número de átomos do sistema. Nesta parte do trabalho, devido ao grande número de átomos envolvidos, foi determinado aproximadamente 10^{12} estruturas, assim, na Figura 37, tem-se a representação das estruturas putativas de menor energia para o sistema ZrCu nas composições estudadas.

Figura 36 – Gráfico da energia de excesso (E_{exc}) para sistema ZrCu em relação ao aumento do número de átomos do sistema. A linha vermelha representa as estruturas putativas de menor energia e os pontilhados verdes representam as estruturas de maior energia.



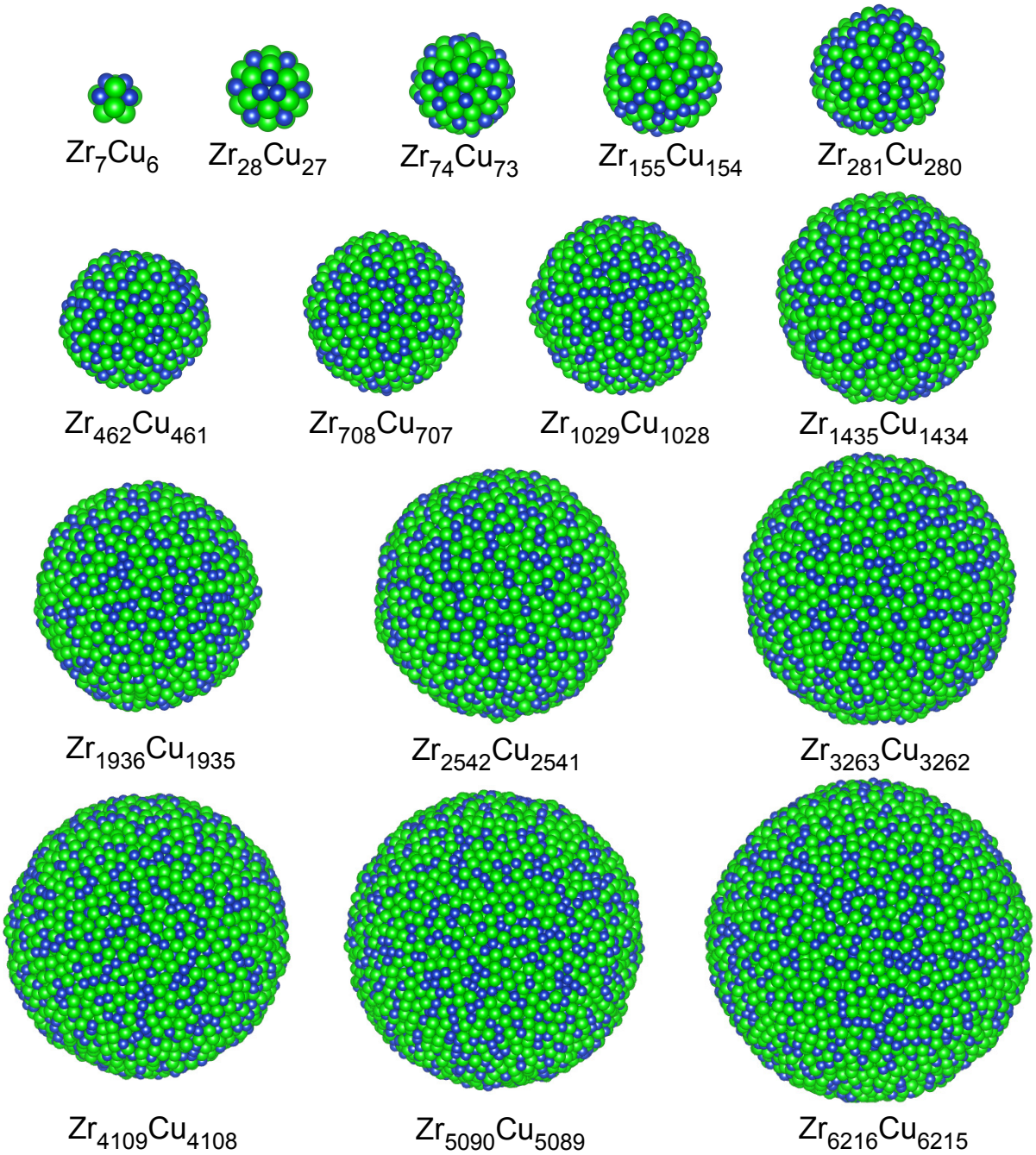
Fonte: Elaborada pelo autor.

Parâmetro de ordem química

Para analisar a ordem química do sistema ZrCu com relação ao aumento do tamanho do sistema foi empregado o σ para todas as composições estudadas, sendo estes resultados encontrados na Figura 38. Analisando σ, verifica-se que todas as composições tendem a apresentar mistura entre as espécies químicas, pois observa-se comportamento similar de σ para todas as composições, ou seja, $\sigma < 0$. Assim, este resultado indica que o número de ligações do tipo Zr - Cu é superior que as ligações Zr - Zr e Cu - Cu.

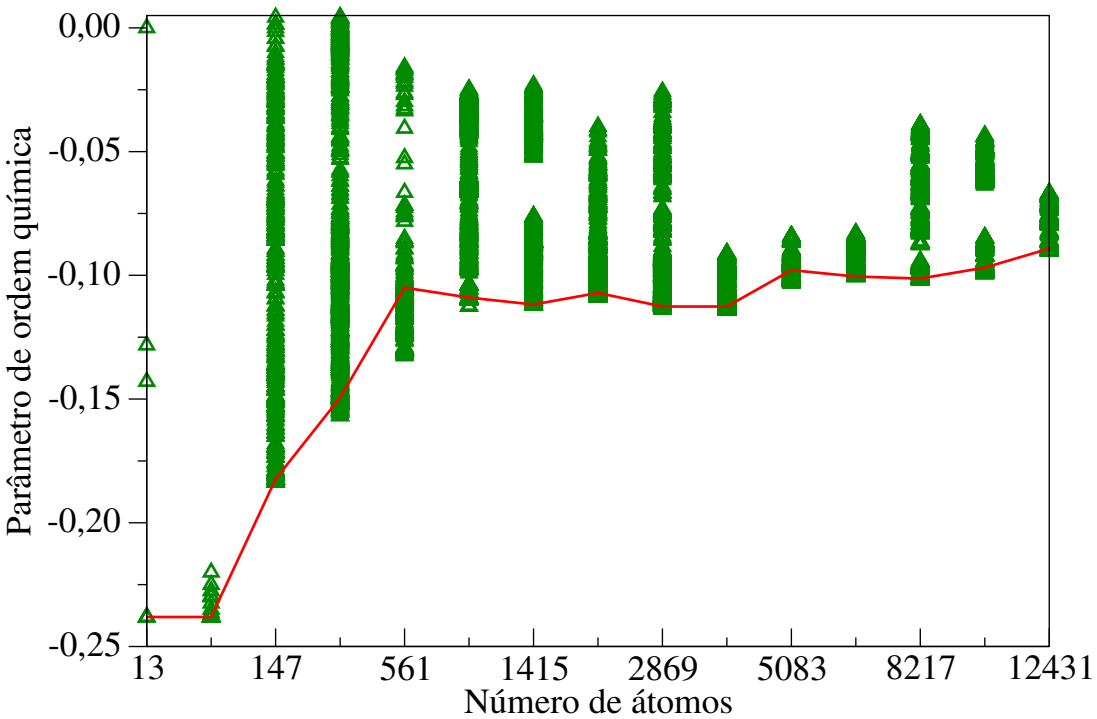
Além disso, nota-se a correlação entre E_{exc} e σ, ou seja, ambos parâmetros apresentam menor magnitude de seus valores para as composições com maior número de átomos. Estes resultados indicam que aumentando o sistema a fase *bulk* tenderia a apresentar parcial ou total segregação atômica, ou seja, instabilidade da fase *bulk*, o que não é correto, pois a fase *bulk* da liga ZrCu é estável na composição 50% de Zr - 50% de Cu. Assim, a tendência esperada seria as composições com maior número de átomos apresentarem maior mistura entre as espécies químicas.

Figura 37 – Estruturas putativas de menor energia do sistema ZrCu em relação ao aumento do número de átomos do sistema.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 38 – Gráfico do parâmetro de ordem química (σ) do sistema ZrCu em relação ao aumento do número de átomos do sistema. A curva vermelha representa as estruturas putativas de menor energia e os pontilhados coloridos representam as estruturas de maior energia.



Fonte: Elaborada pelo autor.

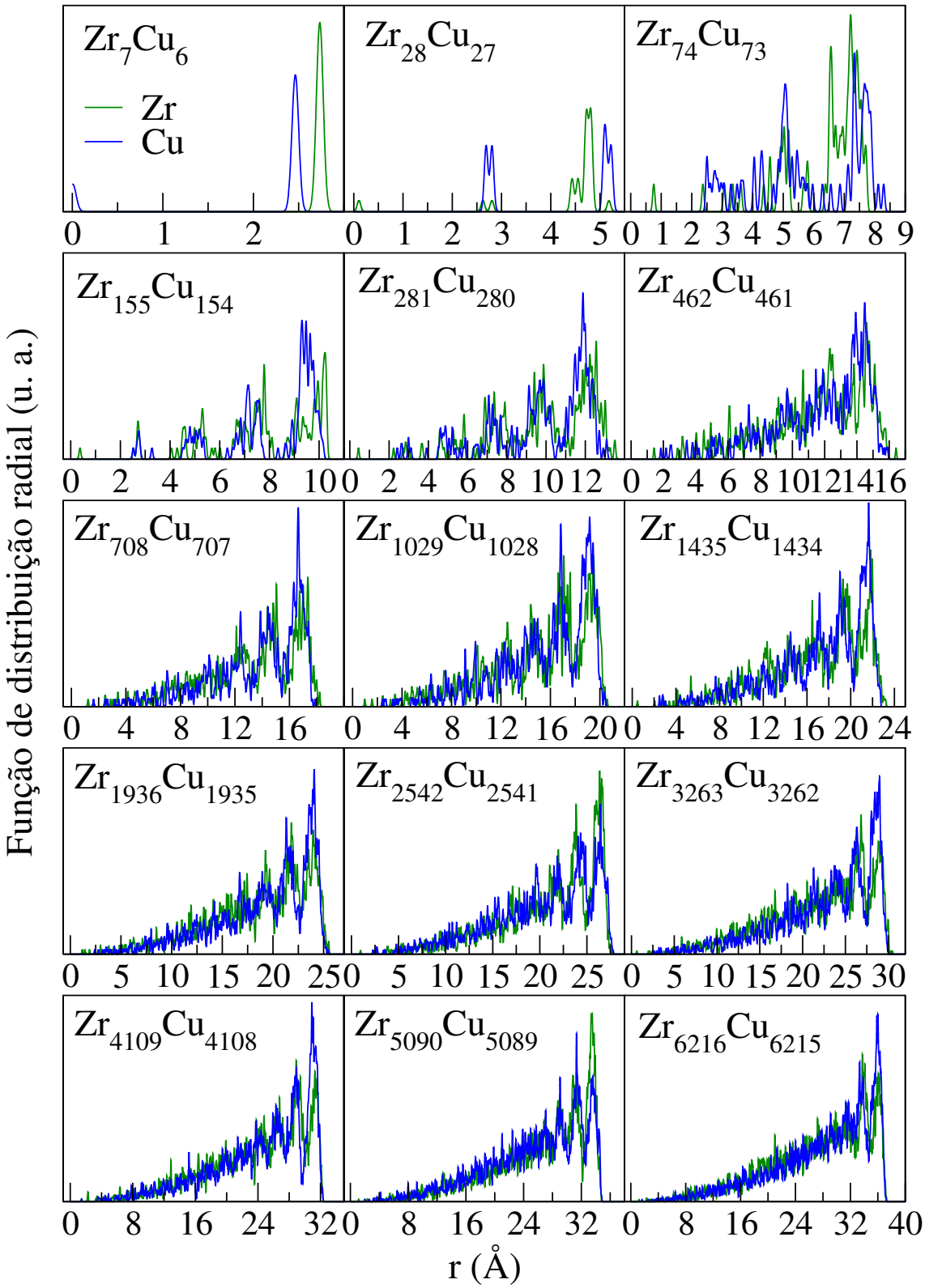
Função de distribuição radial central

Para investigar a ocorrência de camadas atômicas nas estruturas do sistema ZrCu foi empregado a RDF_c para as composições de menor energia. Analisando as RDF_c na Figura 39, nota-se que a composição Zr_7Cu_6 apresenta sua estrutura formada por uma átomo de Cu localizado no centro do *cluster* sendo circundado por 7 átomos de Zr e 5 de Cu. Esta organização estrutural contribui para aliviar a tensão interna da estrutura, pois o Cu, por possuir menor raio atômico em relação ao Zr, minimiza a energia de tensão quando localizado nas regiões internas da estrutura. Similar comportamento é verificado em estudos teóricos envolvendo ligas amorfas de ZrCu (35, 36, 39).

Para a composição $Zr_{28}Cu_{27}$, conforme discutido anteriormente, tem-se um átomo de Zr localizado próximo ao centro do *cluster*, em que este átomo é rodeado, em maior parte, por átomos de Cu, que contribuem para aliviar as tensões internas da estrutura. Já na superfície, tem-se a presença de átomos de Cu e Zr bem distribuídos. Além disso, verifica-se que as composições Zr_7Cu_6 e $Zr_{28}Cu_{27}$ apresentam camadas atômicas bem definidas, conferindo compactação e simetria a estas estruturas.

Para os sistemas maiores, verifica-se que as camadas atômicas vão sendo perdidas conforme há o aumento do sistema. Entretanto, nota-se que é mantida a tendência de átomos de Cu ocupar, em maior quantidade, as regiões internas da estrutura e, assim, contribuir para

Figura 39 – Gráficos da função de distribuição radial central (RDF_c) em relação ao centro do *nanocluster* para o sistema ZrCu com respeito ao aumento do número de átomos do sistema. Em que $r = 0$ Å representa o centro de gravidade do *nanocluster*.



Fonte: Elaborada pelo autor.

reduzir a energia de tensão. Já na superfície, verifica-se a presença átomos de Zr e Cu bem distribuídos. Além disso, a ausência de camadas atômicas bem definidas é um indicativo para as estruturas apresentarem simetria esférica, pois devido ao grande número de átomos internos dificultando a formação de planos, tem-se que a superfície tende a apresentar forma esférica para minimizar a energia superficial e, assim, estabilizar a estrutura, pois a esfera apresenta a menor razão para energia superficial/energia volumétrica.

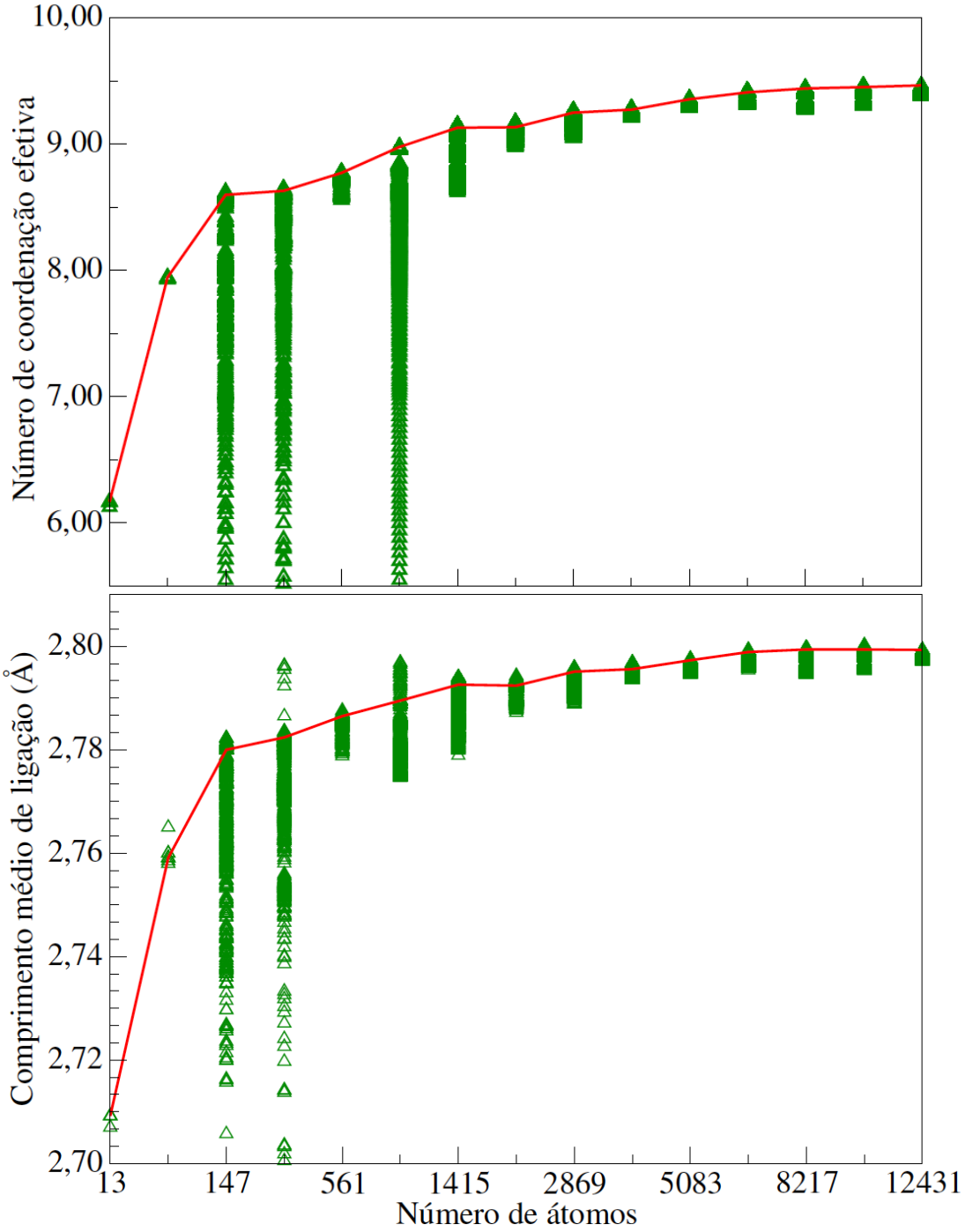
Número de coordenação efetiva e comprimento médio de ligação

Para analisar o comportamento do sistema ZrCu em relação a coordenação e ao comprimento de ligação a medida que se aumenta o tamanho do sistema, empregou-se os parâmetros ECN e d_{av}. Dos resultados na Figura 40, observa-se que ECN e d_{av} apresentam o mesmo comportamento, ou seja, à medida que se aumenta o número de átomos observa-se aumento dos valores de ECN e d_{av} indicando a presença de efeito de tamanho. Em que este efeito é resultado da influência da superfície nas estruturas obtidas.

Assim, verifica-se para o ECN que composições com poucos átomos apresentam maior quantidade de átomos na superfície da estrutura, que formam menos ligações e, assim, reduzem o valor de ECN. Entretanto, para sistemas maiores verifica-se o oposto, ou seja, estruturas contento maior quantidade de átomos nas regiões internas, que formam mais ligações, contribuem para o aumento dos valores de ECN.

Para o d_{av} observa-se resultados similares, ou seja, estruturas maiores e com maior quantidade de átomos nas regiões internas apresentam aumento no valor de d_{av}, pois átomos internos apresentam maiores comprimentos de ligação. Para o caso oposto, ou seja, sistemas menores, em que se predominam os átomos da superfície, verifica-se redução nos valores de d_{av}, pois átomos da superfície apresentam menores comprimentos de ligação. Assim, os resultados de ECN e d_{av} exibem claramente os efeitos de superfície, em que estes efeitos são reduzidos para as composições maiores devido ao maior número de átomos internos em relação aos átomos da superfície.

Figura 40 – Gráficos do número de coordenação efetiva (ECN) e comprimento médio de ligação (d_{av}) para o sistema ZrCu em relação ao aumento do número de átomos do sistema. A curva vermelha representa as estruturas putativas de menor energia e os símbolos na cor verde representam às estruturas de maior energia.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Capítulo 5

Conclusão

Uma tarefa fundamental relacionada na investigação de nanoligas é identificar as estruturas putativas de menor energia do sistema de interesse para cada tamanho e composição. Para atacar este problema neste trabalho foi utilizado o algoritmo de otimização global de *clusters* e nanopartículas *basin-hopping* Monte Carlo revisado (46,47), o qual foi capaz de obter um vasto conjunto de estruturas, tanto para as de maior energia bem como a estrutura putativa de menor energia. Para melhorar o entendimento de formação de mistura homogênea entre as espécies químicas, estruturas do tipo caroço-casca ou cebola (do inglês *onion-like*) em nanoligas e também analisar a estabilidade relativa, neste trabalho foi realizado o estudo dos sistemas ZrCu, ZrAl, CuAl e ZrCuAl, comumente empregado no contexto de vidros intermetálicos. Do vasto conjunto de estruturas obtidas, foi feita a análise da estabilidade energética e estrutural dos sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n}, Cu_nAl_{m-n} e $Zr_nCu_nAl_{m-2n}$, para $m = 55, 561$ átomos e o incremento n variando em uma unidade para o sistema de 55 átomos e 20 unidades para o sistema de 561 átomos. Além disso, foi realizado o estudo do sistema ZrCu em relação a evolução do tamanho, considerando a composição de 50% de Zr - 50% de Cu de 13 a 12431 átomos.

Neste trabalho foi obtido que as composições puras Al_{55}, Al_{561}, Cu_{55}, Cu_{561}, Zr_{55} e Zr_{561} apresentam estruturas putativas de menor energia com simetria icosaédrica, sendo este resultado suportado por diversas análises. A respeito das nanoligas binárias e ternárias dos sistemas de 55 e 561 átomos, foi obtido que todas as composições destes sistemas são energeticamente estáveis, além de ser verificado que a adição de Al ao sistema ZrCu garante a maior estabilidade conferida ao sistema ZrCuAl. Em relação às estruturas das nanoligas, foi obtida a tendência de parcial segregação atômica para os sistemas ZrCu, ZrAl e CuAl, enquanto que, o para o sistema ZrCuAl predominou-se a mistura estre as espécies químicas. Além disso, verificou-se que as composições intermediárias apresentaram quebra da simetria icosaédrica, a qual foi preservada apenas para composições com maior concentração de uma específica espécie química. Foi verificado também a importância do raio atômico na estabilização estrutural, em que átomos com menor raio atômico mostraram a tendência de ocupar regiões internas da

estrutura, afim de aliviar os efeitos de tensão. Outra constatação obtida foi o fato de que *nanoclusters* podem seguir a lei de Vegard, como é o caso dos sistemas ZrCu e ZrAl, os quais ao menos de alguns desvios, apresentaram comportamento linear no comprimento médio de ligação à medida que é feita a substituição entre as espécies químicas, todavia, o mesmo não foi verificado para o sistema CuAl e ZrCuAl devido a um efeito de encolhimento atômico presente nestes sistemas.

Com relação ao estudo sobre a evolução dos *nanoclusters* em função do aumento do sistema, todas as composições puras até 561 átomos apresentaram camadas atômicas bem definidas apresentando estruturas compactas do tipo icosaédrica, entretanto, a partir desse tamanho foi obtido estruturas com ausência de camadas atômicas bem definidas. Este resultado sugeriu que as estruturas obtidas para as composições puras com mais de 561 átomos podem não representar as configurações de mínimo global, devido ao grande número de átomos e, assim, dificuldade em encontrar este ponto na SEP, sugerindo que alguns passos de cálculos a mais poderiam ser necessários. Com respeito as nanoligas, foi obtido que todas as composições são energeticamente estáveis, entretanto, as composições com menor número de átomos apresentaram maior estabilidade, sugerindo que as configurações dos sistemas maiores podem não corresponder às estruturas de mínimo global, pois sistemas maiores devem apresentar maior estabilidade. Com respeito às estruturas destas nanoligas, verificou-se tendência à mistura atômica entre espécies químicas e ausência de camadas atômicas bem definidas, resultando em estruturas com simetria aproximadamente esférica para minimizar a energia superficial, uma vez que a esfera apresenta menor razão para energia superficial/ energia volumétrica. Além disso, foi possível verificar a presença de efeitos de tamanho nos parâmetros analisados em virtude do aumento do número de átomos do sistema.

Referências

1 MOGHIMI, S. M.; HUNTER, A. C.; MURRAY, J. C. Nanomedicine: current status and future prospects. **FASEB Journal**, v. 19, n. 3, p. 311–330, 2005.

2 SHUMING, N.; YUN, X.; KIM, J. G.; SIMONS, J. W. Nanotechnology applications in cancer. **Annual Review of Biomedical Engineering**, v. 9, n. 1, p. 257–288, 2007.

3 SAYED, I. H.; HUANG, X.; SAYED, M. A. Surface plasmon resonance scattering and absorption of anti-egfr antibody conjugated gold nanoparticles in cancer diagnostics: Applications in oral cancer. **Nano Lett.**, v. 5, n. 5, p. 829–834, 2005.

4 GARBER, K. Improved paclitaxel formulation hints at new chemotherapy approach. **JNCI**, v. 96, n. 2, p. 90–91, 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1093/jnci/96.2.90>.

5 SCHAAFF, T. G.; SHAFIGULLIN, M. N.; KHOURY, J. T.; VEZMAR, I.; WHETTEN, R. L.; CULLEN, W. G.; FIRST, P. N. Isolation of smaller nanocrystal au molecules: robust quantum effects in optical spectra. **J.Phys.Chem.B**, v. 101, n. 40, p. 7885–7891, 1997. ISSN 1520-5207. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp971438x>.

6 KRUIS, F. E.; FISSAN, H.; PELED, A. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applications — a review. **J. Aerosol Sci.**, v. 29, n. 5–6, p. 511–535, 1998. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/S0021-8502(97)10032-5>.

7 NARAYANAN, R.; SAYED, M. A. Shape-Dependent catalytic activity of platinum nanoparticles in colloidal solution. **Nano Lett.**, v. 4, n. 7, p. 1343–1348, 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/nl0495256>.

8 SCHOLL, J. A.; KOH, A. L.; DIONNE, J. A. Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles. **Nature**, v. 483, n. 7390, p. 421–427, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nature10904>.

9 LAI, S. L.; GUO, J. Y.; PETROVA, V.; RAMANATH, G.; ALLEN, L. H. Size-Dependent melting properties of small tin particles: Nanocalorimetric measurements. **Phys.Rev.Lett.**, v. 77, n. 1, p. 99–102, 1996. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.99>.

10 KOPPES, J. P.; MUZA, A. R.; STACH, E. A.; HANDWERKER, C. H. Comment on "Size-Dependent melting properties of small tin particles: Nanocalorimetric measurements". **Phys. Rev. Lett.**, v. 104, n. 18, p. 189601, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.189601>.

11 CAMPBELL, C. T. The effect of Size-Dependent nanoparticle energetics on catalyst sintering. **Science**, v. 298, n. 5594, p. 811–814, 2002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1075094>.

12 SEO, W. S.; JO, H. H.; LEE, K.; KIM, B.; OH, S. J.; PARK, J. T. Size-Dependent magnetic properties of colloidal mn_3o_4 and MnO nanoparticles. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 43, n. 9, p. 1115–1117, 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200352400>.

13 KODAMA, R. H. Magnetic nanoparticles. **J. Magn. Magn. Mater.**, v. 200, n. 1-3, p. 359–372, 1999. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00347-9>.

14 JIN, R.; WU, G.; LI, Z.; MIRKIN, C. A.; SCHATZ, G. C. What controls the melting properties of DNA-linked gold nanoparticle assemblies? **J. Am. Chem. Soc.**, v. 125, n. 6, p. 1643–1654, 2003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/ja021096v>.

15 BELL, A. T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. **Science**, v. 299, n. 5613, p. 1688–1691, 2003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1083671>.

16 LI, J. Au_{20}: A tetrahedral cluster. **Science**, v. 299, n. 5608, p. 864–867, 2003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1126/science.1079879>.

17 CHEN, Z.; WANG, T.; GAO, L.; FU, H.; LI, T. Grain refinement and tensile properties improvement of aluminum foundry alloys by inoculation with al–b master alloy. **Mater. Sci. Eng. A**, Elsevier BV, v. 553, p. 32–36, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.088>.

18 LIU, G.; ZHANG, G.; WANG, R.; HU, W.; SUN, J.; CHEN, K. Heat treatment-modulated coupling effect of multi-scale second-phase particles on the ductile fracture of aged aluminum alloys. **Acta Mater.**, Elsevier BV, v. 55, n. 1, p. 273–284, 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2006.08.026>.

19 YAO, D.; ZHAO, W.; ZHAO, H.; QIU, F.; JIANG, Q. High creep resistance behavior of the casting al-cu alloy modified by la. **Scripta Mater.**, v. 61, n. 12, p. 1153–1155, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.09.007>.

20 VOHRA, Y. K.; SPENCER, P. T. Novel gamma-phase of titanium metal at megabar pressures. **Phys. Rev. Lett.**, v. 86, n. 14, p. 3068–3071, 2001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3068>.

21 LAIK, A.; BHANUMURTHY, K.; KALE, G. Intermetallics in the zr-al diffusion zone. **Intermetallics**, v. 12, n. 1, p. 69–74, 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2003.09.002>.

22 DUAN, Y.; HUANG, B.; SUN, Y.; PENG, M.; ZHOU, S. Stability, elastic properties and electronic structures of the stable zr-al intermetallic compounds: A first-principles investigation. **J. Alloys Compd.**, v. 590, p. 50–60, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.079>.

23 SPOONER, F. J.; WILSON, C. G. The crystal structure of zral. **Acta Crystallogr.**, v. 15, n. 6, p. 621–622, 1962. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X62001656>.

24 LIU, Q.; ZHANG, X.; GE, Y.; WANG, J.; CUI, J. Z. Effect of processing and heat treatment on behavior of cu-cr-zr alloys to railway contact wire. **Metall. Mat. Trans. A**, v. 37, n. 11, p. 3233–3238, 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02586158>.

25 SINGH, R. P.; LAWLEY, A.; FRIEDMAN, S.; MURTY, Y. Microstructure and properties of spray cast cu-zr alloys. **Mater. Sci. Eng. A**, v. 145, n. 2, p. 243–255, 1991. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/0921-5093(91)90254-K>.

26 WANG, Q.; LIU, F.; DU, Z.; WANG, J. Hot-compression deformation behavior of cu-cr-zr alloy. **Chin. J. Rare. Met.**, v. 37, n. 5, p. 687–694, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3969/j.issn.0258-7076.2013.05.002>.

27 SU, J.; LIU, P.; LI, H.; REN, F.; DONG, Q. Phase transformation in cu-cr-zr-mg alloy. **Mater. Lett.**, v. 61, n. 27, p. 4963–4966, 2007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.03.085>.

28 ZHANG, H.; ZHANG, Z. F.; WANG, Z. G.; ZHANG, H. F.; ZANG, Q. S.; QIU, K. Q. Effects of tungsten fiber on failure mode of Zr-based bulk metallic glassy composite. **Metall. Mater. Trans. A**, v. 37, n. 8, p. 2459–2469, 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/BF02586219>.

29 INOUE, A.; WANG, X. M.; ZHANG, W. Developments and applications of bulk metallic glasses. **Rev. Adv. Mater. Sci.**, p. 1–9, 2008.

30 KLEMENT, W.; WILLENS, R. H.; DUWEZ, P. Non-crystalline structure in solidified Gold–Silicon alloys. **Nature**, v. 187, n. 4740, p. 869–870, 1960. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/187869b0>.

31 INOUE, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. **Acta. Mater.**, Elsevier BV, v. 48, n. 1, p. 279–306, Jan 2000. ISSN 1359-6454. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/s1359-6454(99)00300-6>.

32 GEROLD, U.; WIEDENMANN, A.; BELLISSENT, R.; MACHT, M.; WOLLENBERGER, H. Local atomic correlations of bulk amorphous zrticunibe alloys. **Nanostruct. Mater.**, v. 12, n. 5-8, p. 605–608, 1999. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00197-X>.

33 WU, Y.; TANG, X. P.; GEYER, U.; BUSCH, R.; JOHNSON, W. L. Diffusion mechanisms in metallic supercooled liquids and glasses. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 402, n. 6758, p. 160–162, Nov 1999. ISSN 0028-0836. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/45996>.

34 HIRATA, A.; GUAN, P.; FUJITA, T.; HIROTSU, Y.; INOUE, A.; YAVARI, A. R.; SAKURAI, T.; CHEN, M. Direct observation of local atomic order in a metallic glass. **Nat. Mater.**, Nature Publishing Group, v. 10, n. 1, p. 28–33, Nov 2010. ISSN 1476-4660. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2897>.

35 CHENG, Y. Q.; MA, E.; SHENG, H. W. Atomic level structure in multicomponent bulk metallic glass. **Phys. Rev. Lett.**, v. 102, n. 24, p. 245501–245504, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.102.245501>.

36 ANTONOWICZ, J.; PIETNOCZKA, A.; LATUCH, J.; EVANGELAKIS, G. A. Local atomic order, electronic structure and electron transport properties of Cu-Zr metallic glasses. **J. Appl. Phys.**, v. 115, n. 20, p. 203714, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4879903>.

37 LAGOGIANNI, A. E.; ALMYRAS, G.; LEKKA, C. E.; PAPAGEORGIOU, D. G.; EVANGELAKIS, G. A. Structural characteristics of $cu_x zr_{100-x}$ metallic glasses by molecular dynamics simulations. **J. Alloy. Compd.**, v. 483, n. 1-2, p. 658–661, 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.211>.

38 ALMYRAS, G. A.; LEKKA, C. E.; MATTERN, N.; EVANGELAKIS, G. A. On the microstructure of the $cu_{65}zr_{35}$ and $cu_{35}zr_{65}$ metallic glasses. **Scripta Mater.**, v. 62, n. 1, p. 33–36, Jan 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.09.019>.

39 BOKAS, G. B.; LAGOGIANNI, A. E.; ALMYRAS, G. A.; LEKKA, C. E.; PAPAGEORGIOU, D. G.; EVANGELAKIS, G. A. On the role of icosahedral-like clusters in the solidification and the mechanical response of Cu–Zr metallic glasses by molecular dynamics simulations and density functional theory computations. **Intermetallics**, v. 43, p. 138–141, Dec 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2013.07.022>.

40 de Oliveira, M. F.; ALMYRAS, G. A.; EVANGELAKIS, G. A. Structural differences of amorphous $cu_{65}zr_{35}$ between rapidly quenched and topologically destabilized crystalline Cu and Zr metals by molecular dynamics simulations. **Comp. Mater. Sci.**, v. 104, p. 92–97, Jun 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2015.03.041>.

41 MACKAY, A. L. A dense Non-Crystallographic packing of equal spheres. **Acta. Cryst.**, v. 15, n. 9, p. 916–918, 1962. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1107/s0365110x6200239x>.

42 GUEDES-SOBRINHO, D.; NOMIYAMA, R. K.; CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. F. Structure, electronic, and magnetic properties of binary $Pt_nTM_{55\breve{}n}$ (TM = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) nanoclusters: A density functional theory investigation. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 27, p. 15669–15679, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02242>.

43 MARTIN, T. P. Shells of atoms. **Phys. Rep.**, v. 273, n. 4, p. 199–241, 1996. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/0370-1573(95)00083-6>.

44 JENA, P.; CASTLEMAN, A. W. **Nanoclusters. A Bridge across Disciplines**. [S.l.]: Elsevier, 2010.

45 BALETTO, F.; MOTTET, C.; FERRANDO, R. Freezing of silver nanodroplets. **Chem. Phys. Lett.**, v. 354, n. 1–2, p. 82–87, 2002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2614(02)00107-0>.

46 RONDINA, G. G.; DA SILVA, J. L. F. Revised basin-hopping Monte Carlo algorithm for structure optimization of clusters and nanoparticles. **J. Chem. Inf. Model.**, v. 53, n. 9, p. 2282–2298, 2013. Disponível em: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ci400224z>.

47 RONDINA, G. G. **Novas ideias para o método de basin-hopping Monte Carlo aplicado à otimização global de clusters e nanopartículas**. 2013. 163 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) — Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

48 WALES, D. **Energy landscapes**: applications to clusters, biomolecules and glasses. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.

49 CLERI, F.; ROSATO, V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. **Phys. Rev. B**, v. 48, n. 1, p. 22–33, 1993. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22>.

50 DAW, M. S.; BASKES, M. I. Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals. **Phys. Rev. Lett.**, v. 50, n. 17, p. 1285–1288, 1983. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevlett.50.1285>.

51 DAW, M. S.; BASKES, M. I. Embedded-Atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals. **Phys. Rev. B**, v. 29, n. 12, p. 6443–6453, 1984. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.29.6443>.

52 DAW, M. S.; FOILES, S. M.; BASKES, M. I. The Embedded-Atom method: A review of theory and applications. **Mater. Sci. Rep.**, v. 9, n. 7-8, p. 251–310, 1993. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/0920-2307(93)90001-u>.

53 FOILES, S. M.; BASKES, M. I.; DAW, M. S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, pt, and their alloys. **Phys. Rev. B**, v. 33, n. 12, p. 7983–7991, 1986. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.33.7983>.

54 HENNES, M.; BUCHWALD, J.; ROSS, U.; LOTNYK, A.; MAYR, S. G. Equilibrium segregation patterns and alloying in cu/ni nanoparticles: Experiments versus modeling. **Phys. Rev. B**, v. 91, p. 245401, Jun 2015. Disponível em: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.91.245401>.

55 FOILES, S. M. Application of the embedded-atom method to liquid transition metals. **Phys. Rev. B**, v. 32, n. 6, p. 3409–3415, 1985. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.32.3409>.

56 WEN, D.; PENG, P.; JIANG, Y.; TIAN, Z.; LI, W.; LIU, R. Correlation of the heredity of icosahedral clusters with the glass forming ability of rapidly solidified Cu_xZr_{100-x} alloys. **J. Non-Cryst. Solids**, v. 427, p. 199–207, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.07.019>.

57 CLEVELAND, C. L.; LANDMAN, U. The energetics and structure of nickel clusters: Size dependence. **J. Chem. Phys.**, v. 94, n. 11, p. 7376–7396, 1991. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.460169>.

58 REY, C.; GALLEGO, L. J.; GARCIA-RODEJA, J.; ALONSO, J. A.; INIGUEZ, M. P. Molecular-dynamics study of the binding energy and melting of transition-metal clusters. **Phys. Rev. B**, v. 48, n. 11, p. 8253–8262, 1993. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.48.8253>.

59 GRIGORYAN, V. G.; ALAMANOVA, D.; SPRINGBORG, M. Structure and energetics of cu n clusters with (n = 2 - 150) : An embedded-atom-method study. **Phys. Rev. B**, v. 73, n. 11, p. 115415, 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.73.115415>.

60 BASKES, M. I. Application of the Embedded-Atom method to covalent materials: A semiempirical potential for silicon. **Phys. Rev. Lett.**, v. 59, n. 23, p. 2666–2669, 1987. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.59.2666>.

61 JOHNSON, R. A. Alloy models with the Embedded-Atom method. **Phys. Rev. B**, v. 39, n. 17, p. 12554–12559, 1989. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.39.12554>.

62 SHENG, H. W.; KRAMER, M. J.; CADIEN, A.; FUJITA, T.; CHEN, M. W. Highly optimized Embedded-Atom-Method potentials for fourteen fcc metals. **Phys. Rev. B**, v. 83, n. 13, p. 134118–134138, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.83.134118>.

63 WANG, X.; RUTA, B.; XIONG, L.; ZHANG, D.; CHUSHKIN, Y.; SHENG, H.; LOU, H.; CAO, Q.; JIANG, J. Free-volume dependent atomic dynamics in beta relaxation pronounced la-based metallic glasses. **Acta Mater.**, v. 99, p. 290–296, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2015.08.010>.

64 CADIEN, A.; HU, Q. Y.; MENG, Y.; CHENG, Y. Q.; CHEN, M. W.; SHU, J. F.; MAO, H. K.; SHENG, H. W. First-order liquid-liquid phase transition in cerium. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society (APS), v. 110, n. 12, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.125503>.

65 XIAO, Q.; SHENG, H.; SHI, Y. Dominant shear bands observed in amorphous zrcual nanowires under simulated compression. **MRC**, v. 2, n. 01, p. 13–16, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1557/mrc.2011.26>.

66 WANG, X. D.; LOU, H. B.; BEDNARCIK, J.; FRANZ, H.; SHENG, H. W.; CAO, Q. P.; JIANG, J. Z. Structural evolution in bulk metallic glass under high-temperature tension. **Appl. Phys. Lett.**, v. 102, n. 5, p. 051909, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4790393>.

67 SHENG, H. W.; MA, E.; KRAMER, M. J. Relating dynamic properties to atomic structure in metallic glasses. **JOM**, v. 64, n. 7, p. 856–881, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s11837-012-0360-y>.

68 FUJITA, T.; GUAN, P. F.; SHENG, H. W.; INOUE, A.; SAKURAI, T.; CHEN, M. W. Coupling between chemical and dynamic heterogeneities in a multicomponent bulk metallic glass. **Phys. Rev. B**, v. 81, n. 14, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.140204>.

69 ROSE, J. M.; SMITH, J. R.; GUINEA, F.; FERRANTE, J. Universal features of the equation of state of metals. **Phys. Rev. B**, v. 29, n. 6, p. 2963–2969, 1984. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.29.2963>.

70 PLIMPTON, S.; THOMPSON, A.; CROZIER, P.; KOHLMEYER, A. **Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator**. 1995. 1–19 p. Disponível em: <http://lammps.sandia.gov/>.

71 FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. **Chem. Rev.**, v. 108, n. 3, p. 845–910, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/cr040090g>.

72 AGUILERA-GRANJA, F.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. F. Structural and electronic properties of $TM_{23-p}Ag_p$ (TM = Ni, Pd, and Pt) clusters in the dilute limit (p = 0–4): A density functional theory investigation. **Eur. Phys. J. D**, v. 67, n. 2, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1140/epjd/e2012-30447-y>.

73 MOLAYEM, M.; GRIGORYAN, V. G.; SPRINGBORG, M. Theoretical determination of the most stable structures of Ni_mAg_n bimetallic nanoalloys. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, n. 15, p. 7179–7192, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp1094678>.

74 DA SILVA, J. L. F. Effective coordination concept applied for phase change (GeTe)m(Sb_2Te_3)n compounds. **J. App. Phys.**, v. 109, n. 2, p. 023502–023508, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3533422>.

75 HOPPE, R. Effective coordination numbers (ECoN) and mean active fictive ionic radii (MEFIR). **Z. Kristallogr.**, v. 150, n. 1-4, p. 23–52, 1979. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1524/zkri.1979.150.1-4.23>.

76 HOPPE, R. The coordination number– an "inorganic chameleon". **Angew. Chem. Int.**, v. 9, n. 1, p. 25–34, 1970. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/anie.197000251>.

77 KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. [S.l.]: Wiley, 1996.

78 DE SOUZA, D. G.; CEZAR, H. M.; RONDINA, G. G.; OLIVEIRA, M. F. de; DA SILVA, J. L. F. A basin-hopping Monte Carlo investigation of the structural and energetic properties of 55- and 561-atom bimetallic nanoclusters: the examples of the ZrCu, ZrAl, and CuAl systems. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 28, n. 17, p. 175302, Apr 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/28/17/175302>.

79 PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; SILVA, J. L. F. D. Platinum-based nanoalloys pt_nTM_{55-n} (TM = co, rh, au): A density functional theory investigation. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, n. 34, p. 18432–18439, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp302844f>.

80 ZHANG, Q.; ZHANG, W.; XIE, G.; INOUE, A. Glass forming ability and mechanical properties of the ternary cu-zr-al and quaternary cu-zr-al-ag bulk metallic glasses. **Mater. Trans.**, Japan Institute of Metals, v. 48, n. 7, p. 1626–1630, 2007. ISSN 1345-9678. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.MJ200704>.

81 MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA : a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. **J. Appl. Cryst.**, v. 41, n. 3, p. 653–658, 2008. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1107/S0021889808012016>.

82 VEGARD, L. Die konstitution der mischkristalle und die raumfullung der atome. **Z. Phys.**, v. 17, n. 5, 1921.

83 LEPPERT, L.; ALBUQUERQUE, R. Q.; KüMMEL, S. Gold-platinum alloys and vegard law on the nanoscale. **Phys. Rev. B**, v. 86, n. 24, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.241403>.

84 DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard law. **Phys. Rev. A**, v. 43, n. 6, p. 3161–3164, 1991. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.43.3161>.

85 CHAVES, A. S.; RONDINA, G. G.; PIOTROWSKI, M. J.; TERESHCHUK, P.; SILVA, J. L. F. D. The role of charge states in the atomic structure of cu_n and pt_n (n = 2-14 atoms) clusters: A DFT investigation. **J. Phys. Chem. A**, v. 118, n. 45, p. 10813–10821, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1021/jp508220h>.

86 MONTEJANO-CARRIZALES, J. M.; INIGUEZ, M. P.; ALONSO, J. A. Embedded-atom method applied to bimetallic clusters: The Cu-Ni and Cu-Pd systems. v. 49, n. 23, 1994.

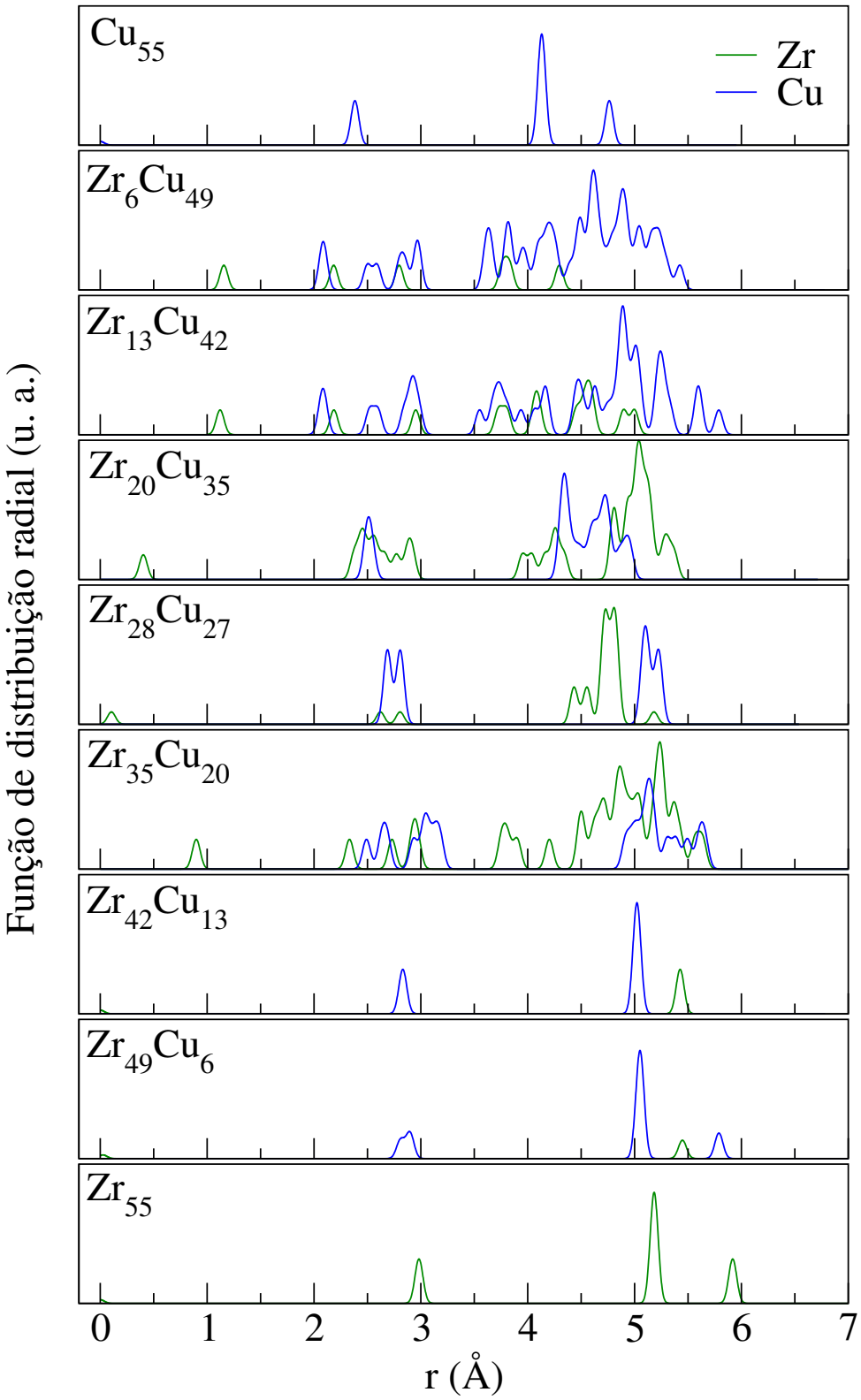
Apêndices

APÊNDICE A

Função de distribuição radial central para as nanoligas binárias.

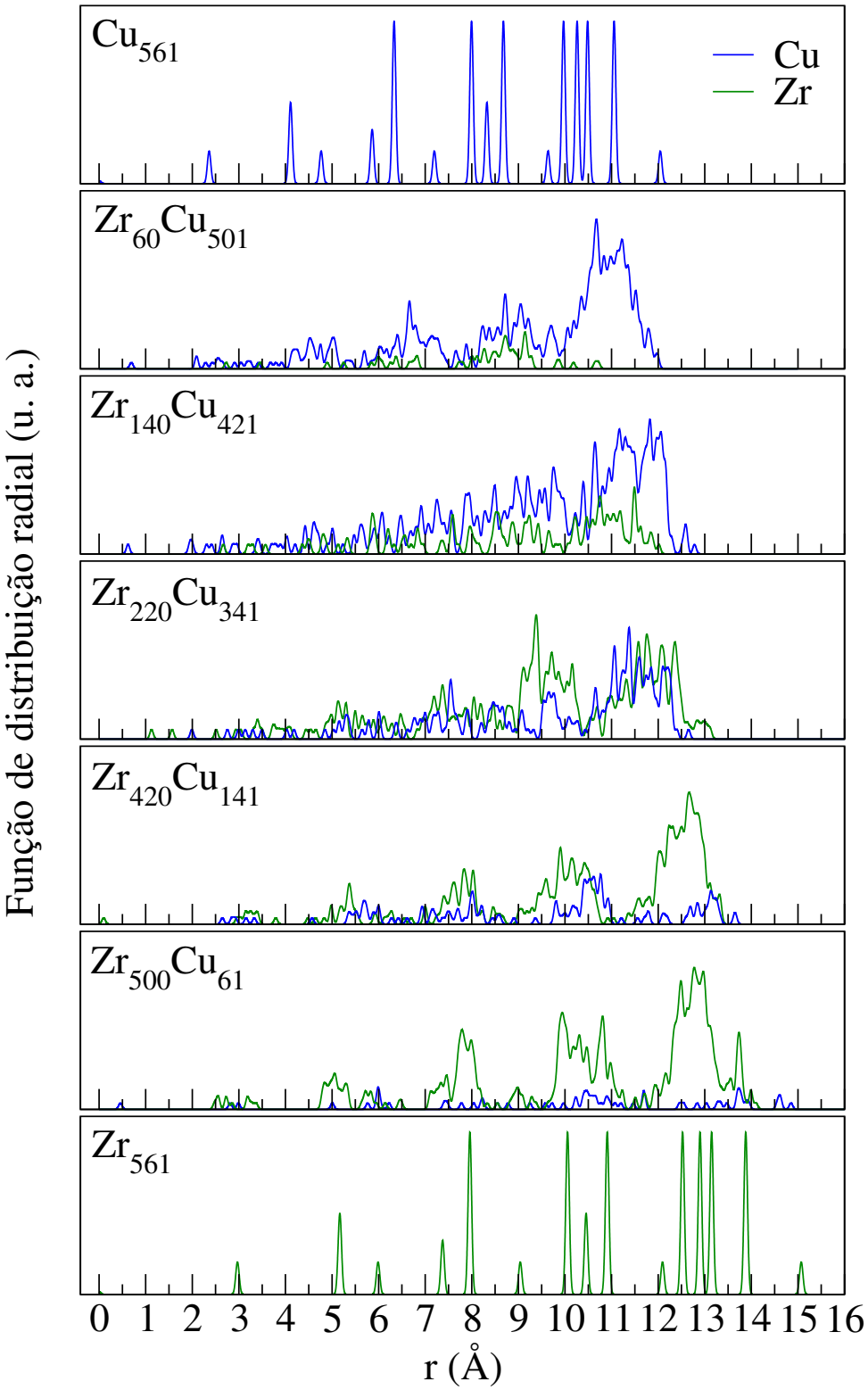
Neste apêndice estão incluídos os gráficos referentes ao Capítulo 4 que complementam e suplementam os dados apresentados referentes as funções de distribuição radial central para as nanoligas binárias dos sistemas Zr_nCu_{m-n}, Zr_nAl_{m-n} e Cu_nAl_{m-n} ($m = 55$ e $m = 561$).

Figura 41 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para algumas estruturas putativas de menor energia para o sistema Zr_nCu_{55-n}. Em que $r = 0$ Å é o centro de gravidade do *nanocluster*.



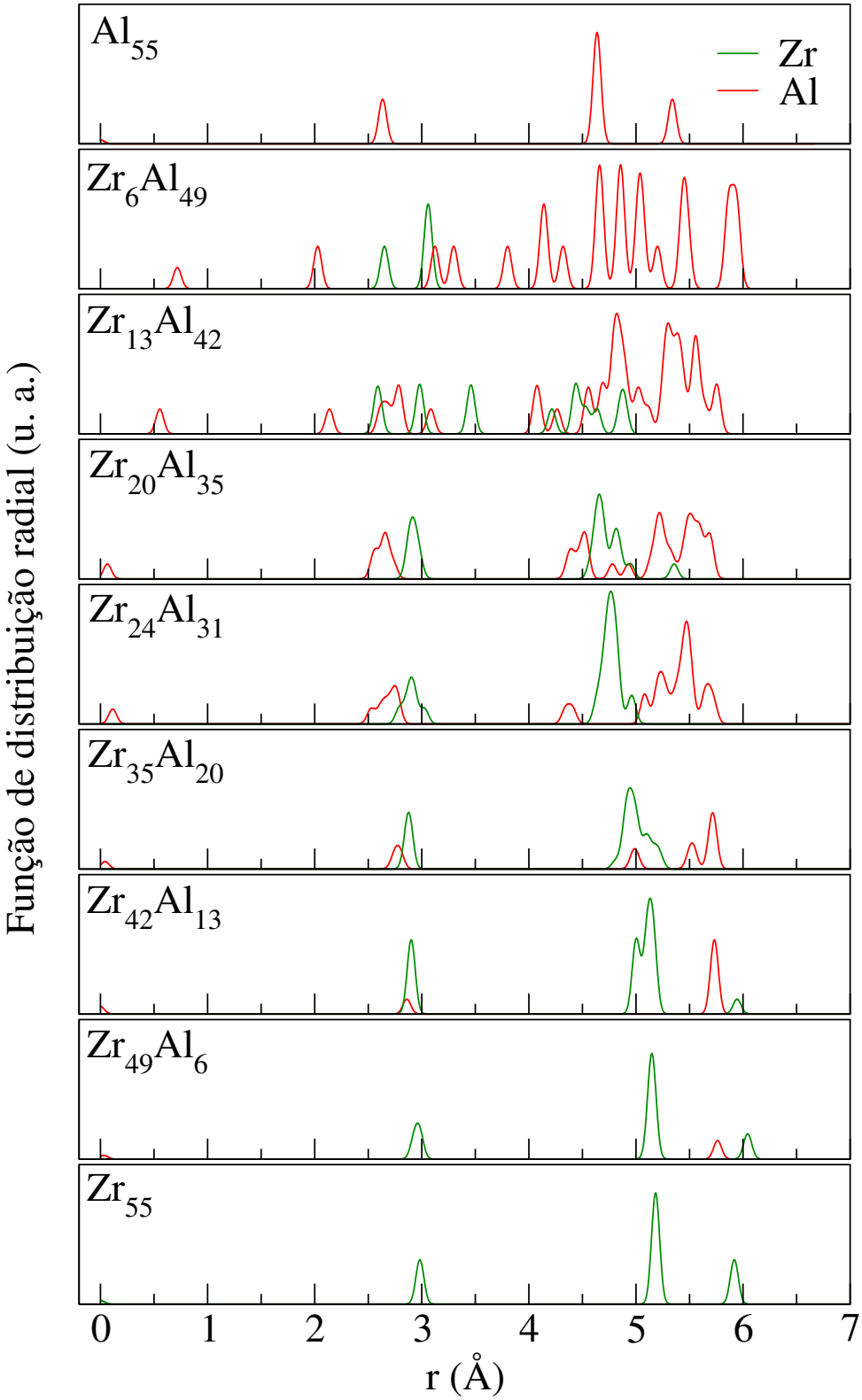
Fonte: De Souza et al (78).

Figura 42 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para algumas estruturas putativas de menor energia para o sistema Zr_nCu_{561-n}. Em que $r = 0$ Å é o centro de gravidade do *nanocluster*.



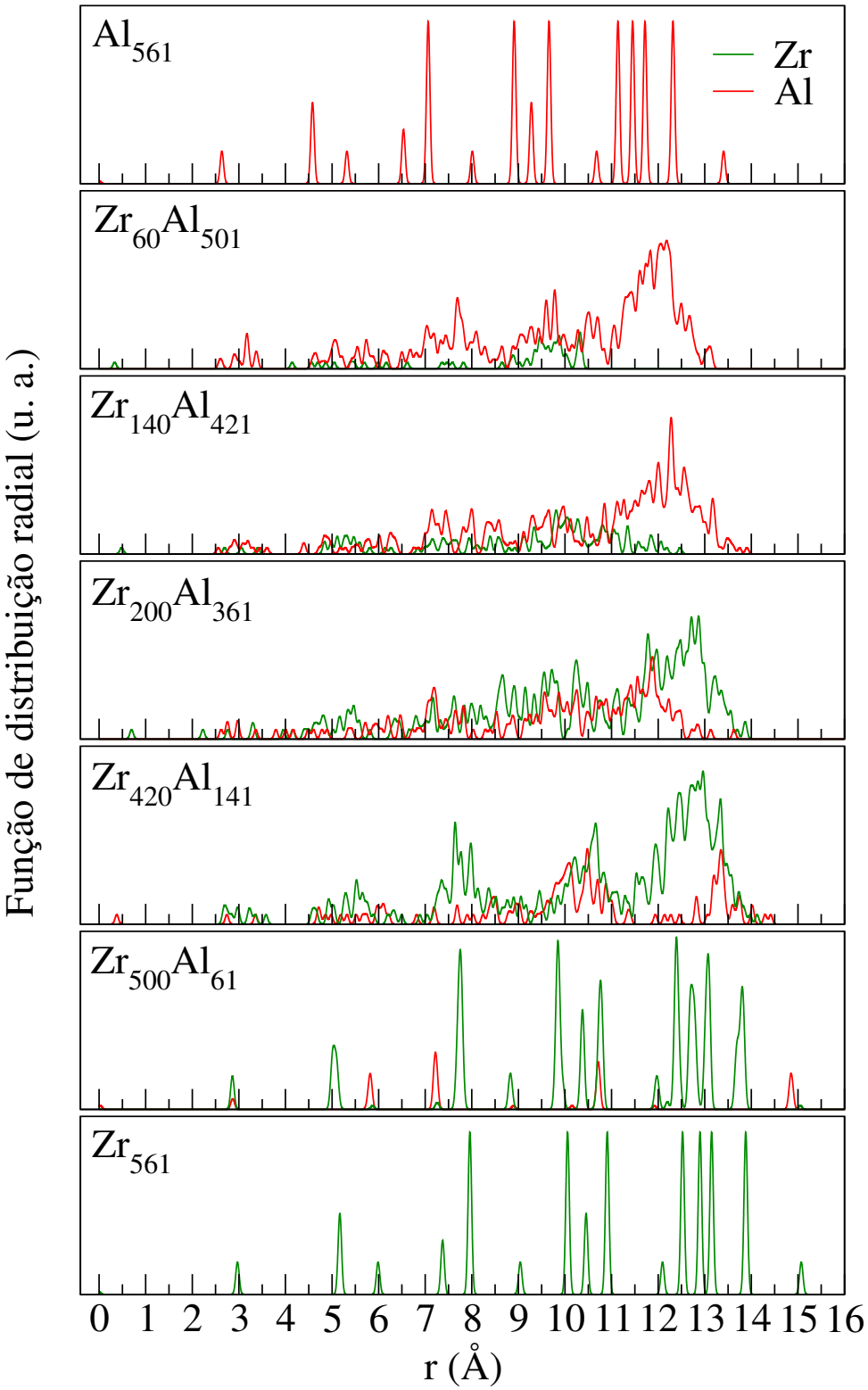
Fonte: De Souza et al (78).

Figura 43 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para algumas estruturas putativas de menor energia para o sistema Zr_nAl_{55-n}. Em que $r = 0$ Å é o centro de gravidade do *nanocluster*.



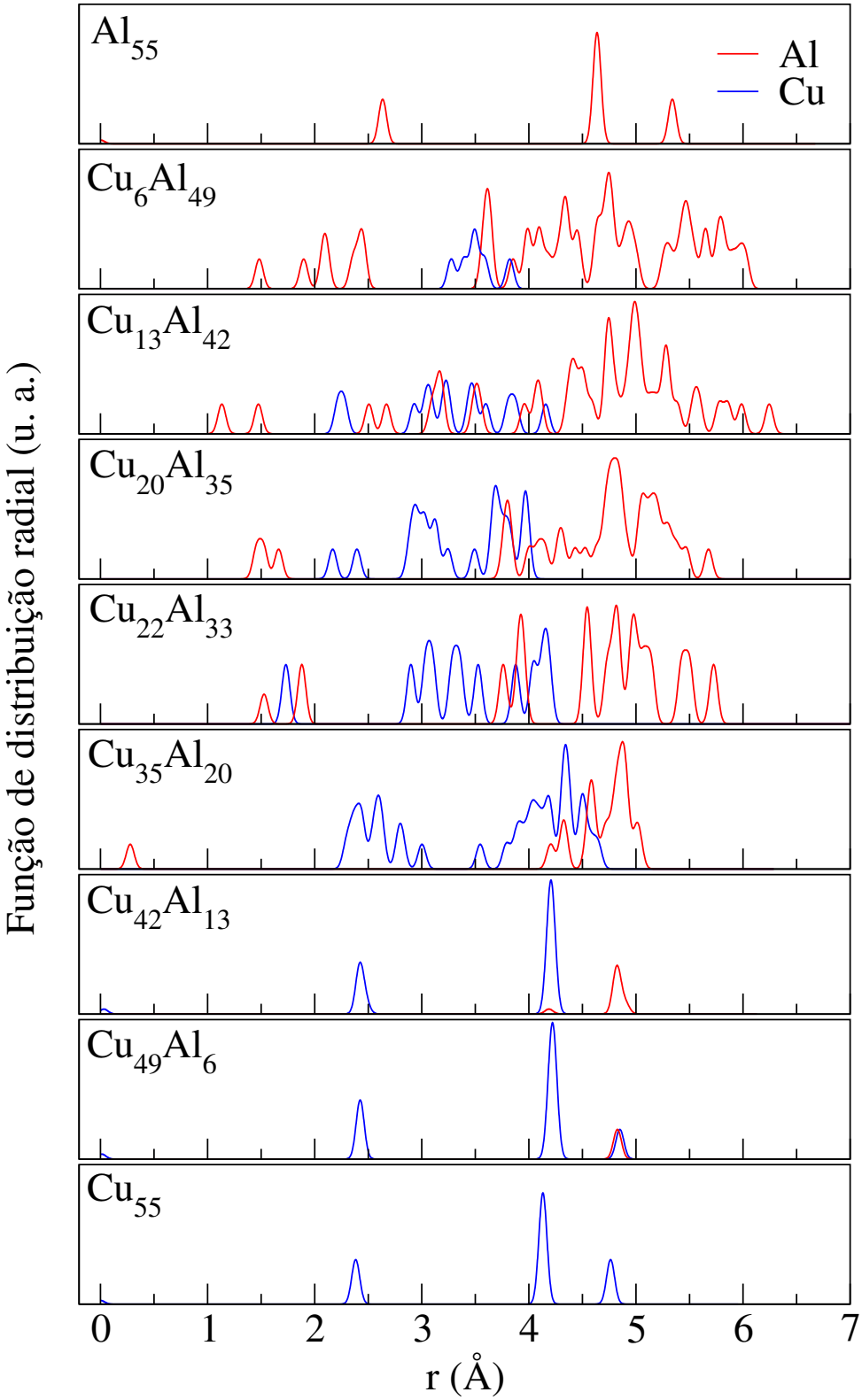
Fonte: De Souza et al (78).

Figura 44 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para algumas estruturas putativas de menor energia para o sistema Zr_nAl_{561-n}. Em que $r = 0$ Å é o centro de gravidade do *nanocluster*.



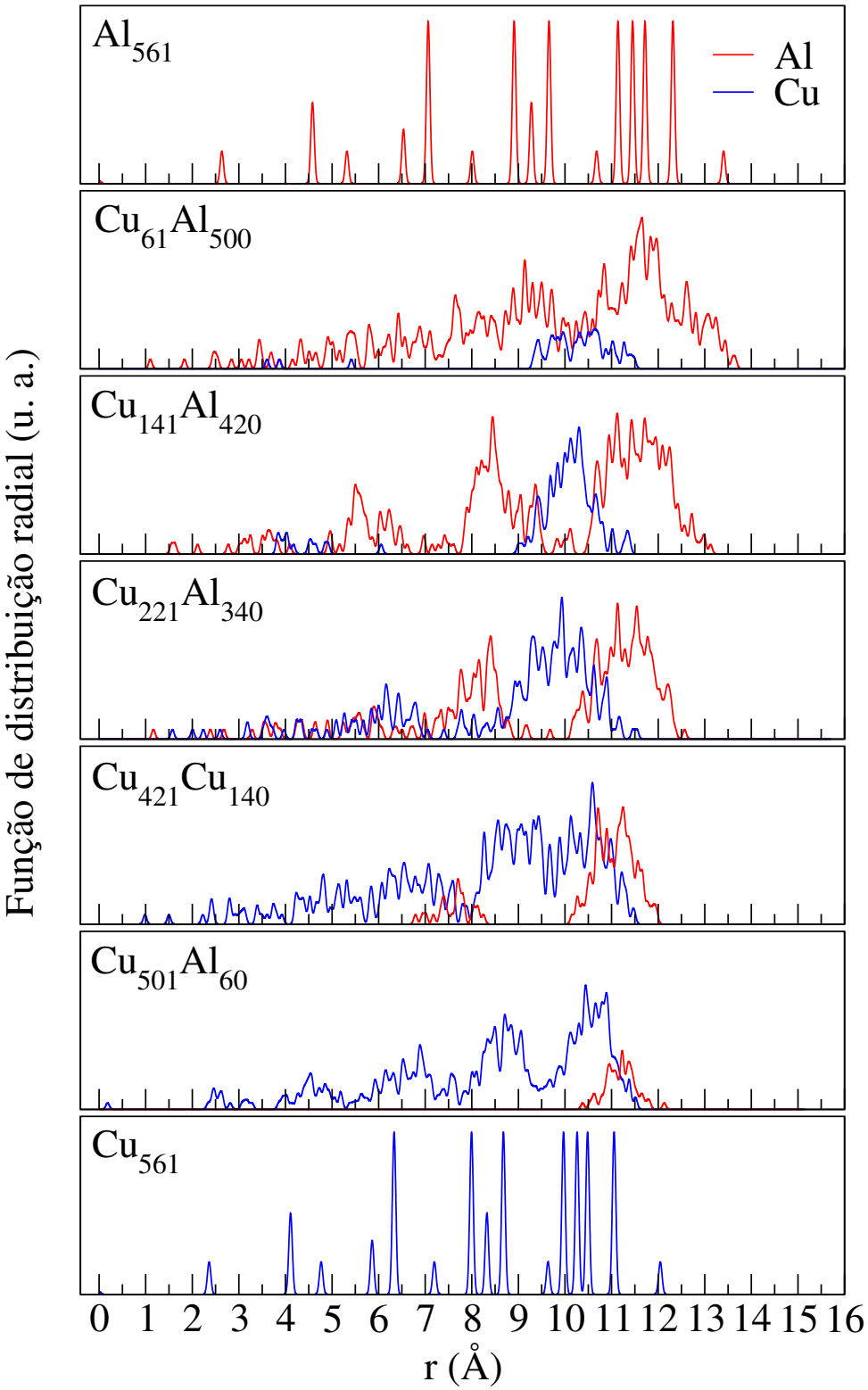
Fonte: De Souza et al (78).

Figura 45 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para algumas estruturas putativas de menor energia para o sistema Cu_nAl_{55-n}. Em que $r = 0$ Å é o centro de gravidade do *nanocluster*.



Fonte: De Souza et al (78).

Figura 46 – Função de distribuição radial central (em unidades arbitrárias) para algumas estruturas putativas de menor energia para o sistema Cu_nAl_{561-n}. Em que $r = 0$ Å é o centro de gravidade do *nanocluster*.



Fonte: De Souza et al (78).