UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

RICARDO KITA NOMIYAMA

**Estudo computacional de nanoligas de platina utilizando a teoria do
funcional da densidade**

São Carlos
2015

RICARDO KITA NOMIYAMA

Estudo computacional de nanoligas de platina utilizando a teoria do funcional da densidade

Versão Corrigida
(original na unidade)

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

**São Carlos
2015**

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

N799e Nomiya, Ricardo Kita
 Estudo computacional de nanoligas de platina
 utilizando a teoria do funcional da densidade / Ricardo
 Kita Nomiya; orientador Juarez Lopes Ferreira da
 Silva. São Carlos, 2015.

 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, 2015.

 1. Teoria do funcional da densidade. 2.
 Nanocluster. 3. Nanoligas. 4. Carço-casca. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Bacharel **RICARDO KITA NOMIYAMA.**

Título da dissertação: "Estudo computacional de nanoligas de platina utilizando a teoria do funcional da densidade".

Data da defesa: 15/01/2015

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Juarez Lopes Ferreira da Silva** (Orientador)
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

APROVADO

Prof. Dr. **Miguel Angel San Miguel Barrera**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APROVADO

Prof. Dr. **Fabio Henrique Barros de Lima**
(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**

Dedico este trabalho a meus pais Eduardo Nomiya e Vera Lúcia Setsuka Kita Nomiya, por apoiarem minha escolha profissional e a minha irmã Vanessa que sempre acreditou em minha capacidade intelectual.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Juarez L. F. da Silva pela oportunidade de desenvolver este trabalho no grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais, QTNano, no Instituto de Química de São Carlos, IQSC, e pela orientação sem a qual não teria sido possível a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Maurício J. Piotrowski por ter me auxiliado no meu desenvolvimento como pesquisador e por sua colaboração. Ao doutorando. Diego Guedes Sobrinho e os demais colegas do grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais pelas críticas e sugestões que contribuíram de maneira positiva.

Aos demais professores e funcionários da Universidade de São Paulo, sem os quais o ensino e a pesquisa seriam muito mais difíceis de realizar.

Ao Instituto de Química de São Carlos e ao Departamento de tecnologia de informação, DTI, pela infraestrutura.

À Escola de Engenharia de São Carlos, EESC, pela oportunidade de realização do programa de mestrado.

A CAPES, pela concessão de um mês de bolsa de mestrado no início de meu mestrado.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pela concessão da bolsa de mestrado de 11 meses por meio do processo nº 2012/13934-9 e pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização desde trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigado a todos!

“No meio da confusão, encontre a simplicidade. A partir da discórdia, encontre a harmonia.
No meio da dificuldade reside a oportunidade”

Albert Einstein

RESUMO

RICARDO, K. N. **Estudo computacional de nanoligas de platina utilizando a teoria do funcional da densidade**. 121p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Nanoclusters a base de platina vêm sendo amplamente estudados devido à possibilidade de ajustar suas propriedades físicas e químicas através da manipulação de seu tamanho, forma e composição. No entanto, nossa compreensão em nível atômico dos mecanismos que determinam a estabilidade desses sistemas está longe de ser ideal. Nesta dissertação de mestrado, utilizamos a teoria do funcional da densidade, empregando o método de projeção de onda aumentada com a aproximação do gradiente generalizado, para investigar as propriedades enérgicas, estruturais e eletrônicas de nanoligas Pt_nMT_{55-n} (MT = Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Usando uma energia relativa (energia excedente) para medir a estabilidade de uma nanoliga, sendo obtidas as seguintes composições de menor energia: $Pt_{35}Fe_{20}$, $Pt_{42}Co_{13}$, $Pt_{28}Ni_{27}$, $Pt_{20}Cu_{35}$ e $Pt_{20}Zn_{35}$. Com exceção da estrutura do tipo caroço-casca $Pt_{42}Co_{13}$ icosaédrica (ICO), os demais sistemas possuem ambos os átomos Pt e MT expostos diretamente à região de vácuo, o que é interessante para reações químicas. Das análises estruturais, obtivemos a relação entre tamanho, ordem de ligação e tendência de segregação. Para Zn_{55} e Pt_{55} , as estruturas de caroço reduzido (RCORE) são preferidas, enquanto para MTs como Fe, Co, Ni e Cu que são menores do que a Pt em 10.6, 11.3, 11.3 e 8,5%, a geometria icosaédrica é favorecida. Portanto, a combinação de Pt com átomos de MT em uma nanoliga ($PtMT$) favorece a configuração ICO para átomos de MT pequenos (Fe, Co, Ni e Cu), devido a grande liberação de tensão. Já Pt_nZn_{55-n} que apresentam pequena diferença de tamanho (Zn é menor do que a Pt em apenas 2,1%), consequentemente, a estabilização de estrutura ICO não é possível e uma estrutura RCORE é obtida para todas as composições analisadas. A posição do centro de gravidade dos estados-d ocupados em relação ao nível de Fermi pode ser ajustada em função da composição de Pt. Assim, a energia de adsorção do adsorbato para o nanoligas pode ser alterada, o que afeta a reatividade das nanoligas Pt_nMT_{55-n} .

Palavras-chaves: Teoria do funcional da densidade, nanocluster, nanoligas, caroço-casca.

ABSTRACT

RICARDO, K. N. **Computational study of platinum nanoalloys using Density Functional Theory**. 121p . Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Platinum-based nanoclusters have been widely studied due to the possibility to tune their physical and chemical properties through size, shape, and composition. However, our atom-level understanding of the mechanisms that determines the stability of those systems is far from ideal. In this dissertation, we use the density functional theory, using the projected augmented wave method with the generalized gradient approximation, to investigate the energetic, structural, and electronic properties of the $\text{Pt}_n\text{TM}_{55-n}$ (TM = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) nanoclusters. Using a relative energy (excess energy) to measure the stability of a nanoalloy, we have obtained the lowest energy compositions $\text{Pt}_{20}\text{Fe}_{35}$, $\text{Pt}_{42}\text{Co}_{13}$, $\text{Pt}_{28}\text{Ni}_{27}$, $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{35}$, and $\text{Pt}_{20}\text{Zn}_{35}$. Except for the core-shell $\text{Pt}_{42}\text{Co}_{13}$ icosahedron (ICO) structure, the other systems have both Pt and TM atoms exposed directly to the vacuum region, which is interesting for chemical reactions. From structural analyses we have obtained an interplay of size mismatch, bond-order parameter, and the segregation tendency. For Zn_{55} and Pt_{55} , the reduced-core (RCORE) structures are preferred, while for small size TMs, like Fe, Co, Ni, and Cu that are smaller than Pt by 10.6, 11.3, 11.3, and 8.5%, the icosahedral geometry is stabilized. The combination of Pt with TM atoms in a nanoalloy (PtTM) favors the ICO configuration for small TM atoms (Fe, Co, Ni, and Cu), because of the larger release of the strain energy. $\text{Pt}_n\text{Zn}_{55-n}$ presents a small size mismatch (Zn is smaller than Pt by only 2.1%), consequently, the ICO stabilization is not possible and RCORE structure is obtained for all compositions. The position of the center of the gravity of the occupied d-states in relation to the Fermi level can be tuned as a function of the Pt composition. Thus, the adsorption energy of adsorbate to the nanoalloys can be changed, which can affect the reactivity of the $\text{Pt}_n\text{TM}_{55-n}$ nanoclusters.

Keywords: Density functional theory, nanoparticles, nanoalloys, core-shell

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - As seis formas de mistura que uma nanoliga binária pode apresentar: caroço-casca, mistura ordenada, mistura aleatória, multicamadas, fase separada e partículas Januz.....	32
Figura 2 - Ilustração de célula unitária convencional e célula primitiva da estrutura <i>bulk</i> CS(a), CCC(b), CFC(c) e HC(d), em vermelho estão as células primitivas, os átomos da base e os vetores de translação da célula primitiva.....	56
Figura 3 - (a) Testes de convergência do número de pontos $\vec{k}$ na ZBI, e (b) energia de corte para o <i>bulk</i> de Pt com estruturas CS, CCC, CFC e HC.	59
Figura 4 - Gráficos de DOS dos <i>bulks</i> , composto por DOS total, banda-s, -p e -d, Nível de Fermi, e centro de gravidades da banda-d, como indicado na legenda para Fe, Co e Ni em diferentes estruturas de <i>bulk</i>	64
Figura 5 - Gráficos de DOS dos <i>bulks</i> , composto por DOS total, banda-s, -p e -d, Nível de Fermi, e centro de gravidades da banda-d, como indicado na legenda para Cu, Zn e Pt em diferentes estruturas de <i>bulk</i>	65
Figura 6 - Principais estruturas geradas para Fe ₅₅ (amarelo), Co ₅₅ (roxo), Ni ₅₅ (verde), Cu ₅₅ (azul), Zn ₅₅ (vermelho) e Pt ₅₅ (preto), e suas respectivas energias em relação a estrutura ICO.	69
Figura 7 - (a) Energia de coesão, E_{coh} , (b) Momento magnético total por átomo para <i>bulk</i> e nanoclusters de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pt, respectivamente.	70
Figura 8 - (a) Número de coordenação efetiva, ECN, e (b) comprimento médio de ligação, d_{av} , para <i>bulk</i> e nanoclusters MT ₅₅ , para MT = Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pt.	71
Figura 9 - Gráficos de DOS dos nanoclusters, composto por DOS total, banda-s, -p e -d, Nível de Fermi, e centro de gravidades da banda-d, como indicado na legenda para DOS Fe ₅₅ , Co ₅₅ , Ni ₅₅ , Cu ₅₅ , Zn ₅₅ e Pt ₅₅	73
Figura 10 - Esquema utilizado na produção das estruturas para as nanoligas	74
Figura 11 - Ilustração para as estruturas das nanoligas de menor energia para Pt _n MT _{55-n} , n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42 e 49, com MT = Fe (amarelo), Co (violeta), Ni (verde), Cu (azul), Zn. (vermelho), e Pt (preto).....	76
Figura 12 – Gráfico de energia de excesso por composição de Pt para nanoligas Pt _n Fe _{55-n} , Pt _n Co _{55-n} , Pt _n Ni _{55-n} , Pt _n Cu _{55-n} e Pt _n Zn _{55-n} , representados por triângulos, quadrados, esferas, triângulos invertidos e losangos, respectivamente sendo que as linhas conectam as estruturas de maior estabilidade.....	78

- Figura 13 – Gráfico de comprimento médio de ligação, d_{av} , por composição de Pt para nanoligas Pt_nFe_{55-n} , Pt_nCo_{55-n} , Pt_nNi_{55-n} , Pt_nCu_{55-n} e Pt_nZn_{55-n} , representados por triângulos, quadrados, esferas, triângulos invertidos e losangos, respectivamente sendo que as linhas conectam as estruturas de maior estabilidade..... 80
- Figura 14 – Gráfico do número de coordenação efetiva, ECN, por composição de Pt para nanoligas Pt_nFe_{55-n} , Pt_nCo_{55-n} , Pt_nNi_{55-n} , Pt_nCu_{55-n} e Pt_nZn_{55-n} , representados por triângulos, quadrados, esferas, triângulos invertidos e losangos, respectivamente, sendo que as linhas conectam as estruturas de maior estabilidade..... 82
- Figura 15 – Gráficos de ordem de ligação, σ , por composição de Pt para nanoligas Pt_nFe_{55-n} , Pt_nCo_{55-n} , Pt_nNi_{55-n} , Pt_nCu_{55-n} e Pt_nZn_{55-n} , representados por triângulos, quadrados, esferas, triângulos invertidos e losangos, respectivamente, sendo que as linhas conectam as estruturas de maior estabilidade. 84
- Figura 16 – Gráficos de distribuição radial, $g(r)$, em relação ao centro de gravidade por composição de Pt para nanoligas Pt_nFe_{55-n} , Pt_nCo_{55-n} , Pt_nNi_{55-n} , Pt_nCu_{55-n} e Pt_nZn_{55-n} , representados por triângulos, quadrados, esferas, triângulos invertidos e losangos, respectivamente, sendo que as linhas conectam as estruturas de maior estabilidade. 85
- Figura 17 - Gráficos de DOS nanoligas, composto por DOS total, banda-s, -p e -d, Nível de Fermi, e centro de gravidades da banda-d, como indicado na legenda para Pt_nFe_{55-n} , Pt_nCo_{55-n} , e Pt_nNi_{55-n} 87
- Figura 18 - Gráficos de DOS das nanoligas, composto por DOS total, banda-s, -p e -d, Nível de Fermi, e centro de gravidades da banda-d, como indicado na legenda para Pt_nCu_{55-n} e Pt_nZn_{55-n} 88
- Figura 19 - Centro de gravidade da banda-d, C_g^d (eV), para as nanoligas Pt_nMT_{55-n} (MT = Fe, Co, Ni, Cu e Zn, $n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$ e 55). 90
- Figura 20 - Momento magnético total por átomo para as nanoligas Pt_nMT_{55-n} (MT = Fe, Co, Ni, Cu e Zn, $n = 6, 13, 20, 28, 35, 42$ e 49). 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Número de elétrons de valência e configuração eletrônica de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pt, segundo implementados no cálculo de DFT-PBE via VASP.	52
Tabela 2 - Principais parâmetros estruturais dos sistemas cristalinos CS, CCC, CFC e HC.	57
Tabela 3 - Estrutura, parâmetros de rede (a_0 , c_0), energia de coesão, momento magnético total por átomo, número de coordenação efetiva e comprimento de ligação médio das estruturas de <i>bulk</i> CS, CCC, CFC e HC de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pt.	61
Tabela 4 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₆ Fe ₄₉	103
Tabela 5 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₁₃ Fe ₄₂	104
Tabela 6 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₂₀ Fe ₃₅	104
Tabela 7 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₂₈ Fe ₂₇	105
Tabela 8 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₃₅ Fe ₂₀	105
Tabela 9 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₄₂ Fe ₁₃	106
Tabela 10 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₄₉ Fe ₆	107
Tabela 11 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₆ Co ₄₉	107
Tabela 12 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₁₃ Co ₄₂	107
Tabela 13 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₂₀ Co ₃₅	108
Tabela 14 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₂₈ Co ₂₇	108
Tabela 15 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₃₅ Co ₂₀	108
Tabela 16 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₄₂ Co ₁₃	109
Tabela 17 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₄₉ Co ₆	109
Tabela 18 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₆ Ni ₄₉	109
Tabela 19 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₁₃ Ni ₄₂	110
Tabela 20 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₂₀ Ni ₃₅	110
Tabela 21 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt ₂₇ Ni ₂₈	111

Tabela 22 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{35}\text{Ni}_{20}$	111
Tabela 23 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{42}\text{Ni}_{13}$	112
Tabela 24 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{49}\text{Ni}_6$	113
Tabela 25 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_6\text{Cu}_{49}$	113
Tabela 26 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{13}\text{Cu}_{42}$	114
Tabela 27 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{20}\text{Cu}_{35}$	114
Tabela 28 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{27}$	115
Tabela 29 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{35}\text{Cu}_{20}$	115
Tabela 30 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{42}\text{Cu}_{13}$	116
Tabela 31 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{49}\text{Cu}_6$	117
Tabela 32 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_6\text{Zn}_{49}$	117
Tabela 33 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{13}\text{Zn}_{42}$	118
Tabela 34 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{20}\text{Zn}_{35}$	118
Tabela 35 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{28}\text{Zn}_{27}$	119
Tabela 36 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{35}\text{Zn}_{20}$	119
Tabela 37 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{42}\text{Zn}_{13}$	120
Tabela 38 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais nanoligas de $\text{Pt}_{49}\text{Zn}_6$	121

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AFM Atomic Force Microscopy
AW Augmentation Wave
BHMC Basin Hopping Monte Carlo
CCC Cúbica de Corpo Centrado
CFC Cúbica de Face Centrada
CS Cúbica Simples
CUB Cuboctaedro
DFT Density Funcional Theory
DOS Density of States
ECN Effective Coordination Number
EDX/EDS Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy
FTIR Fourier Transformation Infrared Spectroscopy
GA Genetic Algorithm
GGA Generalized Gradient Approximation
HC Hexagonal Compacta
HF Hartree-Fock
HK Hohenberg-Kohn
ICO Icosaedro
ID Identidade
KS Método de Kohn-Sham
LDA Local Density Approximation
MS Mass Spectrograph
MT Metal de Transição
NI Número de Interações
ORR Oxygen Reduction Reaction
PAW Projector Augmented Wave
PBE Perdew, Burke e Erzenholf
PP Pseudopotential
RBHMC Revised-BHMC

RCORE Reduced-Core

STM Scanning Tunneling Microscopy

TC/IRM Tomografia Computacional e Imagem de Ressonância Magnética

TEM Transmission Electron Microscopy

UV-vis Espectroscopia na região do UV visível

VASP Vienna Ab-initio Simulated Package

VC Voltametria Cíclica

VESTA Visualization for Electronic and Structure Analysis

XRD X-ray Diffraction

ZB Zona de Brillouin

ZBI Zona de Brillouin Irredutível

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Motivação e justificativa	23
1.2	Estado da arte no estudo de nanoligas com base na Pt	26
1.3	Objetivos	30
2	ABORDAGEM TEÓRICA E DETALHES COMPUTACIONAIS	33
2.1	Fundamentos Teóricos.....	33
2.1.1	A Equação de Schrödinger	33
2.1.2	O Operador Hamiltoniano.....	34
2.1.3	A Aproximação de Born-Oppenheimer.....	35
2.2	Teoria do Funcional da Densidade.....	37
2.2.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	37
2.2.2	Método de Kohn-Sham	38
2.3	Funcionais de Troca e Correlação	41
2.3.1	Local Density Approximation	42
2.3.2	A Aproximação de Perdew, Burke e Ernzerhof.....	43
2.4	Sistemas Periódicos.....	44
2.5	<i>Método Projector Augmented Wave</i>	47
2.6	<i>Vienna Ab-Initio Simulation Package</i>	51
2.6.1	Simulação de Cluster via Vasp	51
3	PROPRIEDADES DA ESTRUTURA BULK: Fe, Co, Ni, Cu, Zn E Pt.....	55
3.1	Estrutura cristalina (<i>bulk</i>).....	55
3.2	Testes de Convergência	57
3.3	Resultados: Parâmetros estruturais e energéticos.....	59
3.4	Densidade de estados	63
4	NANOCLUSTERS.....	67
4.1	Nanoclusters puros	67
4.1.1	Geração as estruturas dos nanoclusters.....	67
4.1.2	Propriedades energéticas	69
4.1.3	Propriedades estruturais.....	71
4.1.4	Propriedades eletrônicas	72

4.2	Nanoclusters binários	73
4.2.1	Geração das estruturas de nanoligas	73
4.2.2	Propriedades energéticas	76
4.2.3	Propriedades estruturais	79
4.2.4	Propriedades eletrônicas.....	86
5	CONCLUSÕES.....	93
	REFERÊNCIAS	95
	APÊNDICE A - Propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais para as nanoligas	
	calculadas	103

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação e justificativa

As primeiras máquinas (e.g. carroças e barcos) utilizavam fontes de energia simples e renováveis, tais como, tração animal, quedas d'água e ventos, visando sempre facilitar a realização de um trabalho ou transporte. Com a revolução industrial no século XVIII passou-se a depender de outro tipo de energia, a energia química, obtida através de reações de combustão, sendo os combustíveis fósseis a principal fonte de energia (YORKE, 2012). Os combustíveis fósseis, petróleo, gás natural e carvão mineral, foram formados a milhares de anos, possuindo reservas finitas, i.e., não podem ser renovadas e um dia seu uso não será mais viável a nossa matriz energética (SHAFIEE; TOPAL, 2009).

Estudos indicam que aproximadamente 82% da energia consumida no mundo provém da queima de combustíveis fósseis, outros 7% advém de fissão nuclear e 11% são renováveis (hidroelétrica, eólica, geotérmica, marés, ventos, biomassa e solar) (HAILE, 2014; JOSÉ GOLDEMBERG; JOHANSSON, 2004; LEWIS, 2007; STATES, 2014). Entretanto, a queima de combustíveis fósseis é responsável pela emissão de inúmeros gases, tais como os óxidos de carbono (CO_x , $x = 2/3, 1, 2$), de enxofre (SO_x , $x = 1/2, 2, 3$), e de nitrogênio (NO_x , $x = 1/2, 1, 3/2, 2, 5/2$) na atmosfera terrestre (GONZALEZ, 2000; KAŠPAR; FORNASIERO; HICKEY, 2003; LEWIS, 2007) promovendo a ocorrência de chuva ácida, lixiviação dos solos e o aquecimento global. Logo, existe uma crescente preocupação ambiental em reduzir a poluição causada pelo uso contínuo de combustíveis fósseis (DRESSELHAUS; THOMAS, 2001; GONZALEZ, 2000).

O aumento dos preços no mercado internacional, devido à redução das reservas e aumento do consumo de combustíveis fósseis, (SHAFIEE; TOPAL, 2009) tem promovido uma corrida entre as principais empresas petrolíferas pelo direito de exploração das últimas fontes disponíveis, as quais possuem elevado custo de exploração devido a sua localização e baixa qualidade do petróleo extraído. No Brasil, a descoberta do petróleo em águas ultraprofundas na Bacia de Santos, no denominado Pré-sal, sendo a maior descoberta

petrolífera mundial nos últimos cinquenta anos e podendo colocar o Brasil entre os maiores produtores (RICCOMINI; GOMES; ANNA, 2012).

O pré-sal, entretanto nos fornece uma amostra dos desafios envolvidos na exploração de novas fontes de petróleo, que devido à sua localização distante da costa brasileira (aproximadamente 300 km), altas pressões (devido a alta profundidade), e os desafio envolvido na perfuração e manutenção de poços em camadas de sal, elevam o custo de produção. Devido aos perigos envolvidos na exploração e das pressões por recordes de produção diária, acidentes ambientais têm se tornado mais frequentes, e com maiores consequências para o meio ambiente (LIPSCY; KUSHIDA; INCERTI, 2013; VON HIPPEL, 2011; FREUDENBURG; GRAMLING, 2011). Outro exemplo são as imensas reservas de petróleo Canadense, nas quais o petróleo encontra-se misturado com areia betuminosa, o que requer quantidades imensas de água para sua extração e, conseqüentemente graves danos ao ambiente (DRESSELHAUS; THOMAS, 2001).

Portanto, existe um grande interesse em melhorar a eficiência energética de tecnologias renováveis, assim como o desenvolvimento de novas tecnologias que não somente sejam capazes de reduzir a enorme dependência dos combustíveis fósseis, mas que também preservem o meio ambiente (DRESSELHAUS; THOMAS, 2001; JOSÉ GOLDEMBERG; JOHANSSON, 2004). Dentre as principais fontes de energia renováveis temos energia hidroelétrica (base da matriz energética brasileira), energia eólica, biocombustíveis (e.g. etanol, biodiesel, biomassa, entre outras) e a energia solar (IWUCHUKWU et al., 2010; KALYANASUNDARAM; GRÄTZEL, 2012; LEWIS; NOCERA, 2006).

Entretanto, é importante ressaltar que nem mesmo estas tecnologias estão livres de problemas. A produção de hidrogênio (H_2), por exemplo, é uma opção muito atraente, (DRESSELHAUS; THOMAS, 2001) visto que este pode ser utilizado como combustível em células combustíveis (AHMED; KRUMPELT, 2001; CAVALLARO; MONDELLO; FRENI, 2001; DICKS, 1996; MATTOS; NORONHA, 2005a; PARK; VOHS; GORTE, 2000; PRATER, 1996), alcançando eficiência de $\approx 50-60\%$, e podendo em teoria alcançar impressionantes 93% de eficiência (GEWIRTH; THORUM, 2010; IOANNIDES; NEOPHYTIDES, 2000), que demonstra uma clara superioridade em relação aos motores a combustão que queimando o mesmo combustível, H_2 , possui rendimento de $10-20\%$ (GEWIRTH; THORUM, 2010), devido principalmente à limitações impostas pelas leis da termodinâmica, mas ainda possuem elevado custo e baixa durabilidade.

Nas células combustíveis convencionais ocorre a transferência direta de elétrons, logo, uma célula-combustível à hidrogênio possui emissões próximas de zero e maior eficiência energética que o processo de combustão. Entretanto, atualmente quase 50% da produção mundial de H_2 provém da reforma a vapor de gás natural ($CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$) com uma eficiência de $\approx 80\%$ (IDRISS, 2004; PRATER, 1996; SHENG; IDRISS, 2004), a um custo relativamente baixo se comparado a outras fontes, entretanto, não é uma fonte renovável e causa a liberação de CO_2 . Por outro lado, H_2 pode também ser produzido através de eletrólise da água ($2H_2O \rightarrow O_2 + 2H_2$), mas a eletricidade necessária para realizar este processo é comparável a do próprio H_2 , existe ainda a possibilidade da geração de H_2 utilizando catalisadores inspirados na natureza que utilizam a energia da luz solar para criar novas ligações químicas (BRENTNER; PECCIA; ZIMMERMAN, 2010).

Baseando-se na possibilidade de obter H_2 a partir de hidrocarbonetos e álcoois como metanol e etanol, podem ser considerados como fontes renovável de energia (CAVALLARO; MONDELLO; FRENI, 2001; DELUGA et al., 2004; ROSTRUP-NIELSEN, 2001; VAIDYA; RODRIGUES, 2006), pois são produzidos a partir da fermentação da cana-de-açúcar, do milho, etc. A produção de etanol pode ainda ser aumentada devido a tecnologia de fermentação de celulose (LEWIS, 2007), sendo uma boa opção para o caso do Brasil, país no qual já existe toda a logística de produção e distribuição. Basicamente a mistura etanol-água pode ser convertida em H_2 e CO_2 através de uma reação de eletro-oxidação ($C_2H_5OH + 3H_2O \rightarrow 2CO_2 + 6H_2$, reação ideal), contribuindo assim para o decréscimo no custo da produção do hidrogênio, uma vez que, não há a necessidade de remover impurezas de água presentes no etanol (DELUGA et al., 2004). Entretanto, deve-se destacar que o uso direto de etanol em células combustíveis depende em grande parte do desenvolvimento de catalisadores estáveis e com baixo custo de produção para realizar a quebra de moléculas de etanol, o que é um desafio atual para a sua viabilidade econômica, visto que, a molécula de etanol possui uma complexidade maior (a ligação carbono-carbono) do que a molécula de CH_4 e metanol.

Apesar da existência de uma grande diversidade de fontes de energia renováveis, no momento não existe nenhuma tecnologia que supra todas as condições necessárias para substituir os combustíveis fósseis e toda sua cadeia de produtos (plásticos, resinas, solventes etc.). A solução deste problema pode estar na combinação de múltiplas tecnologias que reduzam o impacto ambiental causado pelo consumo dos combustíveis fósseis. Neste

contexto o desenvolvimento de catalisadores para a produção de H_2 é um dos maiores problemas no momento (DICKS, 1996; LI et al., 2013; ROSTRUP-NIELSEN, 2001; TAN et al., 2012). Um catalisador ideal deve fornecer uma rota para a reação com baixa energia de ativação, além disso, não deve ser consumido nem tão pouco danificado durante a reação. Não devemos esquecer também que o seu custo de produção não deve ser muito elevado. Em condições reais, um catalisador ideal não existe, pois o mesmo pode ser envenenado ao se ligar permanentemente com algum subproduto da reação ou contaminante e ainda pode ser danificado ao longo das reações que acontecem sobre ele, reduzindo assim o seu funcionamento com o passar do tempo.

Catalisadores são normalmente compostos por partículas de metais de transição (MT) depositadas sobre óxidos. Metais nobres (e.g. Pt, Pd, Rh) compõem alguns dos catalisadores mais eficientes, contudo devido à complexidade do processo catalítico e ao alto custo dos mesmos, existem problemas em aberto devido principalmente a formação de produtos intermediários, muitos dos quais não são identificados de forma precisa, o que pode, por exemplo, afetar a atividade do catalizador no processo de eletro-oxidação do etanol (GEWIRTH; THORUM, 2010; TIAN et al., 2007). O desenvolvimento de novos materiais com aplicação em dispositivos catalíticos é um fator imprescindível para a utilização direta de etanol em células combustíveis com melhor eficiência.

Uma alternativa para desenvolver novos catalisadores, é a utilização de nanoligas de Pt, pois combinando Pt à diferentes MTs podemos produzir novos materiais melhorando tanto a estabilidade, quanto a atividade catalítica frente a determinadas reações. Adicionalmente, o uso de nanoligas permite um controle sobre a atividade catalítica, por meio do controle da composição e tamanho (HORNYAK et al., 1998).

1.2 Estado da arte no estudo de nanoligas com base na Pt

Estudos experimentais demonstraram a existência de composições especiais nas quais surgem estruturas altamente simétricas (Icosaedro - ICO e Cuboctaedro - CUB) nos quais é possível determinar dois ambientes, uma superfície e um caroço, dando origem as estruturas conhecidas como caroço-casca (*core-shell*) (MACKAY, 1962; ZHANG et al., 2005). Na estrutura caroço-casca os átomos de diferentes metais podem segregar de modo que uma espécie

química esteja localizada no centro (caroço) da partícula, enquanto átomos de uma segunda espécie química estão localizados na superfície (casca) (PIOTROWSKI, 2012). Portanto, uma combinação de diferentes metais de transição, em estruturas do tipo caroço-casca fornece a possibilidade de realizar engenharia de materiais através da combinação de dois ou mais MTs, e controlando tamanho, geometria e composição. Assim, partículas com estrutura tipo caroço-casca podem ser utilizadas da mesma forma que partículas compostas por um único elemento, i.e., podem ser depositadas sobre óxidos ou carbono (e.g. Vulcan XC-72) (TRAVITSKY et al., 2006).

Os catalisadores reais normalmente utilizados em células de combustível são compostos por partículas de metais de transição suportadas sobre óxidos, por exemplo, Co/CeO_{2-x} (ZHANG et al., 2006), Cu/SnO₂ (BATZILL; DIEBOLD, 2005), Ir/CeO_{2-x} (CAI et al., 2007; ZHANG et al., 2006), Ni/CeO_{2-x} (FRUSTERI et al., 2006; SANCHEZ-SANCHEZ; NAVARRO; FIERRO, 2007), Rh/CeO_{2-x} (DELUGA et al., 2004; IDRIS, 2004; SALGE; DELUGA; SCHMIDT, 2005), Pd/CeO_{2-x} (YEE, 1999), Pt/CeO_{2-x} (MATTOS; NORONHA, 2005b; SALGE; DELUGA; SCHMIDT, 2005), Au-Rh/CeO_{2-x} (SHENG; IDRIS, 2004; VAIDYA; RODRIGUES, 2006), Pt-Pd/CeO_{2-x}, Pt-Rh/CeO_{2-x} (SHENG, 2002), e Ni-Rh/CeO_{2-x} (KUGAI et al., 2006).

Um dos principais problemas existentes no estudo de estruturas tipo caroço-casca está na escolha de quais elementos podem ser adicionados na região de caroço da partícula, pois vários elementos possuem preferência pela superfície da partícula ao invés da região de caroço. Por exemplo, nanoligas tipo caroço-casca formadas por Pt e Au, não possuem átomos de platina na superfície mas sim átomos de ouro, o que é geralmente explicado devido a diferença de tamanho entre os átomos.

Estudos sugerem que os átomos maiores tem uma forte tendência de estarem localizados na superfície das nanoligas, enquanto os átomos com raios menores têm preferência pela região de caroço (PIOTROWSKI; PIQUINI; DA SILVA, 2012; WANG; JOHNSON, 2009). Apesar de haver diversos estudos de primeiros princípios sobre nanoclusters, não existe um modelo geral que explique as tendências estruturais e as alterações nas propriedades eletrônicas e reatividade de nanoligas do tipo caroço-casca (BALETTI; FERRANDO, 2005; FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008; JELLINEK, 2008; PIOTROWSKI; PIQUINI; DA SILVA, 2010).

Normalmente, apenas dois elementos são necessários para a formação de estruturas do tipo caroço-casca, como Pt e Fe, Pt e Co ou Pt e Ni e assim por diante. Portanto, diferentes elementos podem ser combinados, o que abre a possibilidade de melhor utilizar os componentes de maior interesse (Pt, Pd, entre outros) ao protegê-los do envenenamento (TRAVITSKY et al., 2006), ou apenas reduzir a quantidade dos mesmo.

Nanoligas de MTs podem ser sintetizadas por diversos métodos, desde a síntese em fase gasosa, em solução, como também por processos em que as nanoligas são obtidas suportadas sob um substrato óxido, ou mesmo métodos de síntese utilizando matriz polimérica, que é atrativa devido ao custo de produção e a aplicação tecnológica destes materiais. A síntese de nanoligas em fase gasosa pode ser realizada por feixes moleculares (*Molecular Beams*) (LANG et al., 2011), possibilitando a caracterização morfológica bem como o estudo das propriedades das nanoligas livres.

Além dos métodos já citados existem outros como o método de decomposição térmica de complexos de metais de transição, que é uma rota alternativa para produzir nanoligas suportadas em substrato (TRAVITSKY et al., 2006), geralmente óxidos, além de outros métodos como o método de redução química, síntese eletroquímica, radiólise, sonoquímica, implantação de íon e biossíntese (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008).

Dentre as técnicas experimentais de caracterização de nanoligas, a espectroscopia de massas (MS) e suas variações permitiram classificar e analisar tamanho e carga de nanoligas, dando origem ao termo “número mágico” que são tamanhos especiais no qual ocorre a formação de estruturas de camada fechada altamente estáveis, alguns com simetria ICO e CUB possuem um átomo central seguido de camadas de $10n^2+2$ átomos formando camadas fechadas (IMAOKA et al., 2013; MACKAY, 1962; SEBETCI, 2012). Existem técnicas que permitem visualizar e analisar diretamente o material, como a microscopia eletrônica de transmissão (*Transmitted Electronic Microscopy* - TEM), Microscopia de Tunelamento de Elétrons (*Scanning Tunneling Microscopy* - STM) e Microscopia de Força Atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM), sendo extremamente poderosas para a análise morfológica de superfícies, indo da escala micrométrica a escala atômica, permitindo a análise de partículas, moléculas e até mesmo átomos (HORNYAK et al., 1998).

Nanoligas também são comumente analisadas por espectroscopias de Raios-X (EDX/EDS) (TRAVITSKY et al., 2006), espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e na região do ultravioleta visível (UV-vis) que possibilitam

descrever sua estrutura cristalina e composição de sua superfície. Além de medidas eletroquímicas, e.g. voltametria cíclica (VC) (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008; IMAOKA et al., 2013). Existem diversas variáveis que podem afetar a nanoliga e inúmeras técnicas para sintetiza-las e caracteriza-las, portanto, devido a dificuldades e custos envolvidos na síntese e caracterização, existe um grande interesse em mesclar experimentos e simulações computacionais.

Quanto as nanoligas de Pt, sabemos que estas sofrem perda de cristalinidade quando reduzidas a tamanhos inferiores à 1 nm, o que reduz sua atividade catalítica frente a eletro oxidação de H_2 , isso ocorre devido a uma contração de volume (redução da distância Pt-Pt) e consequente sobreposição dos orbitais atômicos (SUN et al., 2007), entretanto outros resultados tem mostrado que clusters de Pt suportados sobre óxidos podem melhorar várias reações. A mistura da Pt com outros MTs pode estabilizar a estrutura da platina melhorando sua reatividade frente a reações como a de eletro oxidação de H_2 , pois a estrutura da nanoliga influencia diretamente em sua reatividade (KOMANICKY et al., 2009).

Alguns sistemas, tal como, as nanoligas de PtAu possuem melhor atividade catalítica do que Pt pura para reações de redução de oxigênio (*Oxygen Reduction Reaction* - ORR), apesar de simulações computacionais mostrarem que esta nanoliga é formada por centro de platina e Au na superfície, isto pode estar relacionado com a mobilidade dos átomos de Au apresenta nesta estrutura (LEPPERT et al., 2013; LIU; PAL; ASCENCIO, 2008), o que permite uma adequação ao ambiente químico, o que pode ocorrer em outros sistemas.

Algumas nanoligas como a de PtFe podem preservar a estrutura da fase *bulk* que é altamente ordenada (e.g., tetragonal $L1_0$) exibindo assim propriedades magnéticas, o que possibilita sua utilização em dispositivos de memória magnéticas. Entretanto, estruturas de nanoligas de PtFe menores que 2 nm tendem a perder a configuração $L1_0$ (GRUNER et al., 2008; KIM; LEE; SUN, 2010; SATO, 2009). Mesmo com a limitação de tamanho, nanoligas de PtFe de 3, 6 e 12 nm, mantém as características necessárias para sua aplicação biomédica, como contraste em tomografia computacional e Imagem de ressonância magnética (TC/IRM) tanto in vitro como in vivo para detecção de câncer (CHOU et al., 2010).

Tal como ocorre nas nanoligas de PtFe, as nanoligas de PtCo, possuem grande interesse em virtude de seu magnetismo intrínseco, e derivado de determinados arranjos espaciais dos átomos como ocorre em estruturas $L1_0$, sendo por esta razão estudado incansavelmente

em conjunto com as estruturas de PtFe (GRUNER et al., 2008; SATO, 2009).

Segundo Yamamoto (YAMAMOTO et al., 2010) nanoligas randômicas de PtAu, PtCu e PtNi podem ser sintetizadas em larga escala, com tamanho variando de 1 a 10 nm pelo método de radiólise, resultando em um catalizador para reações de oxidação de CO melhor do que o de Pt pura comercial. Em se tratando das nanoligas do tipo caroço-casca para PtNi, tem-se observado a possibilidade de sua aplicação em ORR, apesar de estudos indicarem a formação da estrutura caroço-casca, também foi possível determinar teórica e experimentalmente que o ambiente químico afeta a estrutura final, visto que no caso da PtNi pode ocorrer uma migração do Ni para a superfície quando em atmosfera de O₂, uma vez que a Pt se liga permanentemente ao oxigênio (CHEMICAL et al., 2013; DI PAOLA; BALETTO, 2011; GAN et al., 2012; GODÍNEZ-SALOMÓN; HALLEN-LÓPEZ; SOLORZA-FERIA, 2012).

Para o sistema PtCu existem estudos comprovando a viabilidade do uso de estruturas caroço-casca em reações de redução de oxigênio, além de exaltarem a possibilidade do controle da espessura da superfície e consequentemente de sua reatividade (GAN et al., 2012).

Quanto aos nanoclusters de Zn, existem relatos de ocorrência de determinados tamanhos, números mágicos (13, 38, 55, 75 e 147), com estruturas desorganizadas (MICHAELIAN; BELTRÁN; GARZÓN, 2002). E para as nanoligas, PtZn, com estruturas cristalinas sintetizadas com sucesso de maneira controlada, apresentando atividade similares as de catalizadores de Pt comerciais para reações de oxidação de metanol, possuindo ainda uma forte resistência ao envenenamento (maior vida útil) e menor custo. Deste modo, temos que as nanoligas de liga de PtZn possuem interesse comercial (KANG et al., 2012; MIURA et al., 2009).

1.3 Objetivos

Dentre os maiores problemas existentes quanto ao estudo de nanoclusters, e materiais em geral, têm-se que a determinação da estrutura do sistema (arranjo espacial dos átomos) como o primeiro desafio para se compreender a viabilidade ou não da formação das nanoligas, estas por sua vez, devem possuir estabilidade maior que a das partículas puras, portanto, devemos utilizar os cálculos de primeiro princípio para obter as posições dos

átomos (x_i , y_i , z_i). Técnicas experimentais tradicionais como difração de raios-X (*X-ray diffraction* - XRD), dificilmente conseguem determinar a estrutura atômica de um nanoclusters diretamente. Portanto, a determinação direta da estrutura atômica de nanoclusters e nanoligas torna-se um problema extremamente complexo, que requer o uso de técnicas experimentais indiretas caras combinadas com simulações computacionais.

As combinações de dois elementos, MTs, em estruturas do tipo caroço-casca produz novos materiais com propriedades distintas, que não são necessariamente a média das propriedades dos sistemas separados. Além disso, é importante mencionar que as propriedades catalíticas dependem grandemente dos elementos localizados na superfície e nas primeiras camadas da região de caroço, as quais são também afetadas pelo ambiente em que se encontram as nanoligas. Logo, a modelagem molecular permite utilizar métodos de primeiros princípios com base na mecânica quântica, sendo de fundamental importância para obter um entendimento profundo quanto à formação de determinada estrutura atômica, sua estabilidade, propriedades eletrônicas, e reatividade.

As nanoligas de metais de transição também são de interesse pelo fato de suas propriedades diferenciarem do normalmente observado em suas macroestruturas (BILLAS; CHÂTELAIN; DE HEER, 1994), aqui algumas composições de nanoligas de 55 átomos foram escolhidas estrategicamente para Pt_nMT_{55-n} com $n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$ e 55 , correspondendo a 0%, 10.9%, 23.6%, 36.4%, 50.9%, 63.6%, 76.4%, 89.1% e 100% de Pt, tendo assim um conjunto representativo de estruturas com um aumento gradativo da composição de Pt. Os MTs escolhidos foram Ferro (Fe), Cobalto (Co), Níquel (Ni), Cobre (Cu) e Zinco (Zn), sendo estes escolhidos de modo a entender o comportamento dos últimos elementos 3d.

Neste projeto de mestrado foram utilizamos partículas compostas por 55 átomos (número mágico geométrico), geradas a partir do modelo de estruturas ICO e CUB (MACKAY, 1962) com 13 átomos constituindo o caroço, enquanto os 42 átomos restantes estão localizados na superfície, logo o número de átomos na superfície torna-se muito maior do que no interior, porém suas propriedades físico-químicas dependem de inúmeros parâmetros tornando necessária a realização de uma análise individual, além de estruturas de mínimos locais (DA SILVA et al., 2010; PIOTROWSKI; PIQUINI; DA SILVA, 2012). Sendo posteriormente realizados cálculos de primeiros princípios das propriedades estruturais,

simetria, energia de formação, número de coordenação efetiva (Effective Coordination Number - ECN), bem como momento magnético total por átomo (m_T), comprimento de ligação e densidades de estados (*Density of States* - DOS). A partir destas propriedades realiza-se uma análise das principais diferenças dentre as nanoligas de modo a identificar fatores determinantes na formação de uma dada estrutura, e se a mesma possui as qualidades necessárias a um bom catalizador.

Figura 1 - As seis formas de mistura que uma nanoliga binária pode apresentar: caroço-casca, mistura ordenada, mistura aleatória, multicamadas, fase separada e partículas Janus.

Apesar do grande número de estudos experimentais e computacionais existentes (DA SILVA et al., 2010; FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008; JELLINEK, 2008; PIOTROWSKI; PIQUINI; DA SILVA, 2012; TOSHIMA; YONEZAWA, 1998), ainda existem várias perguntas em aberto quanto ao estudo de nanoligas de platina com Fe, Co, Ni, Cu e Zn. Nosso objetivo, portanto é responder algumas destas questões: (i) Quais composições podem formar as estruturas mais estáveis? (ii) A estrutura caroço-casca está entre as mais estruturas de energia mais baixa? (iii) Quais MTs formam estruturas estáveis do tipo caroço-casca? (iv) Quais são os mecanismos que determinam a estabilidade das nanoligas tipo caroço-casca? (v) Qual é a magnitude das alterações na reatividade das nanoligas devido à formação de estruturas tipo caroço-casca?

2 ABORDAGEM TEÓRICA E DETALHES COMPUTACIONAIS

Nesta dissertação, utilizamos a Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* - DFT) para a resolução do problema de muitos corpos, composto por N-elétrons e M-núcleos. Assim, o estudo de sistemas em um nível atomístico se torna possível sem a necessidade de se solucionar a equação de Schrödinger. Com a finalidade de melhor elucidar a abordagem teórica e os detalhes computacionais adotados, dividimos este capítulo nas seções: Fundamentos Teóricos, Teoria do Funcional da Densidade, Funcionais de Troca e Correlação, Sistemas Periódicos, *Projector Augmented Wave* e *Vienna Ab-Initio Simulation Package*.

2.1 Fundamentos Teóricos

2.1.1 A Equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger (SCHRODINGER, 1926) descreve todas as propriedades eletrônicas de um sistema não relativístico, porém existe um problema, obter a função de onda não é uma tarefa trivial. Por exemplo, soluções exatas são obtidas somente para o átomo de hidrogênio e hidrogenóides. A equação de Schrödinger dependente do tempo é dada por:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}; t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}; t). \quad (1)$$

onde $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , e $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}; t)$ é a função de onda que descreve o estado físico do sistema, tendo como variáveis as coordenadas dos elétrons, $\{\vec{r}_i\}$, dos núcleos, $\{\vec{R}_\alpha\}$, e o tempo, t . Para sistemas estacionários, $\hat{H}$ é a operador Hamiltoniana que contém todas as interações presentes no sistema, e que não depende do tempo. Portanto podemos propor uma solução da seguinte forma,

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}; t) = \Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\})\tau(t). \quad (2)$$

Substituindo a função de onda da equação (2) na equação (1), seguido de uma separação de variáveis, obtemos duas novas equações,

$$\hat{H}\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = E\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) \quad (3)$$

e

$$i\hbar \frac{\partial \tau(t)}{\partial t} = E\tau(t). \quad (4)$$

Portanto, a equação (1) foi separada em duas equações, a equação de Schrödinger independente do tempo (3), e a dependência temporal do sistema (4). Neste trabalho vamos considerar somente sistemas estacionários.

2.1.2 O Operador Hamiltoniano

Para sistemas não-relativísticos o operador Hamiltoniano é dado por:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = & \hat{T}_n(\{\vec{R}_\alpha\}) + \hat{T}_e(\{\vec{r}_i\}) + \hat{V}_{ne}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) + \\ & + \hat{V}_{ee}(\{\vec{r}_i\}) + \hat{V}_{nn}(\{\vec{R}_\alpha\}) \end{aligned} \quad (5)$$

Na equação (5) temos basicamente cinco termos: o primeiro termo $\hat{T}_n(\{\vec{R}_\alpha\})$ atribui-se a energia cinética dos núcleos (6); o segundo termo $\hat{T}_e(\{\vec{r}_i\})$ atribui-se a energia cinética dos elétrons (7); o terceiro termo $\hat{V}_{ne}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\})$ atribui-se a energia potencial de interação elétron-núcleo (8); o quarto termo $\hat{V}_{ee}(\{\vec{r}_i\})$ representa a energia potencial de interação elétron-elétron (9); e o quinto termo $\hat{V}_{nn}(\{\vec{R}_\alpha\})$ representa a interação núcleo-núcleo (10).

Assim, temos as equações 6-10, descrevem os termos da equação (5).

$$\hat{T}_n(\{\vec{R}_\alpha\}) = -\sum_{\alpha=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \bar{\nabla}_{\vec{R}_\alpha}^2, \quad (6)$$

$$\hat{T}_e(\{\vec{r}_i\}) = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \bar{\nabla}_{\vec{r}_i}^2, \quad (7)$$

$$\hat{V}_{ne}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}, \quad (8)$$

$$\hat{V}_{ee}(\{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (9)$$

$$\hat{V}_{nn}(\{\vec{R}_\alpha\}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}, \quad (10)$$

onde M_α é a massa nuclear do α -ésimo núcleo, $\vec{\nabla}_{\vec{R}_\alpha}^2$ e $\vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2$ são operadores Laplacianos que envolvem a diferenciação do α -ésimo núcleo na posição $\vec{R}_\alpha$ e do i -ésimo elétron na posição $\vec{r}_i$ respectivamente, m_e é a massa do elétron, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, Z_α é o número atômico e e é a carga do elétron.

Para simplificar as equações, utilizamos a partir deste ponto as seguintes unidades atômicas, para o módulo da carga do elétron, $|e|$, a massa do elétron, m_e , e a constante $\hbar$, seu valor será uma unidade. O comprimento é dado em bohr (1 bohr = 0,529177 Å), a energia em Hartree (1 Hartree = 2 Rydberg, sendo que a energia do átomo de hidrogênio no estado fundamental é -1 Rydberg). Utilizamos ainda o sistema eletrostático gaussiano, onde $4\pi\epsilon_0 = 1$ (DA SILVA, 2002).

Assim o Hamiltoniano pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} \hat{H}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = & -\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \vec{\nabla}_{\vec{R}_\alpha}^2 - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \vec{\nabla}_{\vec{r}_i}^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|} + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^N \sum_{j=1}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha \neq \beta}}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \end{aligned} \quad (11)$$

2.1.3 A Aproximação de Born-Oppenheimer

A Aproximação de Born-Oppenheimer permite o desacoplamento entre a parte nuclear e a parte eletrônica. Uma vez que, os núcleos possuem massas, M_α , muito

maiores que a dos elétrons, e se movem muito mais lentamente que os elétrons, logo consideramos que os elétrons se movem em um campo potencial externo gerado pelos núcleos em uma determinada posição de equilíbrio, permitindo assim a separação entre as partes nuclear e eletrônica.

Na prática, temos que a função de onda independente do tempo, $\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\})$, obtida na seção 2.1.1 é o produto da função de onda nuclear, $\psi^n(\{\vec{R}_\alpha\})$, com a função de onda eletrônica, $\psi^e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\})$, onde $\{\vec{R}_\alpha\}'$ é o parâmetro de dependência da função de onda eletrônica em relação às posições dos núcleos, logo para diferentes arranjos de núcleos há diferentes funções de onda eletrônica, e assim a aproximação de Born-Oppenheimer nos permite estudar um sistema, partindo das posições dos núcleos fixos.

Uma consequência da aproximação Born-Oppenheimer é que a energia cinética dos núcleos passa a ser desprezada (núcleos estáticos) e a energia de interação núcleo-núcleo torna-se constante. Portanto, o Hamiltoniano eletrônico pode ser escrito como,

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee}. \quad (12)$$

Resolvida à parte eletrônica, temos ainda o problema nuclear. Como os elétrons se movem muito mais rápido que os núcleos, consideramos seu movimento como um potencial eletrônico médio, $\langle \hat{H}_e \rangle$, e escrevemos o hamiltoniano nuclear,

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \langle \hat{H}_e \rangle. \quad (13)$$

Podemos escrever duas equações de Schrödinger, uma eletrônica (14) e uma nuclear (15):

$$\hat{H}_e \psi^e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}') = E_e \psi^e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}'), \quad (14)$$

$$\hat{H}_n \psi^n(\{\vec{R}_\alpha\}) = E_n \psi^n(\{\vec{R}_\alpha\}), \quad (15)$$

ao se obter a função de onda nuclear que descreve o sistema, esta pode ser separada em partes rotacionais, vibracionais e translacionais, que podem ser medidas experimentalmente. Ao longo dos anos, foram desenvolvidas diferentes metodologias para resolver a parte eletrônica, dentre as principais estão Hartree-Fock (HF) (ASHCROFT; MERMIN, 1976; ATKINS; FRIEDMAN, 2005), que foca na resolução da função de onda multieletrônica, e DFT que se baseia na densidade eletrônica. Neste trabalho, como mencionado, utilizamos DFT.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Pierre Hohenberg e Walter Kohn propuseram em 1964 a teoria do funcional da densidade (HOHENBERG; KOHN, 1964), por meio de dois teoremas, o 1° Teorema de Hohenberg-Kohn, estabelece uma correspondência entre a densidade, $\rho(\vec{r})$, do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons, com um potencial externo, V_{ext} , de tal forma que, a energia do estado fundamental deve ser um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental. Portanto, dois potenciais externos, V_{ext} , distintos, não podem possuir a mesma densidade.

O 2° Teorema de Hohenberg-Kohn, diz que a energia do estado fundamental do sistema pode ser obtido através do princípio variacional, sendo mínima para a densidade, $\rho(\vec{r})$, correta. A energia total para o estado fundamental pode ser escrita então como:

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V_{ext}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (16)$$

onde $T[\rho]$ representa a energia cinética, $U[\rho]$ o potencial de interação elétron-elétron e $V_{ext}[\rho]$ o potencial externo. Temos também que $F_{HK}[\rho]$ é o funcional da densidade de Hohenberg e Kohn (HK), que é universal (possui mesma forma funcional para todos os sistemas eletrônicos), e a integral representa o potencial externo.

Sabemos que o funcional da energia total é mínimo (igual à energia do estado fundamental), para a verdadeira densidade do estado fundamental correspondente:

$$E[\rho_0] \leq E[\rho'], \quad (17)$$

pelo princípio de conservação do número de elétrons temos que:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N, \quad (18)$$

e como consequência, a formulação de HK nos diz que, a densidade exata do estado fundamental pode ser determinada via minimização do funcional, $E[\rho]$:

$$E_0 = \min_{\rho \in \{\rho\}} E[\rho]. \quad (19)$$

Na prática, existem infinitas densidades possíveis (mínimos locais), mas apenas um minimiza $E[\rho]$, que é a densidade do estado fundamental, ρ_0 , obtendo-se assim a energia do estado fundamental. Os teoremas de HK não mostram como ir de $\psi_0 \rightarrow \rho_0$ (e vice-versa), nem a forma exata do funcional de Hohenberg-Kohn, $F_{HK}[\rho]$. Logo, Kohn e Sham propuseram um método o qual respeitando os teoremas de Hohenberg e Kohn, possibilitou encontrar a densidade de forma auto consistente, tal método ficou conhecido como método de Kohn-Sham (KS).

2.2.2 Método de Kohn-Sham

Kohn e Sham em 1965 propuseram uma forma de abordar o problema de elétrons interagentes, por meio da substituição da energia cinética do sistema real, por uma de um sistema equivalente com partículas não-interagentes (gás de elétrons)(KOHN; SHAM, 1965). Tal sistema foi denominado de sistema de KS. Neste método, consideramos que sempre existe um sistema de elétrons não-interagentes que possui a densidade eletrônica do estado fundamental igual à densidade do sistema interagente.

Assim, o funcional de HK pode ser reescrito da seguinte forma: a energia cinética, $T[\rho]$, passa a ser a energia cinética de um gás de partículas não-interagentes, $T_S[\rho]$, o potencial de interação elétron-elétron, $U[\rho]$, é reescrito como a interação Coulombiana entre os elétrons (potencial eletrostático de Hartree), $U_H[\rho]$, e $E_{xc}[\rho]$, que é o termo da energia de troca e correlação, que inclui todas as contribuições energéticas não incluídas de forma explícita: (i) a energia de troca, (ii) a energia de correlação, (iii) a energia cinética (provinda da diferença dos sistemas interagente e não-interagente), e (iv) a correção de auto interação (do elétron com si mesmo), introduzida pelo potencial de Coulomb clássico.

Portanto o funcional de HK pode ser expresso como:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + U[\rho] = T_S[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (20)$$

Podemos reescrever a equação (14) da energia total, dado um potencial externo devido aos núcleos, $V_{ext}[\rho]$, substituindo o funcional de HK, $F_{HK}[\rho]$, descrito na equação (21), assim:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (21)$$

logo a energia total passa a ser dada por:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (22)$$

A equação (22) é conhecida como equação da energia total de Kohn-Sham, sabemos que o termo $T_S[\rho]$ é um funcional da ρ , mas não sabemos sua forma exata em termos da ρ , todavia ele pode ser expresso em termos de orbitais de uma partícula, $\psi_i(\vec{r})$, de um sistema não-interagente com densidade, ρ , tal que:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (23)$$

logo, $T_S[\rho]$ pode ser escrito da seguinte maneira que,

$$T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (24)$$

Os orbitais de uma partícula receberam o nome de orbitais de KS, e devem obedecer ao vínculo de ortonormalidade:

$$\int (\psi_i(\vec{r}))^* \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij}, \quad (25)$$

esta por sua vez, é equivalente ao vínculo de conservação do número de partículas.

Como o termo T_S é um funcional orbital (24), e E_{xc} é um funcional da densidade, temos como consequência do 1º teorema de HK, que os orbitais de KS podem ser obtidos pela minimização do funcional da energia total do sistema (22), em relação á densidade eletrônica com o vínculo de que os orbitais de KS devem obedecer à equação (25).

Para realizar a minimização com vínculo utilizamos o método dos multiplicadores independentes de Lagrange. Neste método, o vínculo é zero quando satisfeito, assim vínculo da conservação do número de partículas (18) é multiplicado por uma constante indeterminada, μ , (multiplicador indeterminado de Lagrange) e é adicionada a função minimizada. Portanto o mínimo dessa expressão requer que seu diferencial seja zero:

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\}_\rho = 0, \quad (26)$$

de forma equivalente, podemos escrever:

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + V_{xc}(\rho(\vec{r})) - \mu \right\} d\vec{r} = 0 \quad (27)$$

e

$$V_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho}, \quad (28)$$

onde a expressão (28) é o potencial de troca e correlação do gás de elétrons uniforme de densidade, ρ . O multiplicador de Lagrange, μ , passa a ser então associado ao vínculo:

$$\int \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0. \quad (29)$$

A equação (29) mostra que a densidade eletrônica, que minimiza o funcional da energia de HK, pode ser obtida a partir dos zeros do operador que aparece no integrando. Esse termo corresponde a um sistema de partículas não-interagentes, mas que se movem com energia potencial de interação dada pelo campo externo efetivo, dado pela equação,

$$V_{eff}^{KS} = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho}, \quad (30)$$

Ao se escrever o potencial, V_{eff}^{KS} , considera-se que, a densidade exata do estado fundamental de um sistema com N elétrons, pode ser obtida pela equação (23), se ψ_i for um conjunto de N soluções de energia mais baixa da equação de uma partícula:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}^{KS} \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (31)$$

As equações (23, 30 e 31) são as equações de KS. As funções ψ_i são os orbitais de KS e as energias ε_i são os autovalores de KS. Para resolvermos as equações de KS, realiza-se um processo auto consistente com os seguintes passos:

- Propor de uma densidade inicial;
- Construir um potencial efetivo;
- Determinar os orbitais de KS (equação 31);
- Calcular uma nova densidade eletrônica;
- Comparar à nova e a densidade inicial, por critério pré-estabelecido;

- Satisfeito o critério, tem-se a densidade procurada, caso contrário, voltamos ao primeiro passo, combinando as duas densidades para formar a nova densidade a ser testada.

Obtendo-se a densidade eletrônica auto consistentemente, escrevemos a energia eletrônica total do estado fundamental, pela equação:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho], \quad (32)$$

que pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = T_S[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{eff}^{KS}(\vec{r}) d\vec{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int \rho(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho]. \quad (33)$$

Podemos ainda, multiplicar os termos da expressão (33) por $\psi_i^*(\vec{r})$ e integrar em $\vec{r}$, e somar sobre i , resultando em um nova expressão:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \varepsilon_i &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) V_{eff}^{KS}(\vec{r}) d\vec{r} = \\ &= T_S[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{eff}^{KS}(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned}, \quad (34)$$

o que torna possível rescrever a expressão para energia eletrônica total (32) como:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \int \rho(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho] \quad (35)$$

onde a soma no primeiro termo da equação (35) ocorre sobre todos os estados ocupados.

2.3 Funcionais de Troca e Correlação

A DFT produz a energia exata do estado fundamental para qualquer sistema, porém é necessário conhecer a exata dependência funcional de energia de troca e correlação:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}([\rho(\vec{r})], \vec{r}) d\vec{r}, \quad (36)$$

onde $\varepsilon_{xc}([\rho(\vec{r})], \vec{r})$ é a energia exata de troca e correlação por partícula. A expressão (36) pode ser reescrita em termos de energia de troca mais energia de correlação:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})]. \quad (37)$$

Ao longo dos anos, foram desenvolvidos diversos funcionais para o termo de troca e correlação. Neste trabalho utilizamos o funcional semilocal denominado aproximação do gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation - GGA) mais especificamente o proposto por *Perdew, Burke e Ernzerhof* (PBE) (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996; PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), por apresentar bons resultados, entretanto por razões históricas vamos primeiro fazer um sumário da primeira aproximação utilizada, a aproximação da densidade local (*Local Density Approximation* - LDA) (PERDEW; WANG, 1992).

2.3.1 Local Density Approximation

A aproximação da densidade local consiste em aproximar a energia de troca-correlação, $\mathcal{E}_{xc}$, de um sistema real pela energia de troca-correlação, a de um gás de elétrons homogêneo (PERDEW; WANG, 1992). A energia de troca e correlação do sistema pode então ser trocada localmente pela energia de troca e correlação do gás de elétrons homogêneos de mesma densidade, logo:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (38)$$

onde " $\rho(\vec{r})$ " é a densidade eletrônica no ponto " $\vec{r}$ " e " $\mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}$ " é a densidade de energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo, que pode ser escrita como a soma da energia de troca e correlação deste gás.

Então o potencial de troca e correlação pode ser descrito pela expressão (39)

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial[\rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r}))]}{\partial \rho(\vec{r})} = \mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial \mathcal{E}_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r}))}{\partial \rho(\vec{r})}, \quad (39)$$

e como para um gás de elétrons livres utiliza-se o termo de troca proveniente do método HF:

$$\mathcal{E}_x^{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (40)$$

Não temos uma expressão analítica para a forma exata do termo de correção, entretanto, utilizamos valores fornecidos por simulações quânticas precisas (Quantum Monte Carlo) (CEPERLEY, 1980), e apesar da existência de diversas LDAs, esta aproximação

apresenta falhas para alguns sistemas e por este motivo outras aproximações surgiram ao longo anos.

2.3.2 A Aproximação de Perdew, Burke e Ernzerhof

O funcional de troca e correlação na aproximação do gradiente generalizado proposto por Perdew, Burke, e Ernzerhof (PBE), considera a densidade e o gradiente da densidade eletrônica no ponto $\vec{r}$. Deste modo, podemos escrevê-lo de forma genérica como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|) d\vec{r}, \quad (41)$$

onde $f(\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|)$ é uma função que determina a forma do funcional. Usando cálculo variacional o potencial de troca e correlação é dado por,

$$V_{xc}^{GGA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\partial f}{\partial \rho(\vec{r})} - \vec{\nabla} \left(\frac{\partial f}{\partial |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|} \right). \quad (42)$$

A função $f(\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|)$ é geralmente escrita como um produto da aproximação de densidade local por um fator de intensificação F_{xc} , que consiste em funções analíticas, que descrevem efeitos de não homogeneidade e destacam o incremento dos gradientes, logo:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = -A_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) F_{xc}(s) d\vec{r}, \quad (43)$$

onde $A_x = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2)^{1/3}$, e F_{xc} tem dependência em s , que é o gradiente da densidade reduzido,

$$s = \frac{|\vec{\nabla}\rho|}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}} = \frac{|\vec{\nabla}\rho|}{2k_F \rho}. \quad (44)$$

O parâmetro de inomogeneidade mede o quanto a densidade varia na escala de comprimento de Fermi local, $2\pi/k_F$, sendo k_F o vetor de onda de Fermi, $k_F(\vec{r}) = (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{1/3}$, foi proposto que,

$$E_x^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) F_x^{PBE}(s) d\vec{r}, \quad (45)$$

sendo que, o fator de intensificação do funcional PBE,

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}, \quad (46)$$

onde $\mu = \frac{\beta\pi^2}{3}$, $\beta = 0,066725$ e $k = 0,804$.

Já o funcional de correlação PBE, é dado pela expressão:

$$E_c^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \left(\varepsilon_c(\rho(\vec{r})) + H_c^{PBE}(r_s, t) \right) d\vec{r}, \quad (47)$$

onde,

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right), \quad (48)$$

e $\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}$, $A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{(\gamma e^{-\varepsilon_c/\gamma} - 1)}$, $t(\vec{r}) = \frac{|\vec{\nabla} \rho(\vec{r})|}{2k_s \rho(\vec{r})}$ e $k_s = \sqrt{4k_F/\pi}$, sendo r_s o raio

de Wigner-Seitz, t o gradiente de densidade (*screening*) adimensional, A um parâmetro e k_s o número de Thomas-Fermi.

2.4 Sistemas Periódicos

Nos sólidos cristalinos, os quais possuem densidade próxima de 10^{23} átomos/cm³, os átomos estão distribuídos no espaço de forma regular, ou seja, em unidades que se repetem periodicamente, podendo ser descritos em termos das redes de Bravais (14 retículos cristalinos) e de uma base de átomos associados a cada ponto da rede. Portanto as propriedades de simetria presentes nos sistemas cristalinos podem ser considerados na solução da equação de Kohn-Sham.

Segundo o teorema de Bloch (KITTEL, 2005) o potencial externo atuando sobre os elétrons, segue a periodicidade da rede, ou seja, $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$, onde $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ é o vetor de translação da rede cristalina, sendo composto pelos vetores da célula unitária ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) e os números naturais (n_1, n_2, n_3). Devido à periodicidade da rede cristalina, o potencial pode ser representado por uma série de Fourier,

dada em termos de um conjunto de vetores especiais (vetores de onda $\vec{k}$), que formam o espaço recíproco. A existência de uma rede no espaço real implica na existência de uma rede no espaço recíproco, este espaço contém todas as informações do espaço real.

No espaço recíproco, temos o vetor $\vec{G} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$, composto pelos vetores da $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$ e os números naturais (n_1, n_2, n_3) , que é análogo ao vetor da rede $\vec{R}$. Os vetores primitivos no espaço real e no espaço recíproco estão relacionados, através da relação

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (49)$$

Assim, toda a problemática envolvida na resolução das equações de KS do cristal, pode ser simplificada a partir da associação de cada estado do sistema real com o espaço recíproco. Ou seja, para uma estrutura cristalina qualquer, existe uma rede associada (Rede de Bravais), e uma rede recíproca (espaço recíproco). Desse modo é conveniente identificar cada orbital cristalino como: (a) $\vec{k}$, para representação irredutível do grupo de translação, e (b) o índice i , para representar os autovalores de um dado $\vec{k}$ na primeira zona de Brillouin (ZB). Os orbitais de KS passam a ser representados como $\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$ e os autovalores por $\varepsilon_i(\vec{k})$.

O Hamiltoniano eletrônico, assim como as demais quantidades físicas que descrevem o sistema periódico, também possui invariância translacional de rede. Isto permite o uso do teorema de Bloch que transforma o problema de infinitas funções de onda em um problema no qual se busca um número finito de funções de onda, mas com infinitos pontos $\vec{k}$. A função de onda passa a ser a função de Bloch:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_i(\vec{r}, \vec{k}), \quad (50)$$

onde $e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$ é um termo exponencial, e $u_i(\vec{r}, \vec{k})$ possui a mesma periodicidade da rede cristalina $\psi_i(\vec{r} + \vec{R}, \vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_i(\vec{r}, \vec{k})$. A translação por um múltiplo de vetor de rede introduz uma modulação de fase da função de onda com a periodicidade do espaço de rede real, $|\psi_i(\vec{r} + \vec{R}, \vec{k})|^2 = |\psi_i(\vec{r}, \vec{k})|^2$.

Portanto, os orbitais de Kohn-Sham podem ser expandidos em ondas planas,

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}}^{\frac{1}{2}|\vec{k}+\vec{G}|^2 < E_c} C_i(\vec{k} + \vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G}) \cdot \vec{r}}, \quad (51)$$

onde $\vec{k}$ é o vetor de onda na primeira ZB, Ω é o volume da célula unitária, $\vec{G}$ é o vetor no espaço recíproco, e E_c é a energia de corte (módulo do maior vetor). Ao substituir a equação (51) na equação de KS, obtêm-se uma equação para os coeficientes, $C_i(\vec{k} + \vec{G})$. Agora o problema é encontrar este conjunto de coeficientes de forma a minimizar a energia total do sistema.

A priori $\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$ deve ser calculada a partir de uma soma de infinitos valores de $\vec{G}$, entretanto, na prática, somente funções de onda com energia cinética menor que a energia de corte, $\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_c$, são utilizadas na expansão. Um número infinito de ondas planas seria necessário para a expansão, como os coeficientes $C_i(\vec{k} + \vec{G})$ para ondas planas com pequenos vetores da rede recíproca são mais importantes do que os coeficientes para grandes vetores da rede recíproca, trunca-se a expansão para incluir somente ondas planas com vetores recíprocos menores que uma energia de corte.

Devido ao uso do teorema de Bloch temos uma integral sobre infinitos pontos $\vec{k}$ na ZB, e como as funções de onda para pontos $\vec{k}$ próximos são semelhantes, é possível representar as funções de onda sobre uma mesma região do espaço recíproco, por funções de um único ponto $\vec{k}$ desta região. Portanto os estados eletrônicos podem ser determinados para um número finito de ponto $\vec{k}$ na ZB, assim substituímos a integração por uma soma ponderada sobre alguns pontos (pontos especiais):

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} \Rightarrow \sum_k w_{ik}, \quad (52)$$

Quanto maior e mais representativo for o número de pontos $\vec{k}$, maior será a precisão do cálculo. Se a célula unitária for grande no espaço real, poucos pontos $\vec{k}$ serão necessários, já que no espaço recíproco ela será pequena. Logo a geometria e o tamanho da

célula influenciam no número de pontos $\vec{k}$ necessários. Para clusters utilizamos apenas um ponto $\vec{k}$, o ponto Γ , devido ao fato que os estados eletrônicos não possuem dispersão.

2.5 Método Projector Augmented Wave

Segundo Becke é possível resolver as equações de KS com o cálculo exato apenas para átomos e pequenas moléculas, sendo necessário para sistemas periódicos à expansão dos orbitais de KS em um conjunto base (BECKE, 1983). Neste trabalho utilizou-se o método do projetor de onda aumentada (*Projector Augmented Wave* - PAW) desenvolvido por Blöchl (BLÖCHL, 1994).

O método PAW é um método de cálculo de estrutura eletrônica que combina conceitos de pseudopotenciais (*Pseudopotential* - PP) (PAYNE et al., 1992; PICKETT, 1989) e informações do comportamento nodal das funções de onda que descrevem os elétrons de valência do método de ondas aumentadas (*Augmentation Wave* - AW) (SLATER, 1937), i.e., um método para todos os elétrons com funções de ondas completas e um potencial apropriadamente determinado a partir da densidade de carga completa.

A ideia do método PAW é introduzir uma função auxiliar, $|\tilde{\psi}\rangle$, conhecida como pseudo-função, que é combinada de forma exata com a função de onda real, $|\psi\rangle$, na região intersticial, mas possui uma forma suave dentro da região atômica (*augmentation region*). A expansão de um centro (*one-center expansion*), $|\tilde{\psi}^1\rangle$, para cada átomo passa a ser calculada, a fim de corrigir o erros na função auxiliar dentro da região atômica. Posteriormente, adiciona-se a diferença entre as expansões de um centro das funções de onda verdadeira e auxiliar, para obter a função de onda real:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \left(|\psi^1\rangle - |\tilde{\psi}^1\rangle \right). \quad (53)$$

Este formalismo é aplicado separadamente para cada átomo em cada orbital e para a densidade eletrônica, sendo que a essência do método PAW é uma transformação que mapeia a função de onda verdadeira com sua completa estrutura nodal em funções de onda auxiliares suaves. As funções de onda auxiliares suaves tem rápida convergência quando expandidas em ondas planas. Assim, a transformação permite a escolha de um conjunto

base conveniente para avaliar todas as propriedades físicas, após reconstruir a função de onda real.

As funções auxiliares devem ser construídas separadamente para cada orbital, ponto $\vec{k}$ e componente de spin. A transformação entre a função de onda auxiliar e a função de onda Real é dada por $|\psi\rangle = \tau|\tilde{\psi}\rangle$, e os parâmetros variacionais do método PAW são as funções de onda auxiliares, que são obtidas pela resolução da equação de KS com todos os elétrons, seguida das transformações das funções de onda, ou pela resolução da equação de KS transformada, logo:

$$H|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle \Rightarrow \tau^t H \tau |\tilde{\psi}\rangle = \tau^t \tau |\tilde{\psi}\rangle \varepsilon. \quad (54)$$

Temos uma equação de Schrödinger com um operador Hamiltoniano, $\tau^t H \tau$, e funções de onda auxiliares suaves. Essa transformação, conceitualmente leva do método PP para o método AW, tratando das funções de onda completas. As funções auxiliares são usadas para construir a verdadeira função de onda e o funcional de energia é calculado.

O operador de transformação, τ , modifica a função de onda auxiliar em cada região atômica, de maneira que a função de onda resultante possua estrutura nodal correta, e pode ser escrito como:

$$\tau = 1 + \sum_R S_R, \quad (55)$$

sendo S_R as contribuições atômicas, e R o índice que designa o sítio atômico. Para cada átomo, S_R , adiciona a diferença entre a função de onda verdadeira e a auxiliar. Como próximo ao núcleo todas as funções de onda de valência relevantes podem ser expressas numa superposição de ondas parciais (de coeficientes conhecidos), obtemos,

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i c_i \phi_i(\vec{r}), \quad (56)$$

onde o índice i refere-se a um sítio de índice R , aos índices de momento angular (l, m) , e também a um índice que diferencia ondas parciais com o mesmo momento angular no mesmo sítio.

O método PAW é formulado de forma a não depender de onde as ondas parciais são truncadas, desde que isso não seja feito próximo aos núcleos. Assim, para os estados de

valência para cada onda parcial, $|\phi_i\rangle$, escolhe-se também uma onda parcial auxiliar, $|\tilde{\phi}_i\rangle$, e para definir a contribuição local de S_R do operador de transformação usamos a identidade:

$$|\phi_i\rangle = (1 + S_R)|\tilde{\phi}_i\rangle \Rightarrow S_R|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle, \quad (57)$$

logo, o termo de $(1 + S_R)$ modifica a função de onda localmente, e as ondas parciais e suas auxiliares tornam-se par-idênticas além de um certo raio, r_c :

$$\phi_i(\vec{r}) = \tilde{\phi}_i(\vec{r}), \quad \text{para } |\vec{r} + \vec{R}_R| > r_{c,R}. \quad (58)$$

A ideia consiste em aplicar o operador de transformação a uma função de onda auxiliar arbitrária, porém esta tem que ser expandida localmente em ondas parciais auxiliares:

$$\tilde{\psi}(\vec{r}) = \sum_i \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad \text{para } |\vec{r} + \vec{R}_R| < r_{c,R}, \quad (59)$$

as funções projetoras para $|\tilde{p}_i\rangle$ estabelecem o caráter local das funções de onda auxiliares na região atômica. Pela equação (59) têm-se $\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1$ é válida dentro de r_c . A equação (59) é uma equação identidade válida para qualquer função de onda auxiliar, que possa ser expandida localmente em ondas parciais auxiliares, se $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{i,j}$, não sendo necessárias funções projetoras, nem ortogonalidade entre si.

Podemos entender a função de onda verdadeira da seguinte maneira: longe dos átomos as ondas parciais são par-idênticas (58), logo a função de onda auxiliar é idêntica a verdadeira. Já próximo aos átomos a função de onda verdadeira é construída por ondas parciais, com a correta estrutura nodal. Logo, a função de onda real pode ser escrita como:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle - \sum_i (|\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle), \quad (60)$$

onde o primeiro termo da expressão (60) é a função de onda auxiliar (idêntica à função de onda verdadeira fora das esferas). O segundo termo são as funções de ondas parciais (soluções da equação de Schrödinger para o átomo isolado). E o terceiro termo cancela a função auxiliar na região atômica e cancela as ondas parciais fora da região atômica.

Para os elétrons de caroço, utiliza-se aproximação de caroço congelado (densidade e energias iguais as dos átomos isolados). Os orbitais de KS de uma partícula dos elétrons de caroço possuem a mesma forma estrutural das funções de onda de valência:

$$|\psi_i^c\rangle = |\tilde{\psi}_i^c\rangle + |\phi_i^c\rangle - |\tilde{\phi}_i^c\rangle, \quad (61)$$

onde os coeficientes das ondas parciais são sempre iguais à unidade para os estados de caroço, não sendo necessárias funções projetoras.

Para obtermos as quantidades físicas, podemos calcular o valor de um operador A , obtido da função de onda verdadeira reconstruída ou da função de onda auxiliar:

$$\begin{aligned} \langle A \rangle &= \sum_n f_n \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle \\ &= \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tau^t A \tau | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle \end{aligned} \quad (62)$$

onde f_n são as ocupações dos estados de valência, n é o índice que designa o número de banda, dos pontos $\vec{k}$ e de spin, e N_c é o número dos estados de caroço. A primeira soma ocorre nos estados de valência a segunda nos estados de caroço.

Acrescentando as contribuições individuais reescrevemos a equação (62):

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \left(\langle \tilde{\psi}_n | A | \tilde{\psi}_n \rangle + \langle \psi_n^1 | A | \psi_n^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_n^1 | A | \tilde{\psi}_n^1 \rangle \right) + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle, \quad (63)$$

já no caso da densidade eletrônica podemos escrevê-la como:

$$\rho(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) + \sum_R \left(\rho_R^1(\vec{r}) - \tilde{\rho}_R^1(\vec{r}) \right), \quad (64)$$

e a energia total:

$$E([\tilde{\psi}_n], R_i) = \tilde{E} + \sum_R (E_R^1 + \tilde{E}_R^1), \quad (65)$$

onde $\tilde{E}$ é a energia relacionada às ondas planas, que é avaliada sobre uma malha igualmente espaçado no espaço real e no recíproco, sendo sua forma similar a dos PPs:

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \sum_n \left\langle \tilde{\psi}_n \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \tilde{\psi}_n \right\rangle + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\tilde{\rho}(\vec{r}) + \tilde{Z}(\vec{r})][\tilde{\rho}(\vec{r}') + \tilde{Z}(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \\ &\quad + \int d^3r \tilde{\rho}(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\tilde{\rho}]) + \int d^3r v(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (66)$$

onde $\tilde{Z}(\vec{r})$ consiste na dependência angular da densidade do caroço. Os dois últimos termos da equação (66) são correções centradas nos átomos, e podem ser avaliadas com expansão de harmônicos esféricos sobre uma rede radial. A estrutura nodal das funções de onda pode ser descrita sobre uma rede radial logarítmico.

2.6 Vienna Ab-Initio Simulation Package

Sabemos que o método PAW está implementado em diversos códigos computacionais, tais como: VASP, GPAW, PWPAP entre outros. Por conveniência optou-se pelo pacote computacional VASP (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996; KRESSE; HAFNER, 1993), no qual o grupo possui grande experiência. Este pacote computacional inclui as condições periódicas de contorno frequentemente utilizadas nos cálculos de primeiros princípios para sólidos, que permitem o cálculo de clusters e superfícies utilizando células unitárias especiais (com grande quantidade de vácuo no espaço real de que são pequenas na ZBI) (MAKOV; PAYNE, 1995).

Mesmo que o sistema não tenha periodicidade, é possível empregar as condições periódicas de contorno para a supercélula periódica, com as particularidades do sistema. Por exemplo, para um defeito do cristal, deve-se usar uma supercélula que englobe o defeito e a região cristalina da vizinhança. Também sendo possível aplicar as condições de contorno para superfícies, clusters e moléculas. Para tal é necessário que a supercélula contenha região de vácuo, de modo a evitar interação entre duas células unitárias vizinhas.

O código VASP possibilita o cálculo de diversas propriedades: energia total, otimização estrutural, densidade de estados, estrutura de bandas, tensor de *stress*, dinâmica molecular, propriedades óticas, vibracionais, magnéticas, carga, momento de dipolo entre outros.

2.6.1 Simulação de Cluster via Vasp

A realização de cálculos com o código VASP exige a preparação de 4 arquivos, são eles o Poscar, o Kpoints, o Potcar e o Incar. O arquivo Poscar contém os parâmetros de rede, representada através de uma matriz de Bravais (3x3), e das coordenadas dos átomos, $\{\vec{R}_\alpha\}$, ou seja, por meio deste descrevemos a estrutura do material. No caso de nanoclusters o

Poscar deve ser construído de modo que os átomos do nanocluster interajam apenas entre si, portanto faz-se necessário construir uma “caixa” grande o suficiente para que exista vácuo entre as partículas. Neste trabalho, utilizamos uma caixa cubica de 22 Å, que segundo testes realizados apresentam uma boa convergência na ordem de 1 meV. O arquivo Kpoints, o qual contém todas as informações referentes aos pontos $\vec{k}$, i.e., as coordenadas dos pontos $\vec{k}$, para realizar a integração da ZB. Para o caso particular de clusters devido à ausência de dispersão dos estados eletrônicos, utilizamos somente o ponto Γ .

A identificação das espécies químicas envolvidas é desempenhada pelo arquivo Potcar, que para ligas de forma geral é construído pela combinação do Potcar de cada componente da liga. O Potcar contém todas as informações necessárias para o cálculo das espécies químicas envolvidas, tais como, elétrons de valência, energias etc. O Potcar é fornecido pelos desenvolvedores do código VASP, por elemento químico e metodologia adotada, i.e. existem Potcars específicos para DFT-PBE, DFT-LDA entre outros

Portanto, sabemos a valência e a configuração eletrônica de cada MT utilizado, e podemos portanto construir uma tabela (Tabela 1) tendo como fonte de referencia os arquivos Potcar de cada MT, e assim encontramos uma distribuição eletrônica dos elétrons de valência, que difere do encontrado normalmente na literatura (ASHCROFT; MERMIN, 1976; KITTEL, 2005), pois seguem a ocupação da banda-d segundo a regra $d^{N-1}s$, onde N é o número de elétrons de valência (PETTIFOR; FOR, 1995). Por último, mas não menos importante temos o Incar, por meio deste arquivo determinamos “o que fazer e como fazer”. É no Incar que introduzimos os parâmetros que controlam como o calculo é feito, por exemplo, a energia de corte é fornecida neste arquivo, os parâmetros que controlam a convergência da densidade de carga, energia total, forças atômicas sobre os átomos no caso de otimização das posições atômicas.

Tabela 1 - Número de elétrons de valência e configuração eletrônica de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pt, segundo implementados no cálculo de DFT-PBE via VASP.

MT	Número de Elétrons de Valência	Configuração Eletrônica
Fe	8	[Ar] 4s ¹ 3d ⁷
Co	9	[Ar] 4s ¹ 3d ⁸
Ni	10	[Ar] 4s ¹ 3d ⁹
Cu	11	[Ar] 4s ¹ 3d ¹⁰
Zn	12	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰
Pt	10	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ¹ 5d ⁹

Portanto, determinamos os parâmetros de densidade de pontos $\vec{k}$ (*para os bulks*) e a energia de corte (*cutoff*), a partir dos cálculos de convergência, que são os cálculos de primeiros princípios baseados em DFT realizados utilizando funcionais de troca e correlação semilocais de PBE, nos quais as equações de KS são resolvidas usando o método PAW, assim como implementado no VASP, sendo as geometrias de equilíbrio obtidas para forças atômicas menores que 0,025 eV/Å e energia total convergindo em 10^{-4} eV.

3 PROPRIEDADES DA ESTRUTURA

BULK: Fe, Co, Ni, Cu, Zn E Pt

3.1 Estrutura cristalina (*bulk*)

Com o objetivo de estudar nanoligas a base de Pt (PtFe, PtCo, PtNi, PtCu, e PtZn), faz-se necessário primeiramente a realização de um estudo das propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais, de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pt em sua fase *bulk*, i.e., estruturas cristalina. A ideia de estudar as propriedades do *bulk* surge pelo fato deste cálculo permitir entender melhor os parâmetros de rede no equilíbrio (a_0 , b_0 e c_0), a energia de coesão (E_{coh}), o magnetismo e a densidade de estados característico de cada MT.

Uma vez obtidos os parâmetros energéticos, eletrônicos e estruturais para o *bulk* de cada MT podemos averiguar a qualidade dos resultados produzidos pelo método adotado, comparando-os com os valores experimentais publicados na literatura (ASHCROFT; MERMIN, 1976; BILLAS; CHÂTELAIN; DE HEER, 1994; KITTEL, 2005). Adicionalmente, podemos usar alguns dos parâmetros obtidos nos cálculos para *bulk*, na realização de cálculo de nanocluster, de modo que, ao calcular os nanoclusters e nanoligas, podemos comparar suas propriedades diretamente.

Neste contexto, para melhor elucidar a estrutura *bulk*, realizamos o cálculo de Pt e dos MTs, separadamente não apenas em sua fase cristalina mais estável conhecida, mas também de um conjunto de quatro estruturas no qual esta inclusa a estrutura que melhor representa cada MT aqui estudados. Compondo o conjunto supracitado temos as estruturas: cúbica simples (CS) (Fig. 2a), cúbica de corpo centrado (CCC) (Fig. 2b), cúbica de face centrada (CFC) (Fig. 2c) e hexagonal compacta (HC) (Fig. 2d). Assim temos que Fig. 2 ilustra o que conhecemos por célula unitária convencional e sua respectiva célula primitiva em vermelho, para as quatro estruturas cristalinas selecionadas para os cálculos de *bulk* dos metais puros.

Figura 2 - Ilustração de célula unitária convencional e célula primitiva da estrutura *bulk* CS(a), CCC(b), CFC(c) e HC(d), em vermelho estão as células primitivas, os átomos da base e os vetores de translação da célula primitiva

Ao analisar as estruturas ilustradas em Fig. 2, constatamos que a célula primitiva da estrutura CS (Fig. 2a) coincide com a célula unitária convencional, porém o mesmo não ocorre para a representação da célula primitiva de uma estrutura CCC (Fig. 2b), onde é necessária a associação de três imagens do átomo central da célula unitária CCC convencional, ou seja, uma célula primitiva de uma estrutura CCC esta confinada entre quatro células unitárias CCC, prosseguindo com a análise temos que uma célula primitiva das estruturas CFC (Fig. 2c) e HC (Fig. 2d) esta contida no interior de suas respectivas células unitárias convencionais.

Conhecer a célula primitiva é de vital importância, pois nossos cálculos de *bulk* utilizam células primitivas, que são as menores unidades (volumes), que por translação simples podem preencher todo o espaço, não sendo necessariamente igual a célula convencional, como podemos constatar ao analisar a Fig. 2b, 2c e 2d. Portanto, sabemos que em relação aos átomos que compõe a base da célula unitária, por exemplo, temos que considerar apenas os átomos não equivalentes na célula primitiva, i.e., um átomo na origem da célula primitiva para CS, CCC e CFC, entretanto, para HC além do átomo na origem faz-se necessário

um segundo átomo ao centro da célula primitiva, o que implica na necessidade de um pré-tratamento de seus resultados de modo a poder compará-los com os das demais estruturas, deste modo apresentamos as propriedades por átomo, tornando-se possível comparar não apenas diferentes estruturas, mas diferentes tamanhos, portanto, podemos comparar diretamente *bulk* e nanocluster.

Combinando as propriedades calculadas e as obtidas da literatura, construímos a Tabela 2, que com os parâmetros estruturais das redes cristalinas, ou seja, com as informações referentes a célula primitiva que é uma célula unitária (não necessariamente a convencional) descrita por três vetores de translação ($\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$) e uma base (contendo os átomos essenciais, ou seja, átomos não equivalentes), podemos calcular qualquer sistema cristalino. Temos ainda outros parâmetros estruturais derivados da célula primitiva, como o fator de empacotamento, e número de primeiros vizinhos, que estão diretamente relacionados com o número de coordenação como discutiremos na seção 3.3.

Tabela 2 - Principais parâmetros estruturais dos sistemas cristalinos CS, CCC, CFC e HC.

	CS	CCC	CFC	HC
Volume, célula convencional	a^3	a^3	a^3	$3\sqrt{2}a^3$
Pontos de rede por célula	1	2	4	6
Volume, célula primitiva	a^3	$\frac{1}{2}a^3$	$\frac{1}{4}a^3$	$\sqrt{2}a^3$
Primeiros vizinhos	6	8	12	12
d_{av} (Å)	a	$3^{1/2}a/2 = 0.866a$	$a/2^{1/2} = 0.707a$	$a/2^{1/2} = 0.707a$
Fator de empacotamento	$\frac{1}{6}\pi = 0.524$	$\frac{1}{8}\pi\sqrt{3} = 0.680$	$\frac{1}{6}\pi\sqrt{2} = 0.740$	$\frac{1}{6}\pi\sqrt{2} = 0.740$

Fonte: Adaptado de KITTEL (2005).

3.2 Testes de Convergência

Para os cálculos de *bulk*, primeiramente escolhemos os parâmetros de convergência, existem diversos parâmetros computacionais que afetam a otimização das estruturas, sendo a energia de corte o principal, pois determina o número mínimo de ondas planas

utilizadas na expansão dos orbitais de Kohn-Sham. O número de pontos $\vec{k}$ na integração da zona de Brillouin irreduzível (ZBI) é o segundo principal parâmetro, e determina a precisão da integração da ZB.

Primeiramente foram realizados os testes de convergência para o número de pontos $\vec{k}$ na ZBI, utilizando um valor de energia de corte de 600 eV com a finalidade de minimizar erros advindos do uso de um valor de energia de corte muito baixo. Para possibilitar a análise comparativa entre os diferentes sistemas cristalinos optamos por gerar automaticamente os pontos $\vec{k}$ para cada sistema mantendo a mesma densidade de pontos $\vec{k}$.

Utilizamos diversos valores de densidade de pontos $\vec{k}$, obtendo distribuições de pontos $\vec{k}$ distintas para cada rede cristalina, sendo por meio deste teste determinada como podemos observar na Fig. 3(a), que são necessários cerca de 200 ou mais pontos $\vec{k}$ na ZBI, para podermos realizar os cálculos com um erro relativo mínimo de 0,1% no parâmetro de rede. O que corresponde à densidade de pontos $\vec{k}$ de $50 \vec{k} \text{ \AA}^{-3}$, densidade na qual geramos as seguintes distribuições de pontos $\vec{k}$: 19x19x19 para CS e 22x22x22 para CCC e CFC, 21x21x10 para HC, o que corresponde a 6859, 10648 e 4410 pontos $\vec{k}$ respectivamente, sendo que destes 220, 328 e 288 são pontos $\vec{k}$ na ZBI, portanto são chamados pontos irreduzíveis.

Para a convergência da energia de corte, realizamos os cálculos de convergência da energia de corte utilizando os pontos $\vec{k}$ determinados no teste de pontos $\vec{k}$ para cada sistema, de modo que o cálculo foi realizado utilizando energias de corte com valores variando de 250 eV até 650 eV em intervalos de 50 eV, como podemos observar na Fig. 3(b). Deste modo que, optou-se por adotar valores de energia de corte de 600 eV nos cálculos com *stress*, visto que a estrutura pode sofrer variações de volume, determinado assim os parâmetros estruturais (e.g. ECN, d_{av}), e utilizamos o valor de 300 eV para os parâmetros de energia de coesão, momento magnético total, e densidade de estados.

O número de pontos $\vec{k}$ é um parâmetro importante apenas para os *bulks*, visto que, para nanocluster e nanoligas utilizamos o ponto Γ , entretanto a energia de corte determinada neste teste de convergência é a mesma utilizada para nanoclusters e nanoligas.

Figura 3 - (a) Testes de convergência do número de pontos $\vec{k}$ na ZBI, e (b) energia de corte para o *bulk* de Pt com estruturas CS, CCC, CFC e HC.

3.3 Resultados: Parâmetros estruturais e energéticos

Calculamos a energia de coesão dos *bulks* como uma forma de melhor entender a força de ligação entre os átomos, com esta finalidade, realizamos o cálculo dos átomos livres, $E_{Tot}^{bulk}(a \rightarrow \infty)$, i.e., calculamos um átomo de cada MT em uma caixa suficientemente grande, para que o átomo fosse incapaz de “sentir” (interagir), com a sua vizinhança (sua própria imagem), em outras palavras, calculamos o átomo livre, utilizando um método semelhante ao utilizado para nanoclusters, i.e., utilizamos uma supercélula (17,00 x 17,25 x 17,50 Å), o ponto Γ e energias de corte de 300 eV (valor superior a energia máxima sugerida pelo código), e convergência de energia em 10^{-6} eV.

Portanto, com os valores das energias para os átomos livres e os valores das energias para o átomo em estrutura *bulk*, podemos calcular a energia de coesão dos *bulks* formados

em termos de um único elemento da seguinte forma,

$$E_{coh} = E_{Tot}^{bulk}(a_0) - E_{Tot}^{bulk}(a \rightarrow \infty), \quad (67)$$

de modo que temos um conjunto de informações sobre as estruturas *bulks*, que inclui parâmetros de rede no equilíbrio (a_0, c_0), energias de coesão dos *bulks* (E_{coh}), momento magnético total por átomo (m_T), os números de coordenação efetiva (ECN) e as distâncias médias entre os átomos (d_{av}). Para melhor representa-las construímos a Tabela 3 a qual nos permite uma rápida análise entre as distintas estruturas e elementos.

Começamos a tratar os *bulks* tendo em mente as estruturas experimentais conhecidas, assim esperamos encontrar a estrutura CCC para o Fe, CFC para Ni, Cu e Pt, e HC para Co e Zn, o que de fato ocorreu. Deste modo, temos que os cálculos realizados por nossa abordagem teórica provaram ser condizentes com os sistemas experimentais, quanto aos parâmetros de rede para Fe teve erro relativo de 1,39% para a_0 , o maior dentre todos os sistemas calculados, pois Co apresentou erro de 0,8% para a_0 e 1,23% para c_0 , Ni 0% para a_0 , Cu 0,55% para a_0 , Zn 0% para a_0 e 0,81% para c_0 , e Pt 1,02% para a_0 .

Em se tratando da estabilidade das estruturas temos que se usarmos as energias de coesão (E_{coh}) da literatura podemos classificar os sistemas do mais estável ao menos, assim temos Pt > Ni > Co > Fe > Cu > Zn, porém nossos cálculos indicam que o Ni deveria ser menos estável que Co e Fe, isso ocorre devido aos seus valores de energia de coesão serem muito próximos (diferença menor que 0,5 eV) e nossos cálculos apresentaram valores que diferiram em até 0,62 eV do experimental.

Além da energia de coesão, temos na Tabela 3 as parâmetros estruturais (a_0, c_0), o momento magnético total (m_T) dado em magnéton de Bohr por átomo ($\mu_B/\text{átomo}$), com seus valores próximos aos experimentais (BILLAS; CHÂTELAIN; DE HEER, 1994), sendo o maior desvio encontrado de 0,12 μ_B para o Co.

Tabela 3 - Estrutura, parâmetros de rede (a_0 , c_0), energia de coesão, momento magnético total por átomo, número de coordenação efetiva e comprimento de ligação médio das estruturas de bulk CS, CCC, CFC e HC de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pt.

	Estrutura	$a_0(\text{\AA})$	$c_0(\text{\AA})$	$E_{\text{coh}}(\text{eV}/\text{átomo})$	$m_T(\mu_B/\text{átomo})$	ECN	$d_{\text{av}}(\text{\AA})$
Fe	CS	2,37	-	4,13	2,41	6,00	2,37
	CFC	3,48	-	4,74	1,05	12,00	2,46
	HC	2,46	3,89	4,80	0,00	11,95	2,43
	CCC	2,83	-	4,89	2,17	11,63	2,52
		(2,87)		(4,28)	(2,2)*		(2,48)
Co	CS	2,34	-	4,24	1,88	6,00	2,34
	CCC	2,81	-	4,92	1,73	11,63	2,50
	CFC	3,51	-	4,99	1,63	12,00	2,48
	HC	2,49	4,02	5,01	1,58	11,99	2,48
	(HC)	(2,51)	(4,07)	(4,39)	(1,7)*	-	(2,50)
Ni	CS	2,33	-	3,93	0,54	6,00	2,33
	CCC	2,80	-	4,53	0,55	11,63	2,50
	HC	2,48	4,09	4,60	0,63	12,00	2,49
	CFC	3,52	-	4,62	0,62	12,00	2,49
	(CFC)	(3,52)	-	(4,44)	(0,6)*	-	(2,49)
Cu	CS	2,41	-	3,02	0,00	6,00	2,41
	CCC	2,89	-	3,45	0,00	11,63	2,58
	HC	2,56	4,23	3,48	0,00	11,99	2,57
	CFC	3,63	-	3,49	0,00	12,00	2,57
	(CFC)	(3,61)		(3,49)	(0)*	-	(2,56)
Zn	CS	2,63	-	0,72	0,00	6,00	2,63
	CCC	3,14	-	0,06	0,00	11,63	2,80
	CFC	3,93	-	0,92	0,00	12,00	2,78
	HC	2,66	4,99	0,94	0,00	11,01	2,75
	(HC)	(2,66)	(4,95)	(1,35)	(0)*	-	(2,66)
Pt	CS	2,62	-	5,17	0,00	6,00	2,62
	CCC	3,16	-	5,52	0,00	11,63	2,82
	HC	2,76	4,77	5,56	0,00	11,85	2,81
	CFC	3,96	-	5,62	0,00	12,00	2,80
	(CFC)	(3,92)	-	(5,84)	(0)*	-	(2,77)

Os dados entre parênteses são valores experimentais apresentados nos livros “*Introduction to Solid State Physics* - Charles Kittel” e “*Solid State Physics* - Ashcroft & Mermin” (ASHCROFT; MERMIN, 1976; BILLAS; CHÂTELAIN; DE HEER, 1994; KITTEL, 2005).

O termo ECN presente na Tabela 3, representa o número de coordenação e é uma propriedade estrutural que determina um valor para o número de coordenação real (efetiva) dos átomos de uma dada estrutura, este método de análise aplica conceitos de Hoppe (HOPPE, 1970, 1979), e foi implementado recentemente por Da Silva (DA SILVA et al., 2010), como uma maneira de obter um valor mais preciso do que os fornecidos pelos métodos convencionais para o cálculo do número de coordenação existentes na área de materiais.

Basicamente o método consiste em analisar a distância e o número de átomos vizinhos atribuindo um peso diferente de acordo com a força de interação entre as espécies, assim o valor nem sempre é inteiro. Podemos visualizar este processo pelas equações a seguir:

$$ECN_i = \sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right], \quad (68)$$

onde d_{ij} é a distância entre os átomos i e j , enquanto d_{av}^i é definido por:

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}. \quad (69)$$

Assim, d_{av}^i pode ser obtido auto consistentemente, e o ECN e pode então ser obtido por:

$$ECN = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N ECN_i. \quad (70)$$

De forma análoga, podemos obter a distancia média (d_{av}) por:

$$d_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{av}^i \quad (71)$$

Portanto temos um método eficaz para calcular as distancias entre os átomos vizinhos, em outras palavras o comprimento de ligação, e para o número de coordenação de diversos sistemas. Portanto, podemos utilizar o cálculo de ECN, tanto em estruturas *bulk*, quanto em estruturas de nanoclusters e nanoligas.

Para as estruturas dos *bulks* obtivemos propriedades semelhantes, pois formaram preferencialmente estruturas com elevado valor de ECN (próximo ou igual a 12), com comprimento de ligação (d_{av}) quase idêntico ao experimental, sendo a maior diferença de apenas 0,09 Å. O raio atômico nos *bulks* pode ser obtido pela relação $d_{av}/2$, pois temos apenas um elemento. Deste modo obtemos valores que estão em concordância com os experimentais, são eles 1,26(1,24), 1,24(1,25), 1,25(1,25), 1,28(1,28), 1,27(1,33) e 1,40(1,38) Å para Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pt respectivamente, sendo os valores entre parênteses os experimentais (KITTEL, 2005).

3.4 Densidade de estados

Temos que os estados de caroço estão totalmente confinados na região das esferas atômicas, de modo que calculamos somente a DOS referente aos estados de valência. Por este motivo a DOS para TMs e Pt é majoritariamente constituída por estados d, que formam a banda-d, sendo esta uma característica marcante dos metais de transição. Isso não significa que as bandas-s e -p não estão presentes, mas sim a maioria dos elétrons de valência esta na banda-d, o que faz sentido, uma vez que, como vimos na Tabela 1 temos de modo geral cerca de 1 elétron em s para 7 ou mais elétrons em d.

Assim, realizamos o cálculo da DOS para os *bulks* (CCC, CFC, HC e CS,) dos MTs e da Pt com o intuito de auxiliar na explicação do porquê de Fe, Co, Ni e Pt serem bons catalizadores em fase *bulk*, enquanto Cu e Zn não. Segundo Hammer e Norskov (HAMMER; NORSKOV, 2000) a distância do centro de gravidade da banda-d em relação ao nível de Fermi pode estar relacionado com a energia de adsorção de um adsorbato na superfície. Além disso, temos que a presença da banda-d no nível de Fermi também indica alta atividade catalítica.

Deste modo, dividimos a DOS para os *bulks* em dois grupos distintos, os sistemas magnéticos (Fe, Co e Ni) representados em Fig. 4 e os não magnéticos (Cu, Zn e Pt) representados em Fig. 5. Assim, em Fig. 4 e 5 temos a DOS total (em preto), junto de suas componentes, as bandas-s (em vermelho), -p (em verde) e -d (em azul), além disso, apresentamos também o centro de gravidade da banda-d (em roxo) e o nível de Fermi (linha tracejada). Analisando a DOS total próximo ao nível de Fermi, constatamos uma elevada densidade de estados no nível de Fermi para Fe, Co, Ni e Pt. Além da DOS total, o centro da banda-d se formou próximo ao nível de Fermi, aproximadamente -2 eV para Fe, Co, Ni, Cu e Pt o que segundo Norskov caracteriza uma boa adsorbancia e consequentemente uma maior probabilidade destes materiais trocarem elétrons com as moléculas adsorvidas.

Com relação à forma como as estruturas cristalinas e a eletrônica (DOS) interagem, temos que a DOS provou ter relação direta com a cristalinidade apresentando de maneira geral semelhanças (banda na mesma regiões) para diferentes MTs com a mesma estrutura. Por outro lado o Cu apresentou um caráter nobre em parte devido ao fato de possuir orbital 3d completo (a valência do Cu é $3d^{10}4s^1$) e aos seus estados não estarem próximos ao nível de Fermi, portanto devemos esperar que ocorra uma redução gradativa na reatividade de Fe à

Zn.

Figura 4 - Gráficos de DOS dos *bulks*, composto por DOS total, banda-s, -p e -d, Nível de Fermi, e centro de gravidades da banda-d, como indicado na legenda para Fe, Co e Ni em diferentes estruturas de *bulk*.

Portanto, temos que a contribuição dos elétrons com *spin-up* (parte de cima da DOS) é distinta da com *spin-down* (parte de baixo) para Fe, Co e Ni, o que era esperado devido ao momento magnético não nulo, e para Cu, Zn e Pt é igual, logo os resultados estão em acordo com o encontrado na literatura (BILLAS; CHÂTELAIN; DE HEER, 1994).

Figura 5 - Gráficos de DOS dos *bulks*, composto por DOS total, banda-s, -p e -d, Nível de Fermi, e centro de gravidades da banda-d, como indicado na legenda para Cu, Zn e Pt em diferentes estruturas de *bulk*.

A DOS possibilita confirmar o magnetismo dos *bulks* de Fe, Co, e Ni, e descartar o magnetismo em Cu, Zn e Pt, segundo critério de Stoner (magnetismo itinerante), (BILLAS; CHÂTELAIN; DE HEER, 1994) uma vez que, as bandas não são uniformes, o que pode ser conferido pelos diferença entre os centro das bandas-d referentes a *spin-up* e *spin-down*. Portanto, temos que o momento magnético total é uma propriedade eletrônica calculada em DFT-PBE, tendo origem no desemparelhamento eletrônico e na orientação, sendo que

dentre os sistemas estudados, o momento magnético somente é obtido para *bulks* compostos por Fe, Co ou Ni, um dos motivos pode ser o fato dos elétrons nos orbitais 3d serem fortemente localizados e semipreenchidos nestes elementos. No caso do Fe podemos notar claramente que a estrutura cristalina influência radicalmente algumas propriedades, pois notemos que a imagem de DOS simétrica (parte de cima igual a parte de baixo), sugere que o momento magnético total da estrutura HC do Fe seja nulo, diferente do que ocorre nas demais estruturas analisadas para o Fe, como podemos averiguar na Tabela 2. Podemos também observar o que ocorre com a estrutura eletrônica quando o arranjo dos átomos muda, e quando o número de elétrons aumenta

Assim, Co e Ni ainda apresentam assimetria da parte de cima coma a inferior, o que justifica em parte o magnetismo, além de apresentar um aumento na intensidade das bandas devido ao aumento do número de elétrons na banda-d. Cu e o Zn que possuem o orbital 3d completamente preenchido não possuem momento magnético total significativo, e suas DOS são uniformes em todas as estruturas de *bulk* calculadas, sendo que o Zn teve uma banda estreita, intensa e relativamente distante, aproximadamente -8 eV, do nível de Fermi em todos as estruturas calculadas, o que pode justificar a sua baixa reatividade e deve-se ao fato de possuir valência $3d^{10}4s^2$, visto que, a camada esta “completa”. A Pt apresentou DOS diferente dos demais MTs devido ao orbitas 5d serem distintos dos 3d, e de forma análoga ao Cu e Zn, apresentou DOS simétrica, justificando o momento magnético nulo.

4 NANOCLOUDS

4.1 Nanoclusters puros

O objetivo principal deste projeto de mestrado é o estudo das propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas de nanoligas binárias de Pt com metais de transição, PtMT, onde MT = Fe, Co, Ni, Cu ou Zn. Neste estudo, consideramos modelos atomísticos contendo 55 átomos, ou seja, os nanoclusters considerados possuem aproximadamente 1 nm. É conhecido que os metais de transição formam estruturas compactas como icosaedros e cuboctaedros (MACKAY, 1962), que são estruturas do tipo caroço-casca, uma vez que, possuem uma camada fechada de 42 átomos e um centro de 13 átomos. Entretanto, é conhecido também que para nanoclusters de Pt₅₅ existem outras estruturas mais estáveis do que a tipo ICO (DA SILVA et al., 2010).

4.1.1 Geração as estruturas dos nanoclusters

Para cada nanoclusters, MT₅₅, existe um número enorme de estruturas de mínimos locais (BALETTI; FERRANDO, 2005), que são estruturas energeticamente favoráveis, o que torna um grande desafio encontrar a estrutura de mínimo global. O número de mínimos locais para um dado nanocluster aumenta quase que exponencialmente com o número de átomos, portanto, ao longo dos anos um grande número de algoritmos de otimização global, tais como: *Basin Hopping Monte Carlo* (BHMC), *Revised BHMC* (RBHMC) e Algoritmo Genético (GA) (JOHNSTON, 2003; RONDINA; DA SILVA, 2013) foram criados para tratar desta questão. Entretanto usar estes algoritmos exigem o cálculo de energia total de milhares de configurações, sendo normalmente feito utilizando potencial de pares empíricos (*empirical pair-potentials*) (RONDINA; DA SILVA, 2013) devido ao elevado custo computacional dos cálculos de primeiros princípios.

Para a realização do estudo das nanoligas de 55 átomos, primeiramente construímos um grande conjunto de estruturas, combinando estruturas obtidas por “*simulated annealing*”(recozimento) por 100 pico segundos ~2000 K até quase zero de temperatura, e

da literatura (DA SILVA et al., 2010; PIOTROWSKI; PIQUINI; DA SILVA, 2012). Após ajustes e testes de similaridades reduzimos o conjunto de mínimos locais 6 estruturas distintas para Fe, 20 para Co, 10 para Ni, 7 para Cu, 7 para Zn e 10 para Pt. O que reduziu o custo computacional do estudo, enquanto permiti a redução da probabilidade de diferentes estruturas convergirem em uma mesma estrutura durante os cálculos de otimização. Portanto, as melhores estruturas foram submetidas aos cálculos de primeiros princípios, sendo, então possível analisar suas propriedades, como veremos nas próximas seções.

Para os nanoclusters de 55 átomos compostos por apenas um MT, esperamos encontrar algumas tendências estruturais, por exemplo, para MTs de pequeno diâmetro se organizando em estruturas mais compacta (e.g. ICO), tal que seu ECN aumenta o que resulta em um aumento de seu diâmetro e consequentemente reduz o mesmo efeito (tendência ocupar sítios de maior compactação). Para Zn a estrutura mais compacta (ICO) deixa de ser a mais estável, visto que seu diâmetro é equivalente ao da Pt, que é do sexto período da tabela periódica, ou seja, possui um diâmetro relativamente superior aos demais elementos do terceiro período (Fe, Co, Ni e Cu) que estamos estudando, e consequentemente perde o efeito redutor de tensão

Na Fig. 6 temos uma representação de três das melhores estruturas adquiridas para Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pt, respectivamente, geradas no programa VESTA (MOMMA; IZUMI, 2011). Para as nanoclusters de Fe, Co, Ni e Cu, houve um favorecimento da formação de estruturas altamente simétricas do tipo-ICO (MACKAY, 1962), não necessariamente a mesma, enquanto Pt e Zn tenderam a formar estruturas de baixa simetria que possuem um núcleo reduzido, isto é, apresentam mais átomos expostos ao vácuo, sendo conhecidas como *reduced-core* (RCORE).

No caso do Zn podemos atribuir a baixa simetria as fracas forças de coesão, o que pode ter induzido os átomos a buscarem a superfície. Entretanto o mesmo fator (forças de coesão) não se aplica à Pt que apresentou uma boa energia de coesão, necessitamos portanto entender o que dirige esta aparente desorganização de Zn e Pt, a primeira vista temos que estes são os maiores MTs do grupo analisado, Zn possui configuração $3d^{10}4s^2$, e Pt $5d^96s^1$, ambos não possuem ferromagnetismo, porém o Cu também não possui e mesmo assim formou estrutura ICO.

Figura 6 - Principais estruturas geradas para Fe₅₅ (amarelo), Co₅₅ (roxo), Ni₅₅ (verde), Cu₅₅ (azul), Zn₅₅ (vermelho) e Pt₅₅ (preto), e suas respectivas energias em relação a estrutura ICO.

4.1.2 Propriedades energéticas

Do mesmo modo como fizemos para os *bulks*, podemos realizar o cálculo da energia de coesão dos nanoclusters, e assim poderemos usar este parâmetro para quantificar sua estabilidade. Temos que a energia de coesão para as nanoclusters de Fe e Co são menores que a dos *bulks* (Fig. 7a), cerca de 2 eV para Fe e 1 eV para Co, o que sugere uma estabilidade destes nanoclusters maior que a de seus respectivos *bulks*.

No sentido oposto, temos que a energia de coesão dos *bulks* para os demais clusters, apresentou-se ligeiramente menor do que para nanoclusters, logo os demais nanocluster devem sofrer uma forte tendência a aglomerar, para formar uma estrutura *bulk*. Uma vez que, era esperado energias de coesão maiores para os *bulks*, pois estes possuem a maior coordenação, i.e. não faltam ligantes, podemos atribuir a maior estabilidade dos nanoclusters de Fe e Co, ao seu momento magnético que também é maior do que em sua estrutura *bulk*.

Para Zn e Pt não foram formados nanoclusters simétricos, e segundo o gráfico das

energias de coesão (Fig. 7a), tanto as nanoclusters de Zn quanto de Pt são menos estáveis que seus *bulks*, logo os nanoclusters podem simplesmente ser mínimos locais, e a estrutura de mínimo global deve ser encontrada.

Quanto ao magnetismo (Fig. 7b), temos que Fe, Co e Ni, que possuem magnetismo intrínseco (Fe, Co e Ni são materiais ferromagnéticos com momentos permanentes), formando *bulk* e nanoclusters magnéticos. Observando o gráfico de magnetismo para *bulks* e nanoclusters em Fig. 7b foi possível detectar que diferentes estruturas para nanocluster, podem e produzem diferentes valores de momento magnético total, não sendo necessariamente o magnetismo o responsável pela estabilidade das estruturas, mas sim um dos parâmetros que podem auxiliar a estabilizar uma estrutura. Nanoclusters tiveram momento magnético maiores que de seus *bulks*, visto que os nanoclusters possuem dois ambientes, i.e., superfície e caroço, enquanto o *bulk* é tratado como um sólido infinito. Basicamente os efeitos de superfície, promovem uma localização dos momentos magnéticos o que os intensifica.

Figura 7 - (a) Energia de coesão, E_{coh} , (b) Momento magnético total por átomo para *bulk* e nanoclusters de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pt, respectivamente.

4.1.3 Propriedades estruturais

Para descrever a estrutura e possibilitar a correlação entre estrutura e propriedades, analisar o ECN e d_{av} , dito isto na Fig. 8 temos os valores de ECN (Fig. 8a) e d_{av} (Fig. 8b) calculados para o conjunto das estruturas selecionado e do *bulk* do respectivo MT, Notemos que os ECN e d_{av} dos nanoclusters são sempre menores do que para os *bulks*. Isso ocorre devido ao fato de que os átomos na superfície da partícula possuírem menor coordenação (de 6 a 8), além disso, nesta composição temos mais átomos na superfície do que no interior, se observarmos cuidadosamente o gráfico de ECN e d_{av} , podemos notar um comportamento análogo ao do *bulk* para os MTs.

Figura 8 - (a) Número de coordenação efetiva, ECN, e (b) comprimento médio de ligação, d_{av} , para *bulk* e nanoclusters MT_{55} , para MT = Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pt.

Temos que o ECN (Fig 8a) dos *bulks* próximo de 12 (11 para Zn) enquanto para nanoclusters cerca de 8 (7 para Zn e Pt), isto acontece pois, as estruturas dos *bulks* são compactas e não é considerado a superfície, enquanto para nanoclusters temos menor

coordenação na superfície. Os nanoclusters de Zn e Pt apresentaram valores de ECN diferente dos demais, visto que suas estrutura não são do tipo ICO, como ocorre para Fe, Co, Ni e Cu. As d_{av} são proporcionais ao tamanho dos átomos, portanto são maiores para os *bulks*, e o aumento do d_{av} é associado ao aumento de ECN.

4.1.4 Propriedades eletrônicas

Para analisar a estrutura eletrônica, depois de realizado os cálculos de energia, calculou-se a DOS das estruturas de maior estabilidade encontrada para cada MT_{55} , sendo ilustrada na Fig. 8, o que permite uma comparação entre os diferentes sistemas com mesma estrutura, no caso de Fe, Co, Ni e Cu (estrutura ICO).

Deste modo, podemos notar que tanto para as partículas de MTs como para os seu respectivos *bulks*, a DOS apresentou similaridades, portanto, são majoritariamente intrínsecos dos elementos. A DOS dos nanoclusters Fig. 9 é descrita do mesmo modo que a dos *bulks*, de modo que é possível uma comparação direta entre elas.

Portanto este resultado passa a ser importante, pois por meio dele poderemos observar os extremos, i.e., comparar as composições iniciais e finais das nanoligas, podemos imaginar como a DOS das nanoligas poderá parecer, e quais as diferenças que ocorreram quando estruturas macro (*bulk*) são reduzidas a escala nano.

Figura 9 - Gráficos de DOS dos nanoclusters, composto por DOS total, banda-s, -p e -d, Nível de Fermi, e centro de gravidades da banda-d, como indicado na legenda para DOS Fe_{55} , Co_{55} , Ni_{55} , Cu_{55} , Zn_{55} e Pt_{55} .

Temos que a mesma forma de banda ocorre para Fe_{55} e *bulk*-CCC, Co_{55} e *bulk*-HC, Ni_{55} e *bulk*-CFC, Zn_{55} *bulk*-HC e Pt_{55} *bulk*-FCC, entretanto Cu_{55} apresentou diferenças significativas na DOS em relação ao seu *bulk*-CFC, pois parte de *spin-up* foi distinta da parte com *spin-down*, o que pode justificar o pequeno momento magnético observado em Fig. 7b. Os nanoclusters provaram que na falta de periodicidade, o momento magnético total pode ser maior que o presente nos respectivos *bulks*.

4.2 Nanoclusters binários

4.2.1 Geração das estruturas de nanoligas

Uma vez tendo os dados de *bulk* e dos nanoclusters de cada MT envolvidos (seções 3.3, 4.1.1), prosseguimos com a geração das estruturas para as nanoligas binárias, supondo que as nanoligas possuam propriedades próximas as de seus nanocluster unitários, MT_{55} e Pt_{55} , construímos estruturas tendo como ponto de partida as estruturas de seus respectivos

componentes, i.e., partimos da melhor da estrutura para nanocluster de MT_{55} e Pt_{55} . Além delas, utilizamos estruturas de alta simetria, como a cuboctaedro, icosaedro, entre outras. Em seguida as estruturas do conjunto sofrem substituições de n átomos em N posições, o que produz diversas estruturas de nanoligas, algumas das quais são equivalentes (*homotops*, isômeros de mesma geometria e composição, mas diferente ordem química), por esta razão necessitamos selecionar as não-equivalentes, e só então realizar os cálculos de DFT-PBE, o processo como um todo esta ilustrado na Fig. 10.

O número de *homotops* pode ser calculado como:

$$n_h = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}, \quad (72)$$

de modo, para cada composição existem milhões de possíveis estruturas, por exemplo para Pt_6Fe_{49} existem 28989675 homotops

Figura 10 - Esquema utilizado na produção das estruturas para as nanoligas .

Assim obtivemos para cada composição de Pt_nMT_{55-n} dezenas de estruturas, as quais passaram por uma análise de similaridade (baseado nas posições dos átomos em relação ao centro de gravidade da partícula), com a finalidade de reduzir o custo computacional, visto que, muitas das estruturas geradas são idênticas diferindo apenas por operação de simetria. Com o intuito de melhorar a representatividade de nosso conjunto de estruturas, adicionou-

se também, algumas das estruturas conhecidas da literatura (DA SILVA et al., 2010; PIOTROWSKI; PIQUINI; DA SILVA, 2012; ZHANG; FOURNIER, 2006) visando melhorar a representatividade do conjunto de estruturas testadas. Assim todas as estruturas incluídas em nosso conjunto foram otimizadas utilizando métodos de primeiros princípios com base na teoria do funcional da densidade, através da minimização do tensor de stress e das forças atômicas sobre os átomos.

Após o processo de otimização, o volume de equilíbrio e as posições internas dos átomos foram determinados. Em seguida o grupo espacial da estrutura e a simetria da estrutura, esse procedimento permitiu a identificação de mudanças que ocorreram durante o processo de otimização, e permitiu também a verificação de possíveis tendências, tais como a maior estabilidade de estruturas mais compactas ou mais abertas. Para a representação das estruturas de menor energia de cada nanoliga, Pt_nMT_{55-n} (Fig. 11), devemos ter em mente que os raio dos átomos mudam conforme sua coordenação, portanto, utilizamos um raio atômico para coordenação 12 (raio no *bulk*), uma vez que, o *bulk* apresenta uma estrutura bem empacotada (CCC, CFC e HC) com ECN igual ou próximo a 12.

Figura 11 - Ilustração para as estruturas das nanoligas de menor energia para Pt_nMT_{55-n} , $n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42$ e 49 , com $MT = Fe$ (amarelo), Co (violeta), Ni (verde), Cu (azul), Zn (vermelho), e Pt (preto).

4.2.2 Propriedades energéticas

A energia de excesso é um parâmetro obtido pela equação 73, obtida de outros trabalho relacionados a nanoligas binárias, consiste basicamente em utilizar-se as energias dos clusters puros de mesmo tamanho (apenas uma espécie atômica) para calcular o grau de estabilidade de suas nanoligas, em outras palavras este método possibilita determinar se a formação das nanoligas é favorável.

$$E_{exc} = \frac{E_{tot}^{Pt_nTM_{55-n}} - \frac{n}{55} E_{tot}^{Pt_{55}} - \frac{55-n}{55} E_{tot}^{TM_{55}}}{55} \quad (73)$$

Esta equação fornecer uma forma matemática de demonstrar as tendências existentes na escala nano quanto a formação de nanoligas. Por conveniência a equação esta expressa

aqui em função da quantidade de Pt (n) que será nossa variável em todos as nanoligas. Temos, portanto um parâmetro confiável que nos permite comparar a estabilidade das diferentes composições atômicas, em escala de energia (eV), como podemos observar nos gráficos em Fig. 12, onde a linha nos mostra valores de energia de excesso mais baixos (negativos), sendo portanto as melhores estruturas.

No gráfico de energia de excesso do sistema Pt_nFe_{55-n} (Fig. 11) podemos notar que foi possível encontrar estruturas favoráveis (estáveis) em todas as proporções analisadas e além disto a curva formada pelas estruturas de maior estabilidade mostrou-se bem comportada, i.e., não houve composições imiscíveis, e podemos observar uma preferencia pela composição $Pt_{35}Fe_{20}$, podemos ainda consultar o Apêndice A onde temos Tabelas contendo os valores de energia de excesso de todas as estruturas de nanoligas calculadas.

Encontramos estruturas favoráveis em todas as composições analisadas, além disso, a curva formada pelas estruturas de maior estabilidade mostrou-se bem comportada, i.e., não houve composições imiscíveis, para os demais sistemas: Pt_nCo_{55-n} , Pt_nNi_{55-n} , Pt_nCu_{55-n} e Pt_nZn_{55-n} , sendo que neste sistemas as composições mais estáveis foram $Pt_{42}Co_{13}$, $Pt_{28}Ni_{27}$, $Pt_{20}Cu_{35}$ e $Pt_{20}Zn_{35}$, como constatamos pela análise da Fig. 12.

O resultado é interessante, uma vez que, dentre estas estruturas apenas $Pt_{42}Co_{13}$ é do tipo caroço-casca, as demais possuem em comum o fato de os átomos de Platina ocuparem posições na superfície. Apesar de apenas obtermos uma estrutura tipo caroço-casca de maior estabilidade dentre as diversas composições e sistemas, é necessário salientar que a diferença de energia entre as estruturas das diferentes composições é mínima, o que justifica afirmar que as estruturas caroço-casca são esperadas, quando a proporção Pt/MT for ideal, i.e., 42/13 e 49/6, já que nesta proporção temos um núcleo com MTs que são menores e uma casca com os átomos maiores, o Zn é a exceção.

Como a energia de excesso é calculada, a partir das energias totais dos *clusters* e é dado na forma de um diferencial, podemos comparar diferentes sistemas independentemente de seu tamanho.

Figura 12 – Gráfico de energia de excesso por composição de Pt para nanoligas Pt_nFe_{55-n} , Pt_nCo_{55-n} , Pt_nNi_{55-n} , Pt_nCu_{55-n} e Pt_nZn_{55-n} , representados por triângulos, quadrados, esferas, triângulos invertidos e losangos, respectivamente sendo que as linhas conectam as estruturas de maior estabilidade.

4.2.3 Propriedades estruturais

Temos pela análise das estruturas em Fig. 11, que PtFe e PtCo formam um mesmo padrão estrutural (P1), a princípio possuem átomos de Fe(Co) que são menores que os de Pt no interior, devido ao tamanho da partícula ser nanométrico a superfície é a maior componente da nanoliga, logo observamos que os átomos de Pt estão preferencialmente na superfície da partícula em todas as composições, e não estão aglomeradas indicando que a interação Pt-Pt não é maior que a interação Pt-Fe(Co), o mesmo não pode ser dito da interação Fe-Fe(Co-Co) já que houve formação de um núcleo quando em menor concentração. Além da natureza das interações entre os átomos devemos lembrar que há outro fator decisivo na formação de nanoligas, que é a razão entre os raios atômicos, que nos dá a informação de que o maior tende a ir para a superfície.

Para PtNi PtCu temos um segundo padrão estrutural (P2) no qual os átomos de Pt estão todos na superfície da partícula em todas as composições e estão aglomerados em $\text{Pt}_6\text{Ni}(\text{Cu})_{49}$ indicando que a interação Pt-Pt é ligeiramente maior que a interação Pt-Ni(Cu). E um terceiro padrão (P3) para a PtZn no qual ocorreu sempre a formação de uma estrutura RCORE com um aparente mistura aleatória.

Com o intuito de entender as estruturas formadas, realizamos uma análise mais precisa forma de gráficos das distâncias médias (d_{av}) dadas em Angstroms (Å) para as nanoligas calculadas segundo procedimento explicado na seção de 3.3, já que estes parâmetros variam de acordo com a força de interação entre as espécies e a geometria respectivamente. Assim, a Fig. 13, representa as distâncias médias ilustrados graficamente por sistema, para mais detalhes podemos ainda consultar o Apêndice A.

Para os sistemas com Fe, Co, Ni e Cu aumentam linearmente até um limite (42 átomos de Pt), isso ocorre porque a platina é maior e a estrutura é praticamente a mesma (mesma geometria), do mesmo modo o número de ligações corrobora com esta afirmação (mantem-se constante). Além disso, temos nosso caso problema, o sistema com Zn, que apresentou estruturas diferentes das demais tendo variações na d_{av} e no número de ligações bem diferentes dos demais sistemas, visto que as estruturas também variam geometricamente com a composição (Fig. 11), isto já era esperado.

Figura 13 – Gráfico de comprimento médio de ligação, d_{av} , por composição de Pt para nanoligas Pt_nFe_{55-n} , Pt_nCo_{55-n} , Pt_nNi_{55-n} , Pt_nCu_{55-n} e Pt_nZn_{55-n} , representados por triângulos, quadrados, esferas, triângulos invertidos e losangos, respectivamente sendo que as linhas conectam as estruturas de maior estabilidade.

Quanto ao ECN, os valores obtidos estão distribuídos separadamente para cada sistema (Pt_nMT_{55-n}) nos gráficos das Fig. 14. Ao analisar os gráficos de ECN, nota-se uma tendência, os compostos com maior número de coordenação são mais estáveis, pois se observarmos a linha formada pelas estruturas mais estáveis, temos estruturas mais compactas (maior ECN) para quase todas as composições Pt_nMT_{55-n} , com exceção do Zn que apresentou estruturas com ECN intermediário dentre as estruturas analisadas.

Ao analisar os gráficos de ECN (Fig. 14) nota-se uma tendência, os compostos com maior número de coordenação são mais estáveis, pois ao observarmos a linha formada pelas estruturas mais estáveis, temos que estruturas mais compactas (maior ECN) foram obtidas para quase todas as proporções PtMT. As nanoligas de PtZn são a exceção, possuindo estruturas com ECN intermediário dentre as estruturas analisadas, o Zn não apresenta a formação de estruturas mais compactas (tipo ICO) nem muito abertas (planares), o que está em acordo com o observado na ilustração de suas estruturas (Fig. 11).

Figura 14 – Gráfico do número de coordenação efetiva, ECN, por composição de Pt para nanoligas Pt_nFe_{55-n} , Pt_nCo_{55-n} , Pt_nNi_{55-n} , Pt_nCu_{55-n} e Pt_nZn_{55-n} , representados por triângulos, quadrados, esferas, triângulos invertidos e losangos, respectivamente, sendo que as linhas conectam as estruturas de maior estabilidade.

Quando lidamos com uma liga, surgem diferentes parâmetros estruturais, aos quais devemos voltar nossa atenção, um destes parâmetros é o parâmetro de ordem de ligação, σ , que pode ser calculado fornecendo informações relacionadas à distribuição espacial dos átomos de Pt e MT nas nanoligas.

O cálculo de σ utiliza uma medida de todas as interações (ligações) existentes na nanoliga, sendo calculada pela equação,

$$\sigma = \frac{N^{Pt-Pt} + N^{MT-MT} - N^{Pt-MT}}{N^{Pt-Pt} + N^{MT-MT} + N^{Pt-MT}}, \quad (74)$$

onde temos N^{Pt-Pt} representa o número de ligações Pt-Pt, N^{Pt-MT} o número de ligações Pt-MT, e N^{MT-MT} o número de ligações MT-MT. Assim, para sistemas misturados de forma desorganizada σ tende a zero, enquanto para sistemas segregados possui valores positivos, valores negativos ocorrem para óxido e sais nos quais a interação entre a mesma espécie, i.e.. MT-MT, Pt-Pt é desfavorecida ou nula.

Utilizando a equação (74) foi possível calcular e construir o gráfico dos valores de σ por composição de Pt (Fig. 15), onde temos em destaque (linhas coloridas) os valores referentes as melhores estruturas. Pela análise de Fig. 15, temos que σ depende principalmente da composição, sendo mínima para $n=28$, com $\sigma=0$ e positivo para as demais estruturas, o que indica uma interação semelhante entre os TMs e a Pt.

Aa estruturas caroço-casca apresentam valores de σ similares cerca de 0,4 para Fe, Co, Ni e Cu nas composições $Pt_{42}MT_{13}$ e $Pt_{49}MT_6$, que são casca-caroço, apesar disso o valor de 0,4 também é obtido para $Pt_{13}TM_{42}$, isso ocorre pois os átomos de Pt estão todos na superfície das partículas, mas a quantidade é insuficiente para formar uma camada superficial. De forma análoga a única estrutura caroço-casca do sistema contendo Zn é a composição $Pt_{49}MT_6$, apresenta σ similar aos dos demais sistemas caroço-casca.

Para quantificar distribuição espacial dos átomos de Pt e MT na superfície e no interior da partícula, aplicamos a função de distribuição radial, $g(r)$, em relação ao centro de gravidade de cada partícula. Na Fig. 16 temos $g(r)$ para PtFe e PtZn, estes por sua vez foram escolhidos por representarem os duas tendências estruturais observados, i.e., estruturas de alta simetria (ICO) para Fe, Co, Ni e Cu, e estruturas de baixa simetria (RCORE) para Zn e Pt.

Figura 15 – Gráficos de ordem de ligação, σ , por composição de Pt para nanoligas Pt_nFe_{55-n} , Pt_nCo_{55-n} , Pt_nNi_{55-n} , Pt_nCu_{55-n} e Pt_nZn_{55-n} , representados por triângulos, quadrados, esferas, triângulos invertidos e losangos, respectivamente, sendo que as linhas conectam as estruturas de maior estabilidade.

Figura 16 – Gráficos de distribuição radial, $g(r)$, em relação ao centro de gravidade por composição de Pt para nanoligas $\text{Pt}_n\text{Fe}_{55-n}$, $\text{Pt}_n\text{Co}_{55-n}$, $\text{Pt}_n\text{Ni}_{55-n}$, $\text{Pt}_n\text{Cu}_{55-n}$ e $\text{Pt}_n\text{Zn}_{55-n}$, representados por triângulos, quadrados, esferas, triângulos invertidos e losangos, respectivamente, sendo que as linhas conectam as estruturas de maior estabilidade.

As estrutura ICO de PtFe apresentaram o mesmo centro de gravidade, um átomo no centro do nanocluster, seguido de uma primeira camada de 12 átomos a 2,5 Å do centro de gravidade e terminando com uma segunda camada de 42 átomos dos quais 12 estão a 5 Å os 30 restantes a aproximadamente 4,5 Å do centro de gravidade.

A $g(r)$ indica que para $n = 6$ e 13 , os átomos de Pt estão nas posições mais distantes ao centro de gravidade, ou seja, nos vértices da estrutura, com $n = 20$, começam a aparecer átomos de Pt nas arestas da estrutura, pois os vértices já estão todos preenchidos pela Pt. Porém para $n = 28$ e 35 , Pt continua na superfície, mas deixa de ocupar os vértices da estrutura, possivelmente buscando uma melhor distribuição (homogeneidade). A partir de $n = 42$ temos superfícies inteiramente compostas por Pt, e para $n = 49$ temos Pt e TM no caroço da estrutura.

Para as nanoligas PtZn, $n = 6-49$, podemos afirmar que as estruturas são pouco simétricas e não ocorre segregação, ambos Pt e MT estão igualmente distribuídos na superfície e no interior da partícula, pois as intensidade dos picos de $g(r)$ e sua distribuição indicam a existência de diversas posições distintas ocupadas pelos 55 átomos. Temos ainda que $Pt_{49}Zn_6$ apresenta a mesma estrutura encontrada para $Pt_{49}Co_6$, $Pt_{49}Ni_6$ e $Pt_{49}Cu_6$, ou seja, apresenta a estrutura RCORE contendo no seu interior 3 Pt e 6 MT.

4.2.4 Propriedades eletrônicas

Quanto a estrutura eletrônica, calculou-se a DOS para as nanoligas mais estável de cada sistema, logo temos a imagem de DOS para Pt_nFe_{55-n} , Pt_nCo_{55-n} , Pt_nNi_{55-n} , em Fig. 17, e Pt_nCu_{55-n} e Pt_nZn_{55-n} , em Fig. 18 com $n = 6, 13, 20, 28, 35, 42$ e 49 , construindo assim um mapa da DOS, em termos de composição de Pt. De maneira análoga ao que constatamos para *bulks* e nanoclusters (MT_{55} e Pt_{55}), o magnetismo, pode ser associado com a assimetria da banda-d, podendo ser medida qualitativamente pelo centro da banda-d (Fig. 19), onde a ocorrência de diferentes valores referentes a *spin-up* e *down* indicam a ocorrência do magnetismo. Além disso podemos concluir que a forma da DOS é ditada pelo componente em maior quantidade na nanoliga e pela estrutura. Assim como ocorre para os nanoclusters unitários (mono constituídos), as nanoligas apresenta a mais picos na Imagem DOS que os *bulks*.

Figura 17 - Gráficos de DOS nanoligas, composto por DOS total, banda-s, -p e -d, Nível de Fermi, e centro de gravidades da banda-d, como indicado na legenda para Pt_nFe_{55-n} , Pt_nCo_{55-n} , e Pt_nNi_{55-n} .

Figura 18 - Gráficos de DOS das nanoligas, composto por DOS total, banda-s, -p e -d, Nível de Fermi, e centro de gravidades da banda-d, como indicado na legenda para Pt_nCu_{55-n} e Pt_nZn_{55-n} .

Assim, como em Fig. 4 e 5 a DOS das nanoligas Fig. 17 e 18 estão composta da seguinte maneira: DOS total (em preto), junto de suas componentes, as bandas-s (em vermelho), -p (em verde) e -d (em azul), além disso, apresentamos também o centro de gravidade da banda-d (em roxo) e o nível de Fermi (linha tracejada).

Analisando a DOS total próximo ao nível de Fermi, constatamos uma elevação da densidade de estados no nível de Fermi com o aumento da quantidade de Pt. Além da DOS total, o centro da banda-d se formou próximo ao nível de Fermi, aproximadamente -2 eV para PtFe, PtCo, PtNi, PtCu o que segundo Norskov caracteriza uma boa adsorbancia e consequentemente uma maior probabilidade destes materiais trocarem elétrons com as moléculas adsorvidas.

As nanoligas de PtZn mostram claramente como a DOS da nanoliga é uma mistura da DOS dos nanoclusters puro ($n = 0$ e 55) independentemente da estrutura, visto que as estruturas das nanoligas de PtZn foram distintas para cada composição.

Podemos obter mais informações a partir da Fig. 19 dos centros de gravidade da banda-d, em relação ao magnetismo e adsorbancia, uma vez que, separamos o centro de gravidade da banda-d em superfície e caroço, além de *spin-up* e *spin-down*.

Figura 19 - Centro de gravidade da banda-d, C_g^d (eV), para as nanoligas Pt_nMT_{55-n} (MT = Fe, Co, Ni, Cu e Zn, $n=0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$ e 55).

Para melhor entender a correlação do magnetismo com a composição e a estrutura vejamos os momentos magnéticos atômicos para os sistema Pt_nMT_{55-n} , apresentados na forma de gráfico na Fig. 19, nos quais a linha corresponde ao momento magnético nas estruturas mais estáveis ilustradas anteriormente na Fig. 9. Assim como esperado o momento magnético resultante por átomo para as diferentes composições decai que com o aumento da composição de Pt, uma vez que Pt não apresenta magnetismo intrínseco, e o magnetismo calculado provem do Fe, Co e Ni, o seu valor acaba sendo reduzido devido a forma de representa-lo (por átomo). Para os demais Cu e Zn o pequeno magnetismo da ordem de $0,1 \mu_B$ que podemos calcular deve-se a possíveis deformações na estrutura não sendo significativos.

Nos sistemas Pt_nFe_{55-n} e Pt_nCo_{55-n} o magnetismo é intenso, e reduz quase linearmente conforme a concentração de platina aumenta. Já para o sistema Pt_nNi_{55-n} notamos que o decréscimo do magnetismo não é linear mantendo-se igual para composições distintas, isto ocorreu devido ao fato da estrutura também influenciar no magnetismo, e com isso temos provas concretas de que embora o magnetismo seja intrínseco dos átomos a estruturas também podem ser utilizadas para favorecer ou não o magnetismo.

Em, Pt_nCu_{55-n} , o magnetismo é praticamente nulo, como observamos na Fig. 19, mas para a estrutura do tipo caroço-casca $Pt_{42}Cu_{13}$ ocorre um magnetismo próximo há $-0,2 \mu_B$ por átomo, este magnetismo é um dos casos especiais no qual o magnetismo origina-se de uma formação estrutural específica e não do apenas dos átomos constituintes.

Portanto, o magnetismo mostrou-se ser altamente dependente do caráter 3d do átomo, uma vez que, apenas os sistemas com Fe, Co e Ni apresentaram um grandes valores de magnetismo, além disso, o magnetismo reduz com a redução da quantidade dos MTs magnéticos. Para Zn_{55-n} podemos notar pela Fig. 19, que o momento magnético total é nulo independente da composição, isso ocorre devido ao fato do Zn apresentar valência $4s^2 3d^{10}$, i.e., o átomo não possui elétrons desemparelhados e conseqüentemente não apresenta grandes momentos magnéticos.

Figura 20 - Momento magnético total por átomo para as nanoligas Pt_nMT_{55-n} (MT = Fe, Co, Ni, Cu e Zn, $n = 6, 13, 20, 28, 35, 42$ e 49).

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, investigamos e analisamos por meio de cálculos de DFT-PBE, propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais de diversas nanoligas a base de Pt (Pt_nMT_{55-n} , $n = 6, 13, 20, 28, 35, 42$, e 49 , $MT = Fe, Co, Ni, Cu$, e Zn), devido a possibilidades de manipular suas propriedades por intermédio de sua estrutura e composição. Com esta finalidade, foram geradas, selecionadas e otimizadas, centenas de estruturas como descrito nas seções 4.1.1 e 4.2.1.

Para os nanoclusters Pt_{55} e MT_{55} , a estrutura ICO apresentou-se como a configuração mais estável para Fe, Co, Ni e Cu, enquanto para os sistemas Zn e Pt obtivemos a estrutura de baixo-simetria (RCORE), com energias de -5.75 e -5.58 eV em relação a configuração ICO. Por meio da energia excedente mapeamos a estabilidade energética para os sistemas, i.e., encontramos composições energeticamente favoráveis para todas as composições Pt_nMT_{55-n} , sendo $Pt_{35}Fe_{20}$, $Pt_{42}Co_{13}$, $Pt_{28}Ni_{27}$, $Pt_{20}Cu_{35}$ e $Pt_{20}Zn_{35}$, as melhores composições das respectivas nanoligas. A estrutura do caroço-casca ICO foi a melhor estrutura para $Pt_{42}Co_{13}$, os outros sistemas estudados, apresentaram tanto átomos Pt como de MT expostos diretamente à região de vácuo, o que significa que ambos os tipos de átomo podem participar em reações químicas.

A combinação de Pt com átomos pequenos MT (Fe, Co, Ni e Cu 10.6, 11.3, 11.3, e 8.5% menores que a Pt) favorece a configuração de ICO, i.e., se substituirmos os átomos internos da configuração Pt_{55} ICO por átomos de tamanho menor, as ligações internos contraem e a tensão é reduzida e a estrutura ICO é estabilizada com Pt segregada na superfície. Nos casos de Pt_nFe_{55-n} e Pt_nCo_{55-n} , apenas 6 átomos de Fe ou Co na região do caroço foram suficientes para estabilizar a configuração ICO, estabelecendo um padrão estrutural P1, enquanto que para Pt_nNi_{55-n} e Pt_nCu_{55-n} , foram necessários 13 átomos Ni ou Cu na região do núcleo, estabelecendo outro padrão estrutural P2. Enquanto para Pt_nZn_{55-n} , temos que o Zn é ligeiramente menor que a Pt 2,1%, consequentemente, a estrutura ICO não é estabilizada pela redução do tamanho dos átomos no núcleo e uma estrutura RCORE acaba se formando para todas as composições, formando o padrão estrutural P3.

Os gráficos de $g(r)$ (Fig. 16), junto as ilustrações das estruturas (Fig. 9), fortalecem o

argumento de que os átomos maiores, neste caso a Pt, preferencialmente posicionam-se na superfície, e estabilizando estruturas compactas como a ICO, mesmo esta não sendo sua própria estrutura. As propriedades dos *bulks* diferiram das obtidas para nanoclusters, como esperado, uma vez que, propriedades tais como magnetismos variam com a forma e o tamanho da estrutura, afetam as propriedades intrínsecas dos átomos.

A razão entre os raios atômicos apresentou-se como o principal parâmetro na determinação da estrutura, pois se comprovou que a Pt, por possuir o maior raio atômico dentre os MTs estudados, sofre forte tendência de alocar-se na superfície das partículas, com exceção do sistema Pt_nZn_{55-n} . O magnetismo mostrou-se ser altamente dependente do caráter 3d do átomo, uma vez que, apenas os sistemas com Fe, Co e Ni apresentaram um grandes valores de magnetismo, além disso, o magnetismo reduz com a redução da quantidade dos MTs magnéticos.

Quanto à reatividade química, concluímos pela análise da DOS e do centro de gravidade da banda-d, que as nanoligas de PtFe, PtCo e PtNi devem apresentar reatividade química semelhante a das partícula puras, por outro lado as de PtCu e PtZn devem ter uma reatividade melhorada principalmente para as de maior concentração de Pt.

Com o conhecimento adquirido sobre as nanoligas de Pt, esperamos auxiliar futuros estudos envolvendo outros MTs ou mesmo o estudo de nanoligas ternárias, pois as mesmas também podem ser utilizadas no desenvolvimento de partículas catalíticas.

REFERÊNCIAS

AHMED, S.; KRUMPELT, M. Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 26, p. 291–301, 2001.

ASHCROFT, N. W.; MERMIN, D. N. **Solid State Physics**. College ed ed. [s.l.] Harcourt, Inc., 1976. p. 848

ATKINS, P.; FRIEDMAN, R. **Molecular Quantum Mechanics**. 4th. ed. New York: Oxford University Press Inc., 2005. p. 588

BALETTI, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Reviews of Modern Physics**, v. 77, n. 1, p. 371–423, maio 2005.

BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, n. 2-4, p. 47–154, 2005.

BECKE, A. D. A comment on “Numerical Hartree-Fock-Slater calculations on diatomic molecules.” **The Journal of Chemical Physics**, v. 78, n. 7, p. 4787–88, 1983.

BILLAS, I. M.; CHÂTELAIN, A.; DE HEER, W. A. Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters. **Science (New York, N.Y.)**, v. 265, n. 5179, p. 1682–4, 16 set. 1994.

BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, dez. 1994.

BRENTNER, L. B.; PECCIA, J.; ZIMMERMAN, J. B. Challenges in developing biohydrogen as a sustainable energy source: implications for a research agenda. **Environmental science & technology**, v. 44, n. 7, p. 2243–54, 1 abr. 2010.

CAI, W. et al. Hydrogen production by oxidative steam reforming of ethanol over an Ir/CeO₂ catalyst. **Catalysis Communications**, v. 8, n. 11, p. 1588–1594, nov. 2007.

CAVALLARO, S.; MONDELLO, N.; FRENI, S. Hydrogen produced from ethanol for internal reforming molten carbonate fuel cell. **Journal of Power Sources**, v. 102, n. 1-2, p. 198–204, dez. 2001.

CEPERLEY, D. M. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566–569, ago. 1980.

CHEMICAL, N. et al. Long-range segregation phenomena in shape-selected bimetallic nanoparticles: chemical state effects. **ACS nano**, v. 7, n. 10, p. 9195–204, 22 out. 2013.

- CHOU, S.-W. et al. In vitro and in vivo studies of FePt nanoparticles for dual modal CT/MRI molecular imaging. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 38, p. 13270–8, 29 set. 2010.
- DA SILVA, J. L. F. **The Nature and Behavior of Rare-Gas Atoms on Metal Surfaces**. [s.l.] Technical University Berlin, 2002.
- DA SILVA, J. L. F. et al. Reconstruction of core and surface nanoparticles: The example of Pt_{55} and Au_{55}. **Physical Review B**, v. 82, n. 20, p. 205424, nov. 2010.
- DELUGA, G. A. et al. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming. **Science (New York, N.Y.)**, v. 303, n. 5660, p. 993–7, 13 fev. 2004.
- DI PAOLA, C.; BALETTO, F. Oxygen adsorption on small PtNi nanoalloys. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 13, n. 17, p. 7701–7, 7 maio 2011.
- DICKS, A. L. Hydrogen generation from natural gas for the fuel cell systems of tomorrow. **Journal of Power Sources**, v. 61, n. 1-2, p. 113–124, jul. 1996.
- DRESSELHAUS, M. S.; THOMAS, I. L. Alternative energy technologies. **Nature**, v. 414, n. 6861, p. 332–7, 15 nov. 2001.
- FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. **Chemical reviews**, v. 108, n. 3, p. 845–910, mar. 2008.
- FRUSTERI, F. et al. Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO₂/CeO₂ Ni supported catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, n. 15, p. 2193–2199, dez. 2006.
- GAN, L. et al. Core-shell compositional fine structures of dealloyed Pt(x)Ni(1-x) nanoparticles and their impact on oxygen reduction catalysis. **Nano letters**, v. 12, n. 10, p. 5423–30, 10 out. 2012.
- GEWIRTH, A. A.; THORUM, M. S. Electroreduction of dioxygen for fuel-cell applications: materials and challenges. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 8, p. 3557–66, 19 abr. 2010.
- GODÍNEZ-SALOMÓN, F.; HALLEN-LÓPEZ, M.; SOLORZA-FERIA, O. Enhanced electroactivity for the oxygen reduction on Ni@Pt core-shell nanocatalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, n. 19, p. 14902–14910, out. 2012.
- GONZALEZ, E. R. ELETROCATÁLISE E POLUIÇÃO AMBIENTAL. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 262–266, 2000.
- GRUNER, M. et al. Multiply Twinned Morphologies of FePt and CoPt Nanoparticles. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 8, p. 087203, fev. 2008.
- HAILE, S. M. Maintaining hope for sustainable energy. **Energy Quarterly**, v. 39, n. March, p. 2014, 2014.

HAMMER, B.; NORSKOV, J. K. **Advances in Catalysis**. San Diego: Academic Press Inc., 2000.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. 864–71, 1964.

HOPPE, R. The Coordination Number– an “Inorganic Chameleon.” **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 9, n. 1, p. 25–34, jan. 1970.

HOPPE, R. Effective coordination numbers (ECon) and mean Active fictive ionic radii (MEFIR) [1,2] *. **Zeitschrift für Kristallographie**, v. 150, n. 1-4, p. 23–52, jan. 1979.

HORNYAK, G. L. et al. TEM, STM and AFM as tools to study clusters and colloids. **Micron**, v. 29, n. 2-3, p. 183–190, abr. 1998.

IDRISS, H. Ethanol Reactions over the Surfaces of Noble Metal/Cerium Oxide Catalysts. **Platinum Metals Review**, v. 48, n. 3, p. 105–115, 1 jul. 2004.

IMAOKA, T. et al. Magic number Pt13 and misshapen Pt12 clusters: which one is the better catalyst? **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 35, p. 13089–95, 4 set. 2013.

IOANNIDES, T.; NEOPHYTIDES, S. Efficiency of a solid polymer fuel cell operating on ethanol. **Journal of Power Sources**, v. 91, n. 2, p. 150–156, dez. 2000.

IWUCHUKWU, I. J. et al. Self-organized photosynthetic nanoparticle for cell-free hydrogen production. **Nature nanotechnology**, v. 5, n. 1, p. 73–9, jan. 2010.

JELLINEK, J. Nanoalloys: tuning properties and characteristics through size and composition. **Faraday Discussions**, v. 138, p. 11, 2008.

JOHNSTON, R. L. Evolving better nanoparticles: Genetic algorithms for optimising cluster geometries. **Dalton Transactions**, n. 22, p. 4193, 2003.

JOSÉ GOLDEMBERG; JOHANSSON, T. B. **World Energy Assessment overview 2004**. New York: [s.n.]. Disponível em: <www.undp.org/energy>.

KALYANASUNDARAM, K.; GRÄTZEL, M. Themed issue: nanomaterials for energy conversion and storage. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 46, p. 24190, 2012.

KANG, Y. et al. Synthesis, shape control, and methanol electro-oxidation properties of Pt-Zn alloy and Pt3Zn intermetallic nanocrystals. **ACS nano**, v. 6, n. 6, p. 5642–7, 26 jun. 2012.

KAŠPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catalysis Today**, v. 77, n. 4, p. 419–449, jan. 2003.

KIM, J.; LEE, Y.; SUN, S. Structurally ordered FePt nanoparticles and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 14, p. 4996–7, 14 abr. 2010.

- KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 8th ed. ed. New York: John Wiley & Sons, 2005. p. 703
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, nov. 1965.
- KOMANICKY, V. et al. Shape-dependent activity of platinum array catalyst. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 16, p. 5732–3, 29 abr. 2009.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Computational Materials Science**, v. 6, n. 1, p. 15–50, jul. 1996.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. **Physical Review B**, v. 48, n. 17, p. 13115–13118, nov. 1993.
- KUGAI, J. et al. Effects of nanocrystalline CeO₂ supports on the properties and performance of Ni–Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 238, n. 2, p. 430–440, 10 mar. 2006.
- LANG, S. M. et al. Cage structure formation of singly doped aluminum cluster cations Al(n)TM⁺ (TM = Ti, V, Cr). **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 22, n. 9, p. 1508–14, set. 2011.
- LEPPERT, L. et al. Interplay of Electronic Structure and Atomic Mobility in Nanoalloys of Au and Pt. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 33, p. 17268–17273, 22 ago. 2013.
- LEWIS, N. S. Powering the Planet. **Engineering & Science**, v. 32, n. 2, p. 12–23, 2007.
- LEWIS, N. S.; NOCERA, D. G. Powering the planet: chemical challenges in solar energy utilization. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 103, n. 43, p. 15729–35, 24 out. 2006.
- LI, Y. H. et al. Unidirectional suppression of hydrogen oxidation on oxidized platinum clusters. **Nature communications**, v. 4, p. 2500, jan. 2013.
- LIPSCY, P. Y.; KUSHIDA, K. E.; INCERTI, T. The Fukushima disaster and Japan's nuclear plant vulnerability in comparative perspective. **Environmental science & technology**, v. 47, n. 12, p. 6082–8, 18 jun. 2013.
- LIU, H. B.; PAL, U.; ASCENCIO, J. A. Thermodynamic Stability and Melting Mechanism of Bimetallic Au–Pt Nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 49, p. 19173–19177, 11 dez. 2008.
- MACKAY, A. L. A dense non-crystallographic packing of equal spheres. **Acta Crystallographica**, v. 15, n. 9, p. 916–918, 1 set. 1962.

MAKOV, G.; PAYNE, M. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. **Physical Review B**, v. 51, n. 7, p. 4014–4022, fev. 1995.

MATTOS, L.; NORONHA, F. Hydrogen production for fuel cell applications by ethanol partial oxidation on Pt/CeO₂ catalysts: the effect of the reaction conditions and reaction mechanism. **Journal of Catalysis**, v. 233, n. 2, p. 453–463, 25 jul. 2005a.

MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. The influence of the nature of the metal on the performance of cerium oxide supported catalysts in the partial oxidation of ethanol. **Journal of Power Sources**, v. 152, p. 50–59, dez. 2005b.

MICHAELIAN, K.; BELTRÁN, M.; GARZÓN, I. Disordered global-minima structures for Zn and Cd nanoclusters. **Physical Review B**, v. 65, n. 4, p. 041403, jan. 2002.

MIURA, A. et al. Synthesis of Intermetallic PtZn Nanoparticles by Reaction of Pt Nanoparticles with Zn Vapor and Their Application as Fuel Cell Catalysts. **Chemistry of Materials**, v. 21, n. 13, p. 2661–2667, 14 jul. 2009.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 6, p. 1272–1276, 29 out. 2011.

PARK, S.; VOHS, J.; GORTE, R. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. **Nature**, v. 404, p. 265–7, 16 mar. 2000.

PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Reviews of Modern Physics**, v. 64, n. 4, p. 1045–1097, out. 1992.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, out. 1996.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, jun. 1992.

PETTIFOR, D. G.; FOR, D. G. P. **Bonding and Structure of Molecules and Solids**. New York: Oxford University Press Inc., 1995.

PICKETT, W. E. Pseudopotential methods in condensed matter applications. **Computer Physics Reports**, v. 9, n. 3, p. 115–197, abr. 1989.

PIOTROWSKI, M. J. **Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Partículas de 13 e 55 Átomos de Metais de Transição**. [s.l.] Universidade Federal de Santa Maria, 2012.

PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; DA SILVA, J. L. F. Density functional theory investigation of 3d, 4d, and 5d 13-atom metal clusters. **Physical Review B**, v. 81, n. 15, p. 155446, abr. 2010.

- PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; DA SILVA, J. L. F. Platinum-Based Nanoalloys Pt n TM 55– n (TM = Co, Rh, Au): A Density Functional Theory Investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 34, p. 18432–18439, 30 ago. 2012.
- PRATER, K. B. Solid polymer fuel cells for transport and stationary applications. **Jornal of Power Sources**, v. 61, p. 105–109, 1996.
- RICCOMINI, C.; GOMES, L.; ANNA, S. Pré-Sal: Geologia e Exploração. **Revista USP**, n. 95, p. 33–42, 2012.
- RONDINA, G. G.; DA SILVA, J. L. F. Revised basin-hopping Monte Carlo algorithm for structure optimization of clusters and nanoparticles. **Journal of chemical information and modeling**, v. 53, n. 9, p. 2282–98, 23 set. 2013.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 3, n. 3, p. 283–288, 2001.
- SALGE, J.; DELUGA, G.; SCHMIDT, L. Catalytic partial oxidation of ethanol over noble metal catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 235, n. 1, p. 69–78, 1 out. 2005.
- SANCHEZ-SANCHEZ, M.; NAVARRO, R.; FIERRO, J. Ethanol steam reforming over Ni/MxOy–Al₂O₃ (M = Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 32, n. 10-11, p. 1462–1471, jul. 2007.
- SATO, K. Magnetic nanoparticles: When atoms move around. **Nature materials**, v. 8, n. 12, p. 924–5, dez. 2009.
- SCHRODINGER, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. **The Physical Review**, v. 28, n. 6, p. 1049–1070, 1926.
- SEBETCI, A. Density functional study of small cobalt–platinum nanoalloy clusters. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, n. 4, p. 588–594, fev. 2012.
- SHAFIEE, S.; TOPAL, E. When will fossil fuel reserves be diminished? **Energy Policy**, v. 37, n. 1, p. 181–189, jan. 2009.
- SHENG, P. H₂ Production from Ethanol over Rh–Pt/CeO₂ Catalysts: The Role of Rh for the Efficient Dissociation of the Carbon–Carbon Bond. **Journal of Catalysis**, v. 208, n. 2, p. 393–403, 10 jun. 2002.
- SHENG, P. Y.; IDRIS, H. Ethanol reactions over Au–Rh/CeO₂ catalysts. Total decomposition and H₂ formation. **Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films**, v. 22, n. 4, p. 1652, 2004.
- SLATER, J. Wave Functions in a Periodic Potential. **Physical Review**, v. 51, n. 10, p. 846–851, maio 1937.
- STATES, U. **AEO2014 Early Release Overview**. [s.l.: s.n.].

SUN, Y. et al. Collapse in crystalline structure and decline in catalytic activity of Pt nanoparticles on reducing particle size to 1 nm. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, n. 50, p. 15465–7, 19 dez. 2007.

TAN, T. L. et al. A comprehensive search for stable Pt-Pd nanoalloy configurations and their use as tunable catalysts. **Nano letters**, v. 12, n. 9, p. 4875–80, 12 set. 2012.

TIAN, N. et al. Synthesis of tetrahedral platinum nanocrystals with high-index facets and high electro-oxidation activity. **Science (New York, N.Y.)**, v. 316, n. 5825, p. 732–5, 4 maio 2007.

TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n. 11, p. 1179–1201, 1998.

TRAVITSKY, N. et al. Pt-, PtNi- and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 161, n. 2, p. 782–789, out. 2006.

VAIDYA, P. D.; RODRIGUES, A. E. Insight into steam reforming of ethanol to produce hydrogen for fuel cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 117, n. 1, p. 39–49, mar. 2006.

VON HIPPEL, F. N. The radiological and psychological consequences of the Fukushima Daiichi accident. **Bulletin of the Atomic Scientists**, v. 67, n. 5, p. 27–36, 19 set. 2011.

WANG, L.-L.; JOHNSON, D. D. Predicted trends of core-shell preferences for 132 late transition-metal binary-alloy nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 39, p. 14023–9, 7 out. 2009.

WILLIAM R. FREUDENBURG; GRAMLING, R. **Blowout in the Gulf: the BP oil spill disaster and the future of energy in America**. Cambridge: The MIT Press, 2011. p. 254

YAMAMOTO, T. A. et al. Bimetallic nanoparticles of PtM (M=Au, Cu, Ni) supported on iron oxide: Radiolytic synthesis and CO oxidation catalysis. **Applied Catalysis A: General**, v. 387, n. 1-2, p. 195–202, 20 out. 2010.

YEE, A. A Study of the Reactions of Ethanol on CeO₂ and Pd/CeO₂ by Steady State Reactions, Temperature Programmed Desorption, and In Situ FT-IR. **Journal of Catalysis**, v. 186, n. 2, p. 279–295, 10 set. 1999.

YORKE, S. **The Industrial Revolution Explained: Steam, Sparks & Massive Wheels**. 3rd. ed. Newbury: Countryside Books, 2012. p. 128

ZHANG, B. et al. Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts. **Catalysis Communications**, v. 7, n. 6, p. 367–372, jun. 2006.

ZHANG, J. et al. Platinum monolayer on nonnoble metal-noble metal core-shell nanoparticle electrocatalysts for O₂ reduction. **The journal of physical chemistry. B**, v. 109, n. 48, p. 22701–4, 8 dez. 2005.

ZHANG, M.; FOURNIER, R. Structure of 55-atom bimetallic clusters. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 762, n. 1-3, p. 49–56, abr. 2006.

APÊNDICE A - Propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais para as nanoligas calculadas

O objetivo deste apêndice é apresentar de forma clara e rápida, as propriedades energéticas, eletrônicas e estruturais, obtidas para as diferentes estruturas de nanoliga estudadas neste projeto de mestrado empregando DFT-PBE. Deste modo, construímos um conjunto de 35 tabelas, sendo 7 para cada MT, e 1 para cada composição (i.e. Pt_nMT_{55-n} , $n = 6, 13, 20, 28, 35, 42, \text{ e } 49$, $MT = Fe, Co, Ni, Cu \text{ e } Zn$), apresentando as estruturas em ordem crescente de estabilidade.

Todas as tabelas são compostas por um ID (identidade) gerado a partir de seu MT, sua quantidade, e um número atribuído para a estrutura (e.g. Fe49-1, onde $MT = Fe$,). Além do ID, temos o ΔE (diferença de energia em relação a estrutura mais estável), E_{exc} (energia de excesso), m_T (momento magnético total por átomo), ECN (número de coordenação efetiva), d_{av} (comprimento de ligação), NI (número de interações), e σ (ordem de ligação).

Tabela 4 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt_6Fe_{49} .

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Fe49-1	0,1838	0,0693	2,63	7,48	2,51	233	0,4592
Fe49-2	0,1657	0,0512	2,61	7,60	2,52	236	0,4831
Fe49-3	0,1634	0,0489	2,63	7,26	2,51	236	0,5085
Fe49-4	0,1634	0,0489	2,62	7,54	2,51	236	0,4661
Fe49-5	0,1575	0,0430	2,52	7,56	2,53	238	0,4622
Fe49-6	0,1154	0,0009	2,65	7,51	2,52	240	0,5250
Fe49-7	0,1035	-0,0110	2,61	7,57	2,51	237	0,6118
Fe49-8	0,1017	-0,0128	2,58	7,69	2,51	243	0,5967
Fe49-9	0,0690	-0,0455	2,60	7,48	2,50	234	0,6923
Fe49-10	0,0670	-0,0475	2,59	7,53	2,50	236	0,6864
Fe49-11	0,0664	-0,0481	2,61	7,61	2,51	237	0,6034
Fe49-12	0,0614	-0,0531	2,57	7,60	2,50	241	0,6432
Fe49-13	0,0543	-0,0602	2,52	8,05	2,52	242	0,7851
Fe49-14	0,0542	-0,0603	2,51	8,01	2,52	245	0,7714
Fe49-15	0,0487	-0,0658	2,62	7,66	2,50	234	0,7179
Fe49-16	0,0463	-0,0682	2,58	7,70	2,50	239	0,6904
Fe49-17	0,0397	-0,0748	2,58	7,67	2,50	241	0,7095
Fe49-18	0,0210	-0,0935	2,55	7,55	2,50	246	0,7398
Fe49-19	0,0000	-0,1145	2,51	8,11	2,52	246	0,7073

Tabela 5 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{13}\text{Fe}_{42}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Fe42-1	0,3496	0,1161	2,44	8,03	2,63	234	0,3846
Fe42-2	0,3495	0,1161	2,44	8,04	2,63	234	0,3846
Fe42-3	0,2671	0,0336	2,41	7,18	2,54	229	0,1878
Fe42-4	0,2340	0,0005	2,35	7,27	2,54	237	0,1983
Fe42-5	0,1191	-0,1143	2,31	7,47	2,53	233	0,2876
Fe42-6	0,1147	-0,1188	2,30	7,53	2,53	236	0,3898
Fe42-7	0,1106	-0,1228	2,31	7,47	2,53	234	0,4103
Fe42-8	0,1061	-0,1274	2,35	7,59	2,53	237	0,2911
Fe42-9	0,1057	-0,1278	2,36	7,44	2,53	234	0,2821
Fe42-10	0,1001	-0,1334	2,33	7,58	2,53	238	0,3445
Fe42-11	0,0991	-0,1344	2,33	7,45	2,53	235	0,4723
Fe42-12	0,0981	-0,1354	2,31	7,53	2,53	236	0,3814
Fe42-13	0,0968	-0,1366	2,35	7,55	2,53	235	0,3532
Fe42-14	0,0959	-0,1376	2,33	7,74	2,54	236	0,3390
Fe42-15	0,0906	-0,1429	2,35	7,64	2,54	236	0,3475
Fe42-16	0,0870	-0,1465	2,31	7,43	2,52	236	0,4915
Fe42-17	0,0862	-0,1472	2,31	7,58	2,53	240	0,3583
Fe42-18	0,0862	-0,1473	2,34	7,55	2,53	240	0,4083
Fe42-19	0,0859	-0,1476	2,33	7,60	2,53	240	0,3750
Fe42-20	0,0836	-0,1499	2,33	7,52	2,53	235	0,4809
Fe42-21	0,0795	-0,1540	2,34	7,63	2,53	238	0,3529
Fe42-22	0,0794	-0,1540	2,33	7,47	2,53	237	0,4177
Fe42-23	0,0792	-0,1543	2,22	7,81	2,54	239	0,3724
Fe42-24	0,0764	-0,1571	2,36	7,61	2,53	235	0,4213
Fe42-25	0,0702	-0,1632	2,33	7,59	2,52	233	0,4764
Fe42-26	0,0001	-0,2334	2,25	8,17	2,55	245	0,3796
Fe42-27	0,0000	-0,2335	2,25	8,16	2,55	244	0,3770

Tabela 6 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{20}\text{Fe}_{35}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Fe35-1	0,2636	-0,0404	2,13	7,34	2,58	231	0,0736
Fe35-2	0,2595	-0,0444	2,11	7,27	2,57	235	0,0298
Fe35-3	0,2493	-0,0547	2,11	7,17	2,56	227	0,0396
Fe35-4	0,2407	-0,0632	2,10	7,31	2,57	227	0,0220
Fe35-5	0,2310	-0,0729	2,07	7,15	2,56	224	0,0179
Fe35-6	0,2293	-0,0746	2,10	7,22	2,56	230	0,1043
Fe35-7	0,2164	-0,0876	2,10	7,12	2,56	229	0,0218
Fe35-8	0,2164	-0,0876	2,10	7,12	2,56	229	0,0218
Fe35-9	0,2102	-0,0937	2,11	7,21	2,56	225	0,0044
Fe35-10	0,1183	-0,1856	2,04	7,52	2,56	236	0,2288
Fe35-11	0,1167	-0,1872	2,04	7,47	2,56	232	0,2500
Fe35-12	0,1146	-0,1893	2,03	7,55	2,56	235	0,2085
Fe35-13	0,1115	-0,1924	2,03	7,57	2,56	234	0,2564
Fe35-14	0,1092	-0,1947	2,04	7,62	2,56	238	0,2353
Fe35-15	0,0969	-0,2071	2,03	7,69	2,56	238	0,1176
Fe35-16	0,0968	-0,2071	2,00	8,21	2,58	239	0,4812

(continua)

(conclusão)

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Fe35-17	0,0916	-0,2123	2,04	7,67	2,56	238	0,1681
Fe35-18	0,0735	-0,2305	1,99	7,73	2,55	216	0,0185
Fe35-19	0,0734	-0,2305	1,99	7,73	2,55	216	0,0185
Fe35-20	0,0000	-0,3039	2,07	8,35	2,58	234	0,1111
Fe35-21	0,0000	-0,3039	2,07	8,35	2,58	234	0,1111

Tabela 7 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{28}\text{Fe}_{27}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Fe27-1	0,3592	0,0218	1,73	7,89	2,66	234	0,3846
Fe27-2	0,2909	-0,0466	1,60	7,66	2,62	240	0,5667
Fe27-3	0,2540	-0,0835	1,69	7,37	2,60	232	0,0948
Fe27-4	0,2497	-0,0878	1,69	7,09	2,59	225	0,0756
Fe27-5	0,2457	-0,0918	1,71	7,16	2,60	232	0,0862
Fe27-6	0,2334	-0,1041	1,70	7,23	2,59	238	0,1176
Fe27-7	0,2332	-0,1043	1,69	7,38	2,60	238	0,1513
Fe27-8	0,2266	-0,1109	1,74	7,32	2,60	232	0,0086
Fe27-9	0,2256	-0,1119	1,70	7,35	2,60	234	0,1111
Fe27-10	0,2250	-0,1125	1,67	7,30	2,60	231	0,1602
Fe27-11	0,2249	-0,1126	1,67	7,35	2,60	230	0,1478
Fe27-12	0,2200	-0,1175	1,66	7,51	2,60	236	0,1441
Fe27-13	0,2196	-0,1178	1,74	7,74	2,63	236	0,1356
Fe27-14	0,2171	-0,1203	1,64	7,50	2,60	239	0,1297
Fe27-15	0,2148	-0,1227	1,71	7,13	2,59	231	0,0303
Fe27-16	0,2120	-0,1255	1,71	7,43	2,60	230	0,0870
Fe27-17	0,2120	-0,1255	1,66	7,18	2,58	225	0,1289
Fe27-18	0,2051	-0,1323	1,73	7,49	2,61	237	0,0464
Fe27-19	0,1758	-0,1617	1,74	7,33	2,59	229	0,0306
Fe27-20	0,1748	-0,1627	1,75	7,22	2,59	224	0,0536
Fe27-21	0,1070	-0,2305	1,39	8,35	2,60	234	0,4017
Fe27-22	0,0866	-0,2509	1,64	8,31	2,61	237	0,4093
Fe27-23	0,0000	-0,3375	1,64	8,32	2,61	234	0,0256

Tabela 8 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{35}\text{Fe}_{20}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Fe20-1	0,3036	-0,0377	1,46	7,86	2,68	238	0,0924
Fe20-2	0,2994	-0,0419	1,42	7,54	2,66	218	0,0275
Fe20-3	0,2256	-0,1156	1,37	7,10	2,62	229	0,1354
Fe20-4	0,2019	-0,1393	1,37	6,99	2,61	221	0,1131
Fe20-5	0,1948	-0,1465	1,44	7,11	2,62	227	0,0044
Fe20-6	0,1757	-0,1656	1,27	7,23	2,61	222	0,1441
Fe20-7	0,1665	-0,1748	1,36	7,73	2,62	220	0,0091
Fe20-8	0,1304	-0,2109	1,29	7,45	2,62	230	0,1739
Fe20-9	0,1303	-0,2109	1,31	7,36	2,62	231	0,0649
Fe20-10	0,1266	-0,2147	1,31	7,50	2,62	236	0,1441
Fe20-11	0,1220	-0,2193	1,31	7,45	2,62	227	0,0925

(continua)

(conclusão)

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Fe20-12	0,1181	-0,2232	1,31	7,42	2,62	233	0,1588
Fe20-13	0,1162	-0,2251	1,28	7,56	2,62	229	0,1790
Fe20-14	0,1161	-0,2252	1,28	7,57	2,62	229	0,1790
Fe20-15	0,1015	-0,2398	1,34	7,63	2,62	233	0,1159
Fe20-16	0,0089	-0,3324	1,38	8,38	2,64	234	0,1624
Fe20-17	0,0047	-0,3366	1,37	8,33	2,64	234	0,1453
Fe20-18	0,0000	-0,3413	1,35	8,32	2,64	234	0,1453

Tabela 9 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{42}\text{Fe}_{13}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Fe13-1	0,2782	0,0039	0,93	8,08	2,70	236	0,3390
Fe13-2	0,2117	-0,0626	0,98	6,77	2,63	215	0,3395
Fe13-3	0,2000	-0,0742	1,05	6,97	2,64	225	0,2533
Fe13-4	0,1969	-0,0773	1,01	7,30	2,65	227	0,2952
Fe13-5	0,1871	-0,0871	0,98	6,89	2,64	224	0,2500
Fe13-6	0,1866	-0,0877	0,91	7,13	2,65	230	0,3217
Fe13-7	0,1837	-0,0906	0,96	7,00	2,64	232	0,3276
Fe13-8	0,1806	-0,0936	1,05	7,00	2,64	228	0,2368
Fe13-9	0,1803	-0,0940	0,93	7,11	2,64	231	0,2554
Fe13-10	0,1724	-0,1019	0,95	7,04	2,64	221	0,2217
Fe13-11	0,1705	-0,1038	1,01	6,88	2,64	219	0,2055
Fe13-12	0,1648	-0,1094	0,99	7,23	2,65	234	0,2564
Fe13-13	0,1565	-0,1177	0,98	7,19	2,64	224	0,2143
Fe13-14	0,1436	-0,1306	0,91	7,12	2,64	229	0,3275
Fe13-15	0,1380	-0,1363	0,93	7,23	2,64	226	0,3274
Fe13-16	0,1366	-0,1376	1,00	7,14	2,65	227	0,1366
Fe13-17	0,1295	-0,1447	0,90	7,02	2,63	219	0,2877
Fe13-18	0,1284	-0,1459	0,87	7,06	2,63	216	0,2778
Fe13-19	0,1268	-0,1474	0,91	7,24	2,64	222	0,2432
Fe13-20	0,1257	-0,1485	0,90	7,14	2,64	215	0,2837
Fe13-21	0,1255	-0,1488	0,98	6,95	2,63	217	0,1797
Fe13-22	0,1244	-0,1499	0,89	7,14	2,64	218	0,2844
Fe13-23	0,1232	-0,1511	0,91	7,10	2,63	218	0,2477
Fe13-24	0,1183	-0,1560	0,84	7,81	2,65	216	0,2222
Fe13-25	0,1183	-0,1560	0,84	7,81	2,65	216	0,2222
Fe13-26	0,1158	-0,1585	0,76	7,10	2,63	220	0,2818
Fe13-27	0,1154	-0,1589	0,99	7,04	2,63	219	0,1416
Fe13-28	0,1113	-0,1630	0,87	7,19	2,64	228	0,2281
Fe13-29	0,1098	-0,1644	0,87	7,15	2,64	222	0,2613
Fe13-30	0,1085	-0,1658	0,88	7,34	2,64	225	0,2533
Fe13-31	0,1021	-0,1722	0,83	7,15	2,64	226	0,3097
Fe13-32	0,1020	-0,1722	0,81	6,97	2,63	217	0,1797
Fe13-33	0,1002	-0,1741	0,90	7,35	2,64	226	0,3274
Fe13-34	0,0985	-0,1757	1,01	7,01	2,63	222	0,1081
Fe13-35	0,0971	-0,1772	0,83	7,22	2,64	228	0,2895
Fe13-36	0,0947	-0,1796	0,88	7,25	2,64	223	0,3004
Fe13-37	0,0946	-0,1797	0,93	7,44	2,65	229	0,2402

(continua)

(conclusão)

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Fe13-38	0,0932	-0,1811	0,86	7,28	2,64	227	0,2423
Fe13-39	0,0755	-0,1987	0,93	7,48	2,65	232	0,1983
Fe13-40	0,0528	-0,2214	0,88	7,75	2,64	224	0,3482
Fe13-41	0,0000	-0,2743	0,69	8,38	2,65	234	0,3846

Tabela 10 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{49}\text{Fe}_6$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Fe6-1	0,2219	0,0647	0,57	7,64	2,70	224	0,6786
Fe6-2	0,1906	0,0334	0,38	7,24	2,68	240	0,7917
Fe6-3	0,1899	0,0328	0,61	8,24	2,72	234	0,6923
Fe6-4	0,1093	0,0478	0,50	7,64	2,68	216	0,5000
Fe6-5	0,1061	0,0510	0,43	6,45	2,63	199	0,6482
Fe6-6	0,1001	0,0570	0,44	7,14	2,67	226	0,6460
Fe6-7	0,0912	0,0659	0,50	6,99	2,66	218	0,5505
Fe6-8	0,0777	0,0794	0,43	6,70	2,64	203	0,5468
Fe6-9	0,0242	0,1329	0,49	7,11	2,66	223	0,4798
Fe6-10	0,0227	0,1344	0,48	7,03	2,65	214	0,5047
Fe6-11	0,0000	0,1571	0,55	8,24	2,70	234	0,4872

Tabela 11 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_6\text{Co}_{49}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Co49-1	0,1676	0,0851	1,75	7,52	2,45	233	0,5021
Co49-2	0,1516	0,0691	1,65	7,60	2,44	240	0,5917
Co49-3	0,1169	0,0343	1,67	7,38	2,43	237	0,6203
Co49-4	0,1154	0,0328	1,73	7,47	2,43	229	0,6856
Co49-5	0,1017	0,0192	1,66	7,60	2,43	229	0,6594
Co49-6	0,0867	0,0042	1,69	7,73	2,43	232	0,6379
Co49-7	0,0820	-0,0005	1,65	7,69	2,43	238	0,6807
Co49-8	0,0800	-0,0025	1,75	7,78	2,43	216	0,7222
Co49-9	0,0376	-0,0450	1,72	8,31	2,46	234	0,7778
Co49-10	0,0000	-0,0826	1,70	8,36	2,46	234	0,6923

Tabela 12 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{13}\text{Co}_{42}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Co42-1	0,4267	0,2653	1,57	7,38	2,55	234	0,3846
Co42-2	0,1400	-0,0214	1,53	7,40	2,46	232	0,3276
Co42-3	0,1310	-0,0304	1,54	7,55	2,47	233	0,3391
Co42-4	0,1300	-0,0314	1,53	7,36	2,46	227	0,4626
Co42-5	0,1205	-0,0409	1,53	7,50	2,47	234	0,3504
Co42-6	0,1190	-0,0424	1,53	7,38	2,46	230	0,3826
Co42-7	0,1180	-0,0434	1,56	7,56	2,47	232	0,3276
Co42-8	0,0999	-0,0615	1,56	7,49	2,46	229	0,4760
Co42-9	0,0976	-0,0638	1,53	7,48	2,46	231	0,3420

(continua)

(conclusão)

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Co42-10	0,0889	-0,0725	1,56	7,74	2,47	235	0,3617
Co42-11	0,0000	-0,1614	1,60	8,36	2,49	234	0,3504

Tabela 13 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{20}\text{Co}_{35}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Co35-1	0,2712	0,0825	1,37	7,09	2,51	229	0,0131
Co35-2	0,2684	0,0798	1,38	6,91	2,50	227	0,0308
Co35-3	0,1395	-0,0492	1,34	7,17	2,50	228	0,2105
Co35-4	0,1250	-0,0636	1,36	7,31	2,50	231	0,2554
Co35-5	0,1162	-0,0725	1,37	7,36	2,49	234	0,1966
Co35-6	0,1146	-0,0741	1,36	7,43	2,50	238	0,2269
Co35-7	0,0948	-0,0939	1,35	7,62	2,51	237	0,1730
Co35-8	0,0766	-0,1120	1,45	7,71	2,50	216	0,0185
Co35-9	0,0548	-0,1338	1,36	8,29	2,53	234	0,4701
Co35-10	0,0000	-0,1887	1,44	8,30	2,53	234	0,1111

Tabela 14 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{28}\text{Co}_{27}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Co27-1	0,2216	0,0286	1,14	8,12	2,59	239	0,5565
Co27-2	0,2206	0,0275	1,14	7,21	2,56	235	0,1064
Co27-3	0,2201	0,0270	1,18	7,18	2,56	235	0,0128
Co27-4	0,2156	0,0225	1,12	7,45	2,56	237	0,1561
Co27-5	0,1988	0,0057	1,14	7,26	2,55	227	0,1630
Co27-6	0,1791	-0,0140	1,13	7,22	2,55	233	0,1845
Co27-7	0,0320	-0,1611	1,10	8,29	2,57	234	0,4017
Co27-8	0,0234	-0,1697	1,08	8,29	2,58	234	0,0256
Co27-9	0,0105	-0,1826	1,13	8,29	2,57	234	0,0256
Co27-10	0,0000	-0,1931	1,18	8,28	2,57	234	0,0085

Tabela 15 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{35}\text{Co}_{20}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Co20-1	0,3192	0,1233	1,06	8,02	2,67	234	0,1111
Co20-2	0,1306	-0,0653	0,88	7,17	2,58	221	0,1403
Co20-3	0,1182	-0,0777	0,87	7,10	2,58	226	0,1504
Co20-4	0,1146	-0,0812	0,84	7,09	2,58	224	0,0804
Co20-5	0,0964	-0,0995	0,84	7,18	2,58	227	0,1542
Co20-6	0,0938	-0,1021	0,88	7,28	2,58	230	0,1652
Co20-7	0,0895	-0,1064	0,89	7,39	2,58	232	0,1724
Co20-8	0,0112	-0,1846	0,84	8,29	2,60	234	0,3333
Co20-9	0,0045	-0,1914	0,94	8,32	2,61	234	0,1453
Co20-10	0,0000	-0,1959	0,92	8,31	2,61	234	0,1453

Tabela 16 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{42}\text{Co}_{13}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Co13-1	0,3107	0,1133	0,73	8,20	2,69	234	0,3504
Co13-2	0,2337	0,0363	0,67	7,11	2,63	224	0,3125
Co13-3	0,2281	0,0307	0,72	7,05	2,63	232	0,2586
Co13-4	0,2217	0,0242	0,63	7,16	2,63	226	0,3274
Co13-5	0,1554	-0,0421	0,61	6,77	2,61	213	0,2770
Co13-6	0,1451	-0,0523	0,66	7,07	2,61	215	0,3302
Co13-7	0,1400	-0,0574	0,66	7,11	2,61	220	0,2818
Co13-8	0,1093	-0,0882	0,59	7,06	2,61	225	0,2889
Co13-9	0,0914	-0,1061	0,61	7,06	2,61	227	0,3040
Co13-10	0,0000	-0,1974	0,64	8,34	2,64	234	0,3846

Tabela 17 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{49}\text{Co}_6$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Co06-1	0,1795	0,0928	0,51	8,27	2,72	234	0,6923
Co06-2	0,1013	0,0147	0,37	7,65	2,67	216	0,5000
Co06-3	0,0632	-0,0235	0,32	6,61	2,63	202	0,5743
Co06-4	0,0527	-0,0340	0,32	7,11	2,65	228	0,6491
Co06-5	0,0163	-0,0704	0,37	6,97	2,64	224	0,4643
Co06-6	0,0140	-0,0726	0,37	6,98	2,64	216	0,4907
Co06-7	0,0140	-0,0727	0,37	6,98	2,64	216	0,4907
Co06-8	0,0110	-0,0757	0,34	7,08	2,65	226	0,4867
Co06-9	0,0067	-0,0800	0,44	8,32	2,69	234	0,4872
Co06-10	0,0000	-0,0867	0,47	8,29	2,69	234	0,5385

Tabela 18 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_6\text{Ni}_{49}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Ni49-1	0,1312	0,0981	0,73	7,66	2,48	216	0,5000
Ni49-2	0,1143	0,0812	0,69	7,33	2,45	230	0,4522
Ni49-3	0,0990	0,0659	0,69	7,41	2,45	234	0,4017
Ni49-4	0,0918	0,0587	0,63	7,52	2,46	238	0,4454
Ni49-5	0,0865	0,0534	0,73	8,24	2,51	234	0,4872
Ni49-6	0,0676	0,0345	0,70	7,65	2,45	240	0,5750
Ni49-7	0,0675	0,0345	0,62	7,58	2,45	236	0,6271
Ni49-8	0,0661	0,0330	0,69	7,71	2,47	235	0,4979
Ni49-9	0,0653	0,0323	0,69	7,47	2,43	229	0,7031
Ni49-10	0,0482	0,0151	0,69	7,49	2,44	230	0,6000
Ni49-11	0,0479	0,0148	0,73	7,83	2,44	216	0,7222
Ni49-12	0,0479	0,0148	0,73	7,83	2,44	216	0,7222
Ni49-13	0,0414	0,0083	0,73	7,63	2,44	233	0,6996
Ni49-14	0,0388	0,0057	0,69	7,64	2,44	237	0,6624
Ni49-15	0,0246	-0,0085	0,69	7,73	2,44	236	0,6780
Ni49-16	0,0239	-0,0092	0,69	7,74	2,44	237	0,6287
Ni49-17	0,0237	-0,0094	0,66	7,83	2,44	238	0,7143
Ni49-18	0,0000	-0,0331	0,69	8,35	2,46	234	0,7778
Ni49-19	0,0000	-0,0331	0,69	8,35	2,46	234	0,7778

Tabela 19 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt₁₃Ni₄₂.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Ni42-1	0,2687	0,1485	0,73	7,96	2,58	234	0,3846
Ni42-2	0,2686	0,1484	0,73	7,97	2,58	234	0,3846
Ni42-3	0,1871	0,0669	0,65	7,32	2,50	232	0,1983
Ni42-4	0,1686	0,0484	0,62	7,21	2,47	229	0,1179
Ni42-5	0,1135	-0,0067	0,70	7,45	2,47	230	0,4522
Ni42-6	0,1047	-0,0155	0,70	7,44	2,47	234	0,2821
Ni42-7	0,1021	-0,0181	0,65	7,31	2,47	227	0,2863
Ni42-8	0,1012	-0,0190	0,69	7,42	2,48	231	0,2814
Ni42-9	0,0991	-0,0211	0,69	7,48	2,47	232	0,4310
Ni42-10	0,0983	-0,0220	0,69	7,57	2,48	236	0,3305
Ni42-11	0,0967	-0,0235	0,70	7,46	2,46	226	0,4690
Ni42-12	0,0958	-0,0244	0,69	7,54	2,47	233	0,3219
Ni42-13	0,0955	-0,0248	0,69	7,64	2,48	238	0,3277
Ni42-14	0,0936	-0,0266	0,66	7,50	2,47	230	0,2957
Ni42-15	0,0921	-0,0281	0,69	7,65	2,48	237	0,3333
Ni42-16	0,0903	-0,0299	0,72	7,48	2,47	229	0,3799
Ni42-17	0,0901	-0,0302	0,72	7,60	2,47	233	0,4421
Ni42-18	0,0893	-0,0309	0,69	7,35	2,47	231	0,3853
Ni42-19	0,0883	-0,0319	0,66	7,58	2,48	233	0,2704
Ni42-20	0,0856	-0,0346	0,69	7,48	2,47	229	0,4061
Ni42-21	0,0854	-0,0348	0,66	7,64	2,48	239	0,3305
Ni42-22	0,0785	-0,0417	0,67	7,44	2,46	230	0,3652
Ni42-23	0,0753	-0,0450	0,70	7,82	2,48	234	0,3590
Ni42-24	0,0749	-0,0453	0,66	7,53	2,47	226	0,3451
Ni42-25	0,0741	-0,0461	0,69	7,58	2,47	229	0,3275
Ni42-26	0,0001	-0,1201	0,73	8,45	2,50	234	0,3504
Ni42-27	0,0000	-0,1202	0,73	8,45	2,50	234	0,3504

Tabela 20 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt₂₀Ni₃₅.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Ni35-1	0,2528	0,1154	0,72	7,97	2,61	234	0,1624
Ni35-2	0,1948	0,0573	0,69	7,32	2,54	222	0,0000
Ni35-3	0,1862	0,0487	0,58	7,35	2,54	234	0,0598
Ni35-4	0,1833	0,0459	0,62	7,34	2,53	230	0,0609
Ni35-5	0,1799	0,0425	0,63	7,10	2,51	228	0,0351
Ni35-6	0,1701	0,0327	0,62	7,12	2,51	221	0,0679
Ni35-7	0,1678	0,0304	0,65	7,36	2,53	232	0,0000
Ni35-8	0,1673	0,0299	0,62	7,24	2,53	227	0,0044
Ni35-9	0,1319	-0,0055	0,62	7,21	2,50	221	0,1855
Ni35-10	0,0996	-0,0378	0,59	7,39	2,51	226	0,2389
Ni35-11	0,0979	-0,0395	0,65	7,52	2,51	232	0,2241
Ni35-12	0,0945	-0,0429	0,65	7,42	2,50	225	0,1822
Ni35-13	0,0911	-0,0463	0,65	7,44	2,51	237	0,2236
Ni35-14	0,0811	-0,0563	0,62	7,41	2,51	234	0,1966
Ni35-15	0,0744	-0,0630	0,66	7,79	2,50	216	0,0185
Ni35-16	0,0744	-0,0630	0,66	7,79	2,50	216	0,0185

(continua)

(conclusão)

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Ni35-17	0,0724	-0,0650	0,58	7,55	2,51	234	0,1197
Ni35-18	0,0717	-0,0657	0,62	7,70	2,51	239	0,1715
Ni35-19	0,0461	-0,0913	0,58	8,34	2,53	234	0,4701
Ni35-20	0,0001	-0,1374	0,72	8,41	2,53	234	0,1111
Ni35-21	0,0000	-0,1374	0,72	8,41	2,53	234	0,1111

Tabela 21 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{27}\text{Ni}_{28}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Ni27-1	0,1876	0,0379	0,45	7,30	2,57	231	0,1775
Ni27-2	0,1847	0,0350	0,54	8,14	2,60	239	0,5565
Ni27-3	0,1656	0,0159	0,54	7,41	2,57	234	0,1197
Ni27-4	0,1588	0,0091	0,49	7,47	2,57	236	0,1610
Ni27-5	0,1564	0,0067	0,55	7,21	2,56	228	0,0526
Ni27-6	0,1555	0,0058	0,49	7,51	2,57	238	0,1597
Ni27-7	0,1544	0,0047	0,58	7,39	2,57	240	0,0750
Ni27-8	0,1540	0,0043	0,54	7,19	2,56	229	0,0742
Ni27-9	0,1532	0,0035	0,56	7,12	2,56	230	0,0087
Ni27-10	0,1481	-0,0016	0,54	7,30	2,56	233	0,0386
Ni27-11	0,1442	-0,0055	0,54	7,30	2,56	233	0,1159
Ni27-12	0,1433	-0,0064	0,61	7,22	2,56	224	0,0089
Ni27-13	0,1389	-0,0108	0,50	7,10	2,55	225	0,1111
Ni27-14	0,1387	-0,0110	0,58	7,29	2,56	224	0,0268
Ni27-15	0,1381	-0,0116	0,53	7,39	2,56	230	0,1391
Ni27-16	0,1380	-0,0117	0,53	7,39	2,56	231	0,1429
Ni27-17	0,1270	-0,0227	0,56	7,52	2,56	233	0,2103
Ni27-18	0,1269	-0,0228	0,56	7,53	2,56	233	0,2103
Ni27-19	0,1269	-0,0228	0,53	7,27	2,55	229	0,1266
Ni27-20	0,0392	-0,1105	0,49	8,33	2,57	235	0,3957
Ni27-21	0,0392	-0,1105	0,49	8,33	2,57	234	0,4017
Ni27-22	0,0000	-0,1497	0,58	8,33	2,57	234	0,0256

Tabela 22 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{35}\text{Ni}_{20}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Ni20-1	0,2602	0,1110	0,51	7,63	2,64	218	0,0092
Ni20-2	0,2255	0,0763	0,59	8,13	2,66	234	0,1111
Ni20-3	0,1648	0,0156	0,27	7,21	2,60	226	0,0973
Ni20-4	0,1617	0,0125	0,43	6,85	2,57	210	0,1143
Ni20-5	0,1485	-0,0006	0,32	7,01	2,59	218	0,1560
Ni20-6	0,1227	-0,0264	0,40	7,68	2,59	218	0,0183
Ni20-7	0,1077	-0,0414	0,45	7,15	2,58	225	0,1111
Ni20-8	0,1077	-0,0414	0,43	7,10	2,58	226	0,1327
Ni20-9	0,1040	-0,0451	0,44	7,19	2,58	224	0,0446
Ni20-10	0,0901	-0,0590	0,39	7,20	2,58	222	0,0901
Ni20-11	0,0886	-0,0605	0,46	7,32	2,58	231	0,1515
Ni20-12	0,0862	-0,0629	0,42	7,18	2,58	221	0,0769

(continua)

(conclusão)

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Ni20-13	0,0842	-0,0649	0,40	7,10	2,57	227	0,1278
Ni20-14	0,0793	-0,0699	0,35	7,21	2,58	228	0,1579
Ni20-15	0,0787	-0,0705	0,39	7,24	2,58	230	0,1652
Ni20-16	0,0114	-0,1377	0,48	8,36	2,60	234	0,1624
Ni20-17	0,0001	-0,1490	0,40	8,27	2,60	234	0,1453
Ni20-18	0,0000	-0,1491	0,40	8,28	2,60	234	0,1453

Tabela 23 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $Pt_{42}Ni_{13}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Ni13-1	0,2141	0,0779	0,33	8,10	2,69	234	0,3504
Ni13-2	0,1898	0,0536	0,29	7,21	2,64	224	0,3125
Ni13-3	0,1808	0,0446	-0,04	6,86	2,62	221	0,2489
Ni13-4	0,1788	0,0427	0,06	6,79	2,62	222	0,4144
Ni13-5	0,1671	0,0310	-0,07	7,05	2,63	233	0,3476
Ni13-6	0,1623	0,0262	0,30	6,93	2,62	221	0,2760
Ni13-7	0,1604	0,0243	-0,01	6,87	2,62	225	0,2800
Ni13-8	0,1506	0,0144	-0,03	6,84	2,61	215	0,2651
Ni13-9	0,1484	0,0123	-0,18	6,77	2,61	217	0,3917
Ni13-10	0,1482	0,0121	-0,15	7,07	2,62	225	0,2533
Ni13-11	0,1468	0,0107	0,38	6,87	2,61	215	0,0884
Ni13-12	0,1415	0,0053	-0,14	6,91	2,62	220	0,2818
Ni13-13	0,1394	0,0033	-0,18	7,11	2,63	226	0,3274
Ni13-14	0,1371	0,0010	0,14	7,28	2,63	229	0,2314
Ni13-15	0,1369	0,0007	0,14	7,28	2,63	231	0,2294
Ni13-16	0,1281	-0,0081	0,42	6,97	2,61	223	0,1839
Ni13-17	0,1243	-0,0118	0,33	6,80	2,60	224	0,2679
Ni13-18	0,1230	-0,0131	0,33	6,91	2,60	214	0,2991
Ni13-19	0,1206	-0,0156	0,27	6,76	2,60	216	0,2500
Ni13-20	0,1147	-0,0214	0,25	6,86	2,61	218	0,2936
Ni13-21	0,1141	-0,0220	0,23	6,86	2,61	220	0,1727
Ni13-22	0,1134	-0,0227	0,26	6,72	2,60	217	0,2535
Ni13-23	0,1129	-0,0233	0,31	7,11	2,61	221	0,2670
Ni13-24	0,1100	-0,0261	0,29	6,94	2,61	215	0,2930
Ni13-25	0,1091	-0,0270	0,30	7,12	2,62	228	0,3158
Ni13-26	0,1079	-0,0282	0,26	6,89	2,60	217	0,2627
Ni13-27	0,1072	-0,0289	0,25	7,16	2,62	232	0,2931
Ni13-28	0,1016	-0,0345	0,33	6,90	2,61	217	0,1889
Ni13-29	0,1008	-0,0353	-0,26	7,69	2,62	216	0,2222
Ni13-30	0,1008	-0,0353	0,27	7,69	2,62	216	0,2222
Ni13-31	0,0965	-0,0396	0,27	6,92	2,60	223	0,2466
Ni13-32	0,0875	-0,0486	0,27	6,93	2,61	222	0,3063
Ni13-33	0,0821	-0,0540	0,32	7,24	2,62	229	0,2838
Ni13-34	0,0810	-0,0551	0,25	7,03	2,61	223	0,2466
Ni13-35	0,0809	-0,0552	0,24	7,04	2,61	223	0,2466
Ni13-36	0,0786	-0,0576	0,31	7,18	2,61	234	0,1966
Ni13-37	0,0753	-0,0609	0,28	7,00	2,61	218	0,3211
Ni13-38	0,0753	-0,0609	0,28	6,99	2,61	218	0,3211

(continua)

(conclusão)

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Ni13-39	0,0748	-0,0613	0,31	7,09	2,61	221	0,3032
Ni13-40	0,0621	-0,0740	0,29	7,21	2,61	228	0,2982
Ni13-41	0,0000	-0,1361	0,40	8,31	2,64	234	0,3846

Tabela 24 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{49}\text{Ni}_6$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Ni06-1	0,1678	0,1211	0,37	7,63	2,69	222	0,6757
Ni06-2	0,1323	0,0855	-0,09	8,19	2,71	234	0,6923
Ni06-3	0,0872	0,0404	0,25	7,67	2,67	216	0,5000
Ni06-4	0,0815	0,0348	0,17	7,03	2,66	219	0,7626
Ni06-5	0,0469	0,0001	0,02	6,42	2,62	198	0,6465
Ni06-6	0,0428	-0,0040	-0,03	7,10	2,66	229	0,6507
Ni06-7	0,0417	-0,0051	-0,11	6,96	2,65	218	0,5688
Ni06-8	0,0398	-0,0070	0,19	6,61	2,63	202	0,5347
Ni06-9	0,0098	-0,0370	0,29	8,27	2,69	234	0,4872
Ni06-10	0,0017	-0,0451	0,24	6,99	2,65	225	0,4489
Ni06-11	0,0000	-0,0468	0,19	6,91	2,64	217	0,4747

Tabela 25 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_6\text{Cu}_{49}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Cu49-1	0,0675	0,0393	0,00	7,22	2,52	224	0,5179
Cu49-2	0,0641	0,0358	0,00	7,45	2,53	231	0,4545
Cu49-3	0,0630	0,0348	0,00	7,50	2,51	231	0,6883
Cu49-4	0,0555	0,0273	0,00	7,59	2,53	234	0,4530
Cu49-5	0,0521	0,0239	0,00	7,61	2,51	229	0,6943
Cu49-6	0,0480	0,0198	0,00	7,67	2,53	239	0,5900
Cu49-7	0,0453	0,0171	0,00	7,83	2,52	216	0,7222
Cu49-8	0,0453	0,0171	0,00	7,83	2,52	216	0,7222
Cu49-9	0,0435	0,0153	0,00	7,75	2,53	239	0,6067
Cu49-10	0,0423	0,0141	0,00	7,68	2,52	231	0,6537
Cu49-11	0,0415	0,0133	0,00	7,69	2,55	218	0,5046
Cu49-12	0,0413	0,0131	0,00	7,47	2,52	228	0,5965
Cu49-13	0,0331	0,0049	0,00	7,53	2,52	224	0,5714
Cu49-14	0,0324	0,0042	0,00	7,70	2,52	236	0,6695
Cu49-15	0,0261	-0,0021	0,00	7,72	2,52	235	0,6766
Cu49-16	0,0210	-0,0072	0,00	7,81	2,55	235	0,5064
Cu49-17	0,0019	-0,0263	0,00	8,24	2,58	234	0,4872
Cu49-18	0,0000	-0,0282	0,00	8,38	2,54	234	0,7778
Cu49-19	0,0000	-0,0282	-0,01	8,38	2,54	234	0,7778

Tabela 26 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt₁₃Cu₄₂.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Cu42-1	0,1051	-0,0002	-0,03	8,02	2,64	234	0,3846
Cu42-2	0,1050	-0,0003	-0,03	8,03	2,64	234	0,3846
Cu42-3	0,0951	-0,0102	0,00	7,57	2,57	235	0,2000
Cu42-4	0,0949	-0,0104	0,00	7,57	2,54	229	0,4498
Cu42-5	0,0948	-0,0106	0,03	7,63	2,53	231	0,4113
Cu42-6	0,0948	-0,0106	0,03	7,63	2,53	231	0,4113
Cu42-7	0,0901	-0,0153	0,00	7,43	2,54	223	0,2915
Cu42-8	0,0893	-0,0161	0,00	7,57	2,54	230	0,3043
Cu42-9	0,0886	-0,0167	0,00	7,45	2,55	226	0,1504
Cu42-10	0,0858	-0,0195	0,00	7,58	2,54	231	0,3680
Cu42-11	0,0853	-0,0201	0,00	7,56	2,54	230	0,3217
Cu42-12	0,0842	-0,0211	0,00	7,47	2,54	234	0,2650
Cu42-13	0,0803	-0,0250	0,00	7,52	2,54	229	0,2926
Cu42-14	0,0796	-0,0258	0,00	7,53	2,54	231	0,3680
Cu42-15	0,0774	-0,0280	0,00	7,61	2,54	235	0,3447
Cu42-16	0,0761	-0,0292	0,00	7,64	2,54	237	0,3502
Cu42-17	0,0731	-0,0322	0,00	7,52	2,53	233	0,3219
Cu42-18	0,0726	-0,0327	0,00	7,50	2,53	226	0,3274
Cu42-19	0,0717	-0,0336	0,00	7,47	2,54	233	0,2704
Cu42-20	0,0709	-0,0344	0,00	7,48	2,55	231	0,2641
Cu42-21	0,0687	-0,0366	0,00	7,66	2,55	237	0,3249
Cu42-22	0,0673	-0,0380	0,00	7,69	2,55	234	0,3077
Cu42-23	0,0667	-0,0386	0,00	7,78	2,54	228	0,3246
Cu42-24	0,0410	-0,0644	0,00	8,05	2,55	231	0,3333
Cu42-25	0,0402	-0,0651	-0,02	8,05	2,55	231	0,3593
Cu42-26	0,0003	-0,1051	0,02	8,46	2,56	234	0,3504
Cu42-27	0,0000	-0,1053	-0,02	8,46	2,56	234	0,3504

Tabela 27 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas Pt₂₀Cu₃₅.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Cu35-1	0,1262	0,0041	-0,06	8,04	2,66	234	0,1624
Cu35-2	0,1130	-0,0091	-0,01	7,29	2,57	233	0,0730
Cu35-3	0,1125	-0,0096	0,06	7,71	2,62	216	0,0278
Cu35-4	0,1084	-0,0137	0,00	7,47	2,59	236	0,0678
Cu35-5	0,1054	-0,0167	0,00	7,40	2,59	231	0,0649
Cu35-6	0,1039	-0,0182	0,00	7,27	2,58	219	0,0685
Cu35-7	0,0973	-0,0247	-0,02	7,40	2,57	229	0,1179
Cu35-8	0,0972	-0,0249	0,00	7,84	2,56	216	0,0185
Cu35-9	0,0972	-0,0249	0,00	7,84	2,56	216	0,0185
Cu35-10	0,0966	-0,0255	0,00	7,62	2,57	240	0,2250
Cu35-11	0,0962	-0,0258	0,00	7,49	2,59	234	0,0769
Cu35-12	0,0960	-0,0261	-0,03	7,49	2,57	229	0,2227
Cu35-13	0,0903	-0,0318	0,00	7,45	2,59	234	0,0171
Cu35-14	0,0896	-0,0325	-0,01	7,50	2,57	231	0,2121
Cu35-15	0,0887	-0,0334	0,00	7,40	2,56	228	0,1579
Cu35-16	0,0789	-0,0432	0,01	7,52	2,57	227	0,1894

(continua)

(conclusão)

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Cu35-17	0,0725	-0,0496	-0,01	7,70	2,57	236	0,1695
Cu35-18	0,0669	-0,0552	-0,02	7,57	2,57	229	0,0568
Cu35-19	0,0528	-0,0693	-0,03	8,40	2,58	234	0,4701
Cu35-20	0,0001	-0,1220	-0,01	8,46	2,58	234	0,1111
Cu35-21	0,0000	-0,1221	-0,01	8,46	2,58	234	0,1111

Tabela 28 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{28}\text{Cu}_{27}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Cu27-1	0,1361	0,0217	-0,03	8,15	2,64	238	0,5630
Cu27-2	0,1189	0,0044	-0,04	7,37	2,62	233	0,2618
Cu27-3	0,1140	-0,0004	0,00	7,27	2,61	229	0,1790
Cu27-4	0,1104	-0,0040	-0,03	7,44	2,61	236	0,1271
Cu27-5	0,1098	-0,0047	-0,04	7,23	2,61	230	0,0087
Cu27-6	0,1094	-0,0050	-0,01	7,62	2,61	236	0,1695
Cu27-7	0,1094	-0,0051	-0,01	7,64	2,61	236	0,1695
Cu27-8	0,1044	-0,0101	-0,05	7,47	2,61	238	0,1261
Cu27-9	0,1025	-0,0120	-0,04	7,45	2,61	240	0,0917
Cu27-10	0,1018	-0,0127	-0,01	7,26	2,60	225	0,1378
Cu27-11	0,1008	-0,0137	-0,02	7,41	2,61	231	0,0130
Cu27-12	0,1003	-0,0142	-0,01	7,50	2,60	235	0,1234
Cu27-13	0,1003	-0,0142	0,01	7,54	2,61	234	0,1368
Cu27-14	0,0999	-0,0146	-0,06	7,31	2,61	227	0,0837
Cu27-15	0,0958	-0,0186	-0,03	7,53	2,60	238	0,0252
Cu27-16	0,0938	-0,0207	-0,01	7,81	2,63	237	0,1224
Cu27-17	0,0929	-0,0215	0,00	7,58	2,62	235	0,0809
Cu27-18	0,0907	-0,0237	-0,03	7,41	2,60	227	0,1542
Cu27-19	0,0907	-0,0238	-0,03	7,41	2,60	228	0,1491
Cu27-20	0,0712	-0,0432	0,00	7,48	2,61	223	0,0942
Cu27-21	0,0343	-0,0802	-0,02	8,39	2,61	234	0,4017
Cu27-22	0,0343	-0,0802	-0,02	8,39	2,61	234	0,4017
Cu27-23	0,0000	-0,1145	0,00	8,41	2,61	234	0,0256

Tabela 29 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{35}\text{Cu}_{20}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Cu20-1	0,1667	0,0558	-0,03	7,71	2,67	216	0,0185
Cu20-2	0,1468	0,0359	0,03	8,18	2,70	235	0,1064
Cu20-3	0,1161	0,0053	-0,01	6,78	2,60	211	0,0995
Cu20-4	0,1038	-0,0070	-0,05	7,75	2,62	216	0,0278
Cu20-5	0,0955	-0,0154	0,00	6,94	2,60	213	0,0986
Cu20-6	0,0926	-0,0183	-0,02	6,99	2,62	224	0,1875
Cu20-7	0,0923	-0,0186	0,00	7,15	2,63	223	0,0583
Cu20-8	0,0782	-0,0326	0,00	7,21	2,61	224	0,1429
Cu20-9	0,0772	-0,0337	-0,02	7,35	2,61	230	0,1391
Cu20-10	0,0669	-0,0440	0,00	7,31	2,61	233	0,1159
Cu20-11	0,0596	-0,0513	-0,01	7,25	2,61	225	0,0489

(continua)

(conclusão)

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Cu20-12	0,0595	-0,0513	0,00	7,23	2,61	224	0,0536
Cu20-13	0,0592	-0,0517	0,00	7,25	2,61	229	0,1179
Cu20-14	0,0559	-0,0550	-0,02	7,28	2,61	229	0,1179
Cu20-15	0,0536	-0,0573	-0,03	7,37	2,62	232	0,0948
Cu20-16	0,0128	-0,0980	0,00	8,39	2,63	234	0,1453
Cu20-17	0,0094	-0,1015	0,00	8,38	2,63	234	0,1453
Cu20-18	0,0000	-0,1109	-0,07	8,41	2,63	234	0,1624

Tabela 30 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{42}\text{Cu}_{13}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Cu13-1	0,1652	0,0708	-0,03	6,45	2,61	198	0,1212
Cu13-2	0,1465	0,0520	-0,09	8,32	2,72	234	0,3504
Cu13-3	0,1285	0,0341	-0,02	6,90	2,64	219	0,2694
Cu13-4	0,1241	0,0297	-0,04	7,33	2,67	227	0,3216
Cu13-5	0,1228	0,0284	-0,03	7,16	2,65	223	0,3184
Cu13-6	0,1190	0,0245	0,00	7,18	2,66	233	0,3133
Cu13-7	0,1073	0,0128	0,01	6,87	2,64	222	0,2883
Cu13-8	0,1062	0,0117	-0,04	7,09	2,63	218	0,1835
Cu13-9	0,1055	0,0111	0,00	6,86	2,64	222	0,4324
Cu13-10	0,1017	0,0072	0,00	7,17	2,65	231	0,3420
Cu13-11	0,0947	0,0002	-0,01	7,11	2,65	226	0,2655
Cu13-12	0,0942	-0,0002	-0,01	6,87	2,64	223	0,2825
Cu13-13	0,0906	-0,0039	0,00	7,13	2,63	222	0,2252
Cu13-14	0,0896	-0,0049	0,00	6,70	2,63	214	0,4112
Cu13-15	0,0851	-0,0094	0,01	7,75	2,64	216	0,2222
Cu13-16	0,0851	-0,0094	-0,02	7,75	2,64	216	0,2222
Cu13-17	0,0848	-0,0097	-0,04	6,99	2,63	216	0,1481
Cu13-18	0,0833	-0,0111	-0,02	7,11	2,63	228	0,2105
Cu13-19	0,0825	-0,0119	-0,04	7,22	2,63	229	0,2314
Cu13-20	0,0823	-0,0121	0,00	7,00	2,64	211	0,2891
Cu13-21	0,0816	-0,0128	-0,02	6,90	2,63	215	0,1907
Cu13-22	0,0815	-0,0129	-0,03	7,35	2,65	231	0,2554
Cu13-23	0,0787	-0,0157	0,00	6,94	2,63	215	0,2837
Cu13-24	0,0783	-0,0161	0,00	7,19	2,65	226	0,3451
Cu13-25	0,0734	-0,0211	0,00	6,99	2,63	218	0,2844
Cu13-26	0,0733	-0,0211	0,03	6,98	2,63	219	0,2968
Cu13-27	0,0728	-0,0216	-0,02	7,26	2,64	230	0,3043
Cu13-28	0,0727	-0,0217	-0,02	7,26	2,64	229	0,3013
Cu13-29	0,0727	-0,0218	0,00	6,97	2,63	212	0,2642
Cu13-30	0,0725	-0,0219	-0,02	6,99	2,63	212	0,2830
Cu13-31	0,0725	-0,0220	0,00	6,82	2,62	217	0,2350
Cu13-32	0,0701	-0,0243	0,00	7,07	2,63	219	0,2420
Cu13-33	0,0690	-0,0254	0,00	7,16	2,64	225	0,2267
Cu13-34	0,0639	-0,0306	-0,04	7,27	2,63	230	0,2174
Cu13-35	0,0587	-0,0358	0,00	6,97	2,63	216	0,2407
Cu13-36	0,0587	-0,0358	0,00	6,98	2,63	218	0,2385
Cu13-37	0,0451	-0,0493	0,00	7,14	2,63	225	0,2889

(continua)

(conclusão)

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Cu13-38	0,0451	-0,0493	0,00	7,14	2,63	225	0,2889
Cu13-39	0,0430	-0,0514	0,00	7,20	2,63	225	0,2800
Cu13-40	0,0418	-0,0527	0,00	7,46	2,64	237	0,2574
Cu13-41	0,0000	-0,0944	-0,16	8,41	2,65	234	0,3846

Tabela 31 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{49}\text{Cu}_6$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Cu06-1	0,1415	0,1143	-0,12	7,73	2,70	222	0,6757
Cu06-2	0,1075	0,0802	-0,21	8,36	2,73	234	0,6923
Cu06-3	0,0870	0,0598	0,07	7,70	2,68	216	0,5000
Cu06-4	0,0330	0,0057	0,01	6,95	2,66	218	0,7982
Cu06-5	0,0262	-0,0011	0,02	6,64	2,64	200	0,5300
Cu06-6	0,0210	-0,0063	0,00	6,42	2,63	194	0,6495
Cu06-7	0,0193	-0,0080	-0,17	8,34	2,70	234	0,4872
Cu06-8	0,0165	-0,0108	-0,04	6,94	2,66	216	0,5741
Cu06-9	0,0156	-0,0116	-0,03	7,10	2,67	225	0,6444
Cu06-10	0,0005	-0,0267	0,00	7,07	2,65	227	0,4626
Cu06-11	0,0000	-0,0272	0,00	7,04	2,65	217	0,4654

Tabela 32 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_6\text{Zn}_{49}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Zn49-1	0,1430	-0,0142	0,00	8,07	2,71	234	0,7778
Zn49-2	0,1429	-0,0143	0,00	8,08	2,71	234	0,7778
Zn49-3	0,0984	-0,0588	0,04	8,25	2,72	234	0,4872
Zn49-4	0,0648	-0,0924	0,00	6,69	2,65	218	0,4862
Zn49-5	0,0441	-0,1131	0,00	6,70	2,63	217	0,4378
Zn49-6	0,0412	-0,1160	0,00	6,97	2,64	231	0,4632
Zn49-7	0,0410	-0,1161	0,00	7,23	2,66	234	0,5556
Zn49-8	0,0407	-0,1165	0,00	7,20	2,66	236	0,5593
Zn49-9	0,0389	-0,1183	0,00	6,74	2,64	223	0,5695
Zn49-10	0,0329	-0,1243	0,00	6,81	2,64	226	0,5575
Zn49-11	0,0314	-0,1258	0,00	6,78	2,65	226	0,6283
Zn49-12	0,0261	-0,1311	0,00	6,77	2,63	225	0,5022
Zn49-13	0,0257	-0,1315	0,00	6,69	2,65	221	0,5928
Zn49-14	0,0242	-0,1330	0,00	6,34	2,63	215	0,6186
Zn49-15	0,0209	-0,1363	0,00	6,60	2,63	217	0,4747
Zn49-16	0,0066	-0,1506	0,00	6,72	2,63	225	0,5822
Zn49-17	0,0060	-0,1512	0,00	6,74	2,64	217	0,5760
Zn49-18	0,0040	-0,1532	0,00	6,85	2,65	215	0,5721
Zn49-19	0,0000	-0,1572	0,00	6,59	2,64	220	0,5909

Tabela 33 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{13}\text{Zn}_{42}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Zn42-1	0,2479	-0,0600	0,11	8,23	2,74	234	0,3846
Zn42-2	0,2318	-0,0761	-0,14	8,17	2,73	234	0,3846
Zn42-3	0,1013	-0,2066	0,00	6,82	2,65	215	0,2186
Zn42-4	0,0837	-0,2243	0,00	6,16	2,63	205	0,3073
Zn42-5	0,0786	-0,2293	0,00	6,94	2,64	220	0,1455
Zn42-6	0,0768	-0,2311	0,00	6,42	2,63	214	0,2991
Zn42-7	0,0684	-0,2395	0,00	6,23	2,63	211	0,3270
Zn42-8	0,0679	-0,2401	0,00	6,57	2,64	217	0,3272
Zn42-9	0,0658	-0,2421	0,00	6,69	2,64	224	0,2500
Zn42-10	0,0637	-0,2442	0,00	6,34	2,64	210	0,3333
Zn42-11	0,0623	-0,2456	0,00	6,69	2,64	220	0,2909
Zn42-12	0,0475	-0,2605	0,00	7,26	2,70	234	0,3504
Zn42-13	0,0474	-0,2606	0,00	7,25	2,70	234	0,3504
Zn42-14	0,0445	-0,2634	0,00	6,65	2,64	216	0,2407
Zn42-15	0,0438	-0,2642	0,00	6,53	2,63	214	0,2243
Zn42-16	0,0415	-0,2665	0,00	6,43	2,63	214	0,2710
Zn42-17	0,0394	-0,2685	0,00	6,23	2,63	211	0,2512
Zn42-18	0,0354	-0,2725	0,00	6,43	2,64	217	0,2442
Zn42-19	0,0351	-0,2728	0,00	6,67	2,64	220	0,2273
Zn42-20	0,0350	-0,2729	0,00	6,71	2,65	221	0,2398
Zn42-21	0,0315	-0,2764	0,00	6,56	2,63	217	0,2166
Zn42-22	0,0277	-0,2802	0,00	6,68	2,64	220	0,2182
Zn42-23	0,0215	-0,2864	0,00	6,76	2,64	213	0,1549
Zn42-24	0,0208	-0,2871	0,00	6,62	2,63	211	0,1659
Zn42-25	0,0199	-0,2880	0,00	6,32	2,63	213	0,2394
Zn42-26	0,0195	-0,2885	0,00	6,30	2,63	210	0,2095
Zn42-27	0,0000	-0,3079	0,00	6,47	2,63	212	0,1698

Tabela 34 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{20}\text{Zn}_{35}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Zn35-1	0,1883	-0,1696	0,00	7,33	2,66	230	0,4261n
Zn35-2	0,0974	-0,2604	0,00	6,66	2,65	214	0,0935
Zn35-3	0,0821	-0,2757	0,00	6,23	2,62	203	0,0443
Zn35-4	0,0768	-0,2811	0,02	7,43	2,66	234	0,1111
Zn35-5	0,0747	-0,2832	0,00	7,07	2,65	224	0,0000
Zn35-6	0,0719	-0,2859	0,00	7,21	2,65	227	0,0837
Zn35-7	0,0673	-0,2906	0,00	6,29	2,63	210	0,0000
Zn35-8	0,0642	-0,2937	0,00	6,49	2,63	216	0,1296
Zn35-9	0,0632	-0,2947	0,00	6,88	2,64	230	0,0261
Zn35-10	0,0632	-0,2947	0,00	6,87	2,64	231	0,0130
Zn35-11	0,0590	-0,2989	0,00	6,72	2,64	223	0,1300
Zn35-12	0,0552	-0,3027	0,00	6,47	2,63	213	0,1174
Zn35-13	0,0536	-0,3043	0,00	6,52	2,63	210	0,1048
Zn35-14	0,0526	-0,3053	0,00	6,22	2,63	205	0,0244
Zn35-15	0,0472	-0,3107	0,00	6,69	2,64	225	0,0844
Zn35-16	0,0447	-0,3132	0,00	6,87	2,64	224	0,1250
Zn35-17	0,0192	-0,3386	0,00	6,34	2,64	213	0,0423

(continua)

(conclusão)

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Zn35-18	0,0192	-0,3387	0,00	6,93	2,64	227	0,0220
Zn35-19	0,0126	-0,3453	0,00	6,28	2,62	206	0,1068
Zn35-20	0,0019	-0,3559	0,00	6,21	2,63	212	0,0755
Zn35-21	0,0000	-0,3579	0,00	6,69	2,63	225	0,0311

Tabela 35 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{28}\text{Zn}_{27}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Zn27-1	0,1472	-0,1837	0,00	7,46	2,66	230	0,3565
Zn27-2	0,1389	-0,1919	0,00	6,65	2,65	215	0,3488
Zn27-3	0,1389	-0,1920	-0,03	7,33	2,65	223	0,3543
Zn27-4	0,1060	-0,2248	0,00	6,62	2,65	220	0,2455
Zn27-5	0,0919	-0,2389	0,00	6,65	2,64	219	0,1233
Zn27-6	0,0875	-0,2434	-0,01	6,57	2,63	208	0,1058
Zn27-7	0,0731	-0,2578	0,00	6,65	2,64	223	0,1121
Zn27-8	0,0705	-0,2603	-0,03	6,89	2,65	223	0,1211
Zn27-9	0,0680	-0,2628	0,00	6,83	2,65	219	0,1050
Zn27-10	0,0652	-0,2656	0,00	6,49	2,64	214	0,0748
Zn27-11	0,0638	-0,2671	0,00	6,76	2,65	220	0,1000
Zn27-12	0,0570	-0,2739	0,00	6,78	2,64	221	0,0407
Zn27-13	0,0519	-0,2790	0,00	6,83	2,65	222	0,0000
Zn27-14	0,0409	-0,2900	0,00	6,80	2,64	215	0,0791
Zn27-15	0,0383	-0,2926	0,02	6,58	2,63	214	0,0841
Zn27-16	0,0383	-0,2926	0,00	6,63	2,64	222	0,0360
Zn27-17	0,0347	-0,2962	0,00	8,05	2,67	234	0,0256
Zn27-18	0,0243	-0,3066	-0,03	6,70	2,64	215	0,0512
Zn27-19	0,0193	-0,3116	0,00	6,62	2,63	218	0,0275
Zn27-20	0,0132	-0,3176	0,00	6,52	2,63	211	0,0237
Zn27-21	0,0067	-0,3242	0,00	6,51	2,63	216	0,1019
Zn27-22	0,0031	-0,3277	0,00	6,65	2,64	215	0,0233
Zn27-23	0,0000	-0,3309	0,00	6,56	2,63	208	0,0385

Tabela 36 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{35}\text{Zn}_{20}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Zn20-1	0,0613	-0,2226	0,00	6,86	2,65	220	0,1273
Zn20-2	0,0542	-0,2297	0,00	6,68	2,64	205	0,1317
Zn20-3	0,0528	-0,2311	0,00	6,85	2,65	216	0,1944
Zn20-4	0,0479	-0,2360	-0,03	6,46	2,63	204	0,1176
Zn20-5	0,0409	-0,2430	-0,03	6,86	2,66	223	0,0852
Zn20-6	0,0403	-0,2435	0,00	8,06	2,67	235	0,1574
Zn20-7	0,0398	-0,2441	0,00	6,96	2,65	222	0,1261
Zn20-8	0,0366	-0,2473	0,00	7,04	2,65	225	0,1200
Zn20-9	0,0356	-0,2483	0,00	7,72	2,66	229	0,1092
Zn20-10	0,0355	-0,2484	0,00	7,04	2,65	222	0,0721
Zn20-11	0,0347	-0,2491	0,00	7,02	2,65	220	0,0909
Zn20-12	0,0341	-0,2498	-0,02	6,99	2,65	217	0,0691

(continua)

(conclusão)

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Zn20-13	0,0336	-0,2502	0,02	7,02	2,65	214	0,0748
Zn20-14	0,0270	-0,2569	0,00	6,99	2,64	218	0,1193
Zn20-15	0,0263	-0,2575	0,00	8,34	2,67	234	0,1453
Zn20-16	0,0263	-0,2576	0,00	8,35	2,67	234	0,1453
Zn20-17	0,0206	-0,2633	0,00	7,00	2,67	220	0,0182
Zn20-18	0,0000	-0,2839	0,00	6,93	2,65	228	0,0965

Tabela 37 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais de nanoligas $\text{Pt}_{42}\text{Zn}_{13}$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Zn13-1	0,1317	-0,0672	0,00	7,76	2,67	216	0,2222
Zn13-2	0,1317	-0,0672	0,00	7,77	2,67	216	0,2222
Zn13-3	0,0623	-0,1366	0,04	6,67	2,64	211	0,2322
Zn13-4	0,0611	-0,1378	0,00	7,02	2,66	219	0,2146
Zn13-5	0,0608	-0,1381	-0,03	6,18	2,63	197	0,1878
Zn13-6	0,0503	-0,1486	0,03	6,97	2,66	232	0,3017
Zn13-7	0,0502	-0,1487	0,00	6,97	2,66	222	0,2252
Zn13-8	0,0473	-0,1516	-0,01	7,06	2,68	227	0,3216
Zn13-9	0,0450	-0,1539	0,02	6,94	2,65	213	0,2300
Zn13-10	0,0407	-0,1582	-0,03	6,94	2,66	222	0,3063
Zn13-11	0,0397	-0,1592	0,00	6,87	2,65	210	0,2286
Zn13-12	0,0393	-0,1596	0,00	6,88	2,65	212	0,2170
Zn13-13	0,0350	-0,1639	0,00	6,88	2,66	224	0,4196
Zn13-14	0,0349	-0,1640	0,00	7,54	2,66	220	0,3000
Zn13-15	0,0348	-0,1641	-0,02	6,45	2,63	208	0,1346
Zn13-16	0,0335	-0,1654	0,00	6,85	2,65	216	0,2222
Zn13-17	0,0285	-0,1704	0,03	7,05	2,66	224	0,2321
Zn13-18	0,0285	-0,1704	0,00	7,09	2,67	228	0,3509
Zn13-19	0,0282	-0,1707	0,00	6,98	2,66	217	0,2258
Zn13-20	0,0265	-0,1724	0,00	6,89	2,66	215	0,2186
Zn13-21	0,0263	-0,1726	0,00	6,91	2,66	216	0,2130
Zn13-22	0,0260	-0,1729	-0,02	6,96	2,67	226	0,2478
Zn13-23	0,0249	-0,1740	0,00	6,98	2,66	222	0,2703
Zn13-24	0,0249	-0,1740	0,00	6,99	2,66	222	0,2703
Zn13-25	0,0248	-0,1741	0,00	6,95	2,65	217	0,2903
Zn13-26	0,0216	-0,1773	0,00	6,89	2,66	230	0,3043
Zn13-27	0,0197	-0,1792	0,00	7,18	2,68	228	0,3421
Zn13-28	0,0182	-0,1807	-0,04	6,72	2,65	213	0,2582
Zn13-29	0,0175	-0,1814	0,00	6,78	2,65	210	0,2571
Zn13-30	0,0153	-0,1836	0,00	8,35	2,67	234	0,3846
Zn13-31	0,0134	-0,1855	0,00	6,81	2,65	213	0,1174
Zn13-32	0,0125	-0,1864	0,00	7,07	2,66	222	0,2252
Zn13-33	0,0065	-0,1924	-0,03	6,97	2,66	221	0,3213
Zn13-34	0,0064	-0,1925	0,01	6,91	2,66	217	0,2719
Zn13-35	0,0064	-0,1925	0,00	6,91	2,66	216	0,2778
Zn13-36	0,0057	-0,1932	0,00	6,93	2,66	221	0,3122
Zn13-37	0,0042	-0,1947	0,00	7,21	2,67	229	0,3362
Zn13-38	0,0036	-0,1953	0,00	6,50	2,64	205	0,2000

(continua)

(conclusão)

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Zn13-39	0,0015	-0,1974	0,00	6,90	2,66	221	0,3846
Zn13-40	0,0010	-0,1979	0,00	7,22	2,66	223	0,1928
Zn13-41	0,0000	-0,1989	0,00	7,08	2,67	224	0,3125

Tabela 38 - Propriedades energéticas, eletrônicas, e estruturais nanoligas de $\text{Pt}_{49}\text{Zn}_6$.

ID	ΔE (eV)	E_{exc} (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)	ECN	d_{av} (Å)	NI	σ
Zn06-1	0,1422	0,0263	-0,12	7,76	2,71	218	0,7064
Zn06-2	0,1148	-0,0010	-0,06	8,28	2,74	234	0,6923
Zn06-3	0,1101	-0,0058	0,00	7,62	2,69	216	0,5000
Zn06-4	0,0740	-0,0418	0,00	6,63	2,66	220	0,7727
Zn06-5	0,0250	-0,0909	0,07	8,25	2,71	234	0,4872
Zn06-6	0,0213	-0,0945	0,00	6,40	2,64	194	0,6495
Zn06-7	0,0176	-0,0983	0,00	7,05	2,68	227	0,6476
Zn06-8	0,0174	-0,0984	-0,02	6,89	2,67	216	0,5741
Zn06-9	0,0135	-0,1023	0,00	6,67	2,65	204	0,5000
Zn06-10	0,0063	-0,1095	0,00	7,10	2,67	224	0,4554
Zn06-11	0,0000	-0,1158	0,00	6,91	2,66	213	0,4742