UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Stella Granatto Justo

**Investigação *ab initio* dos mecanismos de formação de
nanoligas *core-shell* com platina e metais de transição
dos períodos 3*d*, 4*d* e 5*d***

São Carlos

2017

Stella Granatto Justo

Investigação *ab initio* dos mecanismos de formação de nanoligas *core-shell* com platina e metais de transição dos períodos *3d*, *4d* e *5d*

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

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

Exemplar revisado

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

São Carlos

2017

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

Assinatura:

Data: 08/12/17

Stella Justo

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

Justo, Stella Granatto

Investigação ab initio dos mecanismos de formação de nanoligas core-shell com platina e metais de transição dos períodos 3d, 4d e 5d / Stella Granatto Justo. — São Carlos, 2017.

99 f.

Dissertação (Mestrado em Físico-química) — Instituto de Química de São Carlos / Universidade de São Paulo, 2017.

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira Da Silva

1. DFT. 2. Nanoligas. 3. Core-Shell. 4. Platina. 5. Metal de transição. I. Título.

*Referências Bibliográficas
conferidas pelo SBI/IQSC*

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Juarez L. F. da Silva, que abriu as portas do seu grupo de pesquisa para que eu pudesse realizar este trabalho e que se mostrou um orientador presente e disposto a ajudar em meus questionamentos, contribuindo muito para o meu desenvolvimento profissional.

Agradeço ao Prof. Maurício Piotrowski da Universidade Federal de Pelotas (UFPel) pelas discussões no início desse projeto, que ajudaram a clarificar os rumos que este tomaria. Agradeço a todos os membros do Grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais (QTNano) pela convivência, pelos auxílios, pelas colaborações e, não menos importante, pelas prolíficas conversas durante os intervalos para o café, tornando a rotina mais agradável.

Agradeço ao Instituto de Química de São Carlos (IQSC) pela infra-estrutura e pelo excelente quadro de funcionários, que é composto, em grande maioria, por pessoas altamente eficientes. Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa e demais recursos disponibilizados no decorrer do Mestrado. Agradeço ao Centro de Tecnologia da Informação de São Carlos (CeTI-SC) e ao Laboratório de Computação Científica Avançada (LCCA-USP) por concederem os recursos computacionais necessários para que os cálculos desse projeto fossem realizados.

Agradeço ao meu companheiro Paulo Mendes, que esteve presente não só no dia a dia do laboratório como também fora dele, sempre dispondo de muito carinho, de compreensão e de palavras de incentivo, que em muito contribuíram para o meu bem-estar e equilíbrio emocional. Agradeço aos meus pais, Vera Lucia Granatto e João Francisco Justo, pelo amor incondicional e pelo imenso apoio, sem o qual os caminhos traçados até aqui teriam sido muito mais árduos. Agradeço a todos os amigos que torceram por mim e que sempre estiveram dispostos a celebrar as conquistas alcançadas ao longo dos anos.

RESUMO

Justo, S. G. **Investigação *ab initio* dos mecanismos de formação de nanoligas *core-shell* com platina e metais de transição dos períodos 3d, 4d e 5d.** 2017. 99p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Nanoligas bimetálicas têm atraído a atenção de pesquisadores nas últimas décadas devido a possibilidade de ajustar suas propriedades físico-químicas, tais como propriedades elétricas, ópticas, magnéticas e de reatividade, por meio da variação do número de átomos, da composição química e do formato geométrico. As nanoligas bimetálicas que combinam Pt com outros metais são especificamente interessantes na área de catálise heterogênea, devido a possibilidade de se obter materiais com propriedades distintas de seus respectivos sistemas unários no que se refere ao surgimento ou aumento da atividade catalítica, à seletividade e, muitas vezes, ao preço reduzido. Esse trabalho tem como objetivo investigar as propriedades estruturais, energéticas, eletrônicas e de estabilidade de nanoligas bimetálicas *core-shell* de 55 átomos que combinam Pt com metais de transição (MT) pertencentes às séries de transição 3d, 4d e 5d dos grupos de Fe a Zn. Esses sistemas foram estudados utilizando cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) baseados na teoria do funcional da densidade, tal como implementada no código computacional VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*). As nanoligas putativas de mínimo global energético (pGMC) de composição $Pt_{13}MT_{42}$ e $Pt_{42}MT_{13}$ calculadas nesse estudo apresentaram características particulares quanto à geometria e ao arranjo das espécies metálicas na nanoliga. Ao que diz respeito aos arranjos *core-shell*, foram observados dois arranjos em que a Pt fica no caroço ($Pt_{13}Ag_{42}$ e $Pt_{13}Au_{42}$) e sete arranjos em que a Pt fica na superfície ($Pt_{42}Fe_{13}$, $Pt_{42}Co_{13}$, $Pt_{42}Ni_{13}$, $Pt_{42}Cu_{13}$, $Pt_{42}Ru_{13}$, $Pt_{42}Rh_{13}$ e $Pt_{42}Os_{13}$). Os mecanismos que levam à formação destas e das demais nanoligas pGMC foram investigados com base em três fatores: raio atômico, energia de superfície e cargas de Bader. Verificou-se que raio e a energia de superfície competem como fator determinante pelas posições preferenciais de cada espécie metálica na nanoliga. Nos casos em que houve divergência, o raio apresentou-se como o fator de maior importância, entretanto, quando o raio das espécies são muito próximos, a energia de superfície exerce um papel de maior importância. A partir da análise de cargas de Bader, observou-se ocorrência de transferência de carga da região do caroço para a região da superfície para a maioria das nanoligas. No mais, observou-se que as nanoligas *core-shell* contam com atração coulômbica de maior magnitude do que as demais nanoligas pGMC, como resultado de altas cargas de sinal oposto em cada uma das regiões.

Palavras-chave: DFT; Nanoligas; *Core-Shell*; Platina; Metal de Transição

ABSTRACT

Justo, S. G. **Ab initio investigation of the formation mechanisms of core-shell nanoalloys with platinum and 3d, 4d, and 5d transition metals.** 2017. 99p. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Bimetallic nanoalloys have been attracting attention since the last decades due to the possibility of adjusting their physical-chemical properties, such as electrical, optical, magnetic and reactivity properties, by means of the variation of the number of atoms, chemical composition and geometry. Bimetallic nanoalloys that combine Pt with other metals are especially interesting for heterogeneous catalysis given the possibility of obtaining materials with properties that differ from their respective unary systems regarding the appearance or increase of catalytical activity, selectivity and, in many cases, reduced cost. The aim of this work is the evaluation of the stability and of structural, energetic and electronic properties of 55 atom core-shell bimetallic nanoalloys that combine Pt with transition metals (MT) from the 3d, 4d, and 5d transition periods from Fe to Zn groups. These systems were studied using first principle (*ab initio*) calculations based on density functional theory, as implemented in the VASP (Viena Ab initio Simulation Package) computer code. The nanoalloys with $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ and $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$ compositions which were observed as putative global minimum configuration (pGMC) presented unique characteristics regarding their geometry and the arrangement of the different metals within the nanoalloy. Considering the core-shell nanoalloys, two arrangements in which Pt is located in the core were observed ($\text{Pt}_{13}\text{Ag}_{42}$ and $\text{Pt}_{13}\text{Au}_{42}$) as well as seven arrangements with Pt in the surface ($\text{Pt}_{42}\text{Fe}_{13}$, $\text{Pt}_{42}\text{Co}_{13}$, $\text{Pt}_{42}\text{Ni}_{13}$, $\text{Pt}_{42}\text{Cu}_{13}$, $\text{Pt}_{42}\text{Ru}_{13}$, $\text{Pt}_{42}\text{Rh}_{13}$ e $\text{Pt}_{42}\text{Os}_{13}$). The mechanisms that lead to the formation of these and of the remaining pGMC nanoalloys were investigated considering three factors: atomic radius, surface energy and Bader charges. It was verified that atomic radius and surface energy compete directly for the determination of preferential sites for the atoms in the nanoalloy. When these two factors diverge, the atomic radius is the most important factor. However, when the radii of the species involved are similar, the surface energy becomes the determining factor. In addition, Bader charges analysis showed that, for most nanoalloys, the core is positively charged and the shell accumulates negative charge, indicating that charge is transferred from the atoms in the core to the ones in the surface. Besides, the core-shell nanoalloys have a higher coulombic attraction in comparison with others pGMC, due to high quantities of charge with opposite sign in each region.

Keywords: DFT; Nanoalloys; Core-shell; Platinum; Transition Metal.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Fluxograma esquemático do ciclo autoconsistente usado para resolver as equações de Kohn–Sham.	29
Figura 2 – Representação esquemática do particionamento da função de onda exata no método PAW.	35
Figura 3 – Testes de convergência das propriedades de interesse em função da energia de corte e da densidade de pontos- k	39
Figura 4 – (a) Estruturas cristalinas construídas para cada metal de transição investigado; (b) Energias relativas das estruturas cristalinas com relação às energias das estruturas fcc em função do número atômico dos metais de transição dos períodos 3 <i>d</i> , 4 <i>d</i> e 5 <i>d</i>	43
Figura 5 – Comprimento de ligação médio entre os átomos (d_{av}) obtidos para as diferentes estruturas cristalinas investigadas (bcc, fcc, hcp e sc) e energia de coesão, E_{coh} , para os sistemas cristalinos mais estáveis calculados em comparação a dados da literatura ⁶⁹ (as estruturas experimentais de Mn e não correspondem às mais estáveis calculadas).	46
Figura 6 – Densidade de estados (DOS) de metais de transição do período 4 <i>d</i> em suas estruturas cristalinas mais estáveis. Observa-se o deslocamento da energia de Fermi sobre a banda- <i>d</i> à medida que há um aumento no número de elétrons de valência.	51
Figura 7 – (a) Configurações putativas de mínimo global energético (pGMC) para cada <i>nanocluster</i> de metal de transição com 55 átomos (MT ₅₅), em que aparecem as estruturas: icosaédrica (ICO), fragmentos de fcc (FCCf), fragmentos de hcp (HCPf), politetraédrica (PTH), distorcida de núcleo reduzido (DRC) e hcp tipo-roda (WHE); (b) Energia relativa (em eV) dos <i>nanoclusters</i> pGMC (em preto) às respectivas estruturas ICO simétricas (em vermelho).	53
Figura 8 – Comprimento de ligação médio, (d_{av}) e energia de ligação/coesão, E_b dos <i>nanoclusters</i> pGMC de MT ₅₅ (ou E_{coh} dos respectivos sólidos cristalinos investigados nesse projeto).	59
Figura 9 – Processo de construção de nanoligas de composição Pt ₁₃ MT ₄₂ pelo princípio de <i>design</i> estrutural. Átomos de Pt foram substituídos nas estruturas ICO e pGMC de MT ₅₅ e átomos de MT na pGMC de Pt ₅₅ ; também realizou-se cruzamento estrutural a partir de um <i>nanocluster</i> de MT ₅₅ de MT distinto ao da nanoliga e fez-se substituição por Pt nas posições de interesse.	62

Figura 10 – Nanoligas de $Pt_{13}MT_{42}$ calculadas e suas energias relativas (em eV) à nanoliga pGMC de cada composição, nas quais são usados átomos de cor preta para representar a Pt e átomos de outras cores para representar o MT em questão.	65
Figura 11 – Nanoligas de $Pt_{42}MT_{13}$ calculadas e suas energias relativas (em eV) à nanoliga pGMC de cada composição, nas quais são usados átomos de cor preta para representar a Pt e átomos de outras cores para representar o MT em questão.	66
Figura 12 – Função de distribuição radial (RDF, do inglês <i>Radial Distribution Function</i>) para todas as nanoligas pGMC encontradas	68
Figura 13 – Parâmetro de ordem estrutural (ζ), número de coordenação efetiva (ECN) e comprimento de ligação médio (d_{av}) de todas as nanoligas de $Pt_{13}MT_{42}$ e $Pt_{42}MT_{13}$. A linha contínua nos gráficos cruza as nanoligas pGMC de cada composição estudada.	72
Figura 14 – Energia de excesso para todas as nanoligas calculadas de composição $Pt_{13}MT_{42}$ e $Pt_{42}MT_{13}$. A linha contínua nos gráficos cruza as nanoligas pGMC de cada composição estudada.	74
Figura 15 – Energia de ligação, E_b , de <i>nanoclusters</i> de MT55, nanoligas de $Pt_{13}MT_{42}$ e nanoligas de $Pt_{42}MT_{13}$	75
Figura 16 – Resumo gráfico dos fatores que competem – raio (R) e energia de superfície (σ) – para determinar as posições preferenciais das diferentes espécies metálicas, além da estabilização da nanoliga por atração coulômbica	82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Especificação do metal de transição (MT), do número de elétrons de valência (Z_{VAL}) e da energia de corte recomendada (ENMAX) dos projetores PAW usados para os cálculos de DFT-PBE.	37
Tabela 2	– Especificação do comprimento das arestas das caixas cúbicas (em Å) usadas na construção de <i>nanoclusters</i> de MT_{55} e de nanoligas de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ e $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$ para que não haja interação com suas imagens periódicas.	41
Tabela 3	– Comparação entre os sistemas cristalinos mais estáveis calculados nesse projeto com dados experimentais encontrados na literatura. ⁶⁹ As propriedades apresentadas são: parâmetros de rede, a_0 e c_0 (em Å) e energias de coesão, E_{coh} (em eV/átomo), em que η_{a_0} , η_{c_0} e $\eta_{E_{\text{coh}}}$ (em %) são erros relativos aos dados experimentais.	45
Tabela 4	– Número de coordenação efetivo médio (ECN), comprimento de ligação médio (d_{av}), raio cristalino médio ($R_{\text{MT}} = d_{\text{av}}/2$) e momento magnético (m_{T}), obtidos para as estruturas cristalinas mais estáveis calculadas.	48
Tabela 5	– Energia de ligação (E_b), número de coordenação efetiva (ECN), e comprimento de ligação médio (d_{av}), número de átomos no caroço (N_c) e na superfície (N_s) de <i>nanoclusters</i> pGMC de 55 átomos, em que aparecem as estruturas: icosaédrica (ICO), fragmentos de fcc (FCCf), fragmentos de hcp (HCPf), politetraédrica (PTH), distorcida de núcleo reduzido (DRC) e hcp tipo-roda (WHE).	55
Tabela 6	– Comprimento de ligação médio (d_{av}), número de coordenação efetiva (ECN), parâmetro de ordem estrutural (ς), energia de excesso (E_{exc}), energia de ligação (E_b) e momento magnético (m_{T}) das nanoligas pGMC de cada composição investigada.	70
Tabela 7	– Estimativa do raio atômico dos MT de acordo com o modelo de esferas rígidas considerando os sólidos de maior estabilidade.	78
Tabela 8	– Energia de superfície de metais de transição usando estruturas compactas de baixo índice de Miller – bcc(110), fcc(111) e hcp(0001) – escolhidas conforme o sólido de maior estabilidade	79
Tabela 9	– Quadro resumo especificando as previsões obtidas, a partir do raio atômico e da energia de superfície, e a real localização dos átomos de Pt nas pGMC de composição $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ e $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$	80
Tabela 10	– Carga efetiva de Bader, Q_{ef} , por região referente às configurações putativas de menor energia (pGMC) de composição $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ e $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$	81

Tabela 11 – Raio atômico (em Å) estimado pelo modelo de esferas rígidas para sólidos de MT, <i>nanoclusters</i> de MT ₅₅ e <i>nanoligas</i> de Pt ₁₃ MT ₄₂ e Pt ₄₂ MT ₁₃ especificados por região – caroço (c) e superfície (s).	99
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APW	Método de Ondas Aumentadas (<i>Augmented Plane Waves</i>)
bcc	Estrutura Cúbica de Corpo Centrado (<i>Body Centered Cubic</i>)
DFT	Teoria do Funcional da Densidade (<i>Density Functional Theory</i>)
DRC	Estrutura Distorcida de Núcleo Reduzido (<i>Distorted Reduced Core</i>)
ECN	Número de Coordenação Efetiva (<i>Effective Coordination Number</i>)
FCA	Aproximação de Carço Congelado (<i>Frozen-Core Approximation</i>)
fcc	Estrutura Cúbica de Face Centrada (<i>Face Centered Cubic</i>)
FCCf	Fragmento da Estrutura fcc (<i>fcc Fragment</i>)
GGA	Aproximação do Gradiente Generalizado (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
hcp	Estrutura Hexagonal Compacta (<i>Hexagonal Close-Packed</i>)
HCPf	Fragmento da Estrutura hcp (<i>hcp Fragment</i>)
HK	Hohenberg–Kohn
ICO	Estrutura Icosaédrica (<i>Icosahedral Structure</i>)
KS	Kohn–Sham
LDA	Aproximação de Densidade Local (<i>Local-Density Approximation</i>)
MT	Metal de Transição (<i>Transition Metal</i>)
NNN	Números de Vizinhos Mais Próximos (<i>Nearest Neighbour Number</i>)
PAW	Método do Projetor de Ondas Aumentadas (<i>Projector Augmented Wave</i>)
PBE	Perdew–Burke–Ernzenhof
pGMC	Mínimo Global Energético Putativo (<i>Putative Global Minimum Configuration</i>)
PP	Método do Pseudopotencial (<i>Pseudopotential Method</i>)
PTH	Estrutura Politetraédrica (<i>Polytetrahedral Structure</i>)

RDF	Função de Distribuição Radial (<i>Radial Distribution Function</i>)
sc	Estrutura Cúbica Simples (<i>Simple Cubic</i>)
SEP	Superfície de Energia Potencial (<i>Potential Energy Surface</i>)
TF	Thomas–Fermi
TFD	Thomas–Fermi–Dirac
VASP	Pacote de Simulação Vienna <i>Ab Initio</i> (<i>Vienna Ab Initio Simulation Package</i>)
WHE	Fragmento Tipo-Roda da Estrutura hcp (<i>Wheel-Type hcp Fragment</i>)
ZB	Zona de Brillouin (<i>Brillouin Zone</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

$\rho(\mathbf{r})$	Densidade Eletrônica
σ	Energia de Superfície
ς	Parâmetro de Ordem Estrutural
d_{av}	Comprimento de Ligação Médio
E_{coh}	Energia de Coesão
E_b	Energia de Ligação
E_{exc}	Energia de Excesso
m_T	Momento Magnético
R_{MT}	Raio Atômico de um dado MT
R_{Pt}	Raio Atômico da Pt
Q_{ef}	Carga Efetiva de Bader

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Motivação	19
1.2	Nanoligas <i>Core-Shell</i> de Pt com Metais de Transição	20
1.3	Objetivos	23
2	METODOLOGIA	24
2.1	Problema de Muitos Corpos	24
2.1.1	Aproximação de Born–Oppenheimer	25
2.2	Teoria do Funcional da Densidade	25
2.2.1	Fundamentação Para o Uso da Densidade Eletrônica	25
2.2.2	Teoremas de Hohenberg–Kohn	26
2.2.3	Formalismo de Kohn–Sham	28
2.2.4	Funcionais de Troca-Correlação	30
2.3	Função-Base: Ondas-Planas	32
2.3.1	Método do Projetor de Ondas Aumentadas	33
2.4	Detalhes Computacionais	36
2.4.1	Código Computacional: VASP	36
2.4.2	Parâmetros Seleccionados: Sólidos Cristalinos	38
2.4.3	Parâmetros Seleccionados: Superfícies	40
2.4.4	Parâmetros Seleccionados: Átomos Livres, Nanoclusters e Nanoligas	40
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.1	Sólidos Cristalinos	42
3.1.1	Construção das Estruturas	42
3.1.2	Estabilidade Relativa	42
3.1.3	Propriedades Estruturais	44
3.1.4	Propriedades Energéticas	47
3.1.5	Propriedades Eletrônicas	49
3.2	Nanoclusters de MT₅₅	52
3.2.1	Construção das Estruturas	52
3.2.2	Estabilidade Relativa	52
3.2.3	Propriedades Estruturais	54
3.2.4	Propriedades Energéticas	58

3.2.5	Propriedades Eletrônicas	59
3.3	Nanoligas de $Pt_{13}MT_{42}$ e $Pt_{42}MT_{13}$	61
3.3.1	Construção das Estruturas	61
3.3.2	Estabilidade Relativa	62
3.3.3	Propriedades Estruturais	67
3.3.4	Propriedades Energéticas	73
3.3.5	Propriedades Eletrônicas	76
3.4	Discussão: Mecanismos de Formação de Nanoligas	77
4	CONCLUSÃO	85
	REFERÊNCIAS	87
	APÊNDICE A – APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	94
	APÊNDICE B – TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN	96
	APÊNDICE C – ANÁLISE SUPLEMENTAR: RELAÇÃO ENTRE A CARGA DE BADER E O RAIOS METÁLICO	98

1 INTRODUÇÃO

A definição mais aceita atualmente para nanomateriais é a de que estes devem possuir, em pelo menos uma dimensão, alguma característica estrutural entre 1 nm e 100 nm.¹ As partículas em nanoescala são exemplos de nanomateriais e podem ser classificadas com base em vários critérios, tal como o tamanho, a morfologia e a composição. Ao que diz respeito ao tamanho, é comum encontrar fontes na literatura que divergem entre si por usarem termos distintos ao classificar as partículas em nanoescala. Com o objetivo padronizar a terminologia, o grupo de pesquisa em que este projeto está inserido (Grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais) opta sempre por classificar essas partículas como: *clusters* quando têm até 1 nm, *nanoclusters* quando têm entre 1 nm e 10 nm e *nanopartículas* quando têm entre 10 nm e 100 nm. As propriedades físico-químicas das partículas em nanoescala são significativamente diferentes dos sólidos de mesma composição em escala macroscópica e as razões para tais diferenças serão discutidas ao longo deste capítulo.

Há muitas décadas, sólidos metálicos, especialmente de metais de transição, têm sido empregados na área de catálise heterogênea. Especificamente em âmbito industrial, os metais de transição mostram-se capazes de atuar na catálise de um grande número de reações químicas, especialmente as que envolvem moléculas diatômicas como H₂, O₂, N₂ e CO e moléculas orgânicas poliatômicas com ligações C–H, C–O, C–N e C–Cl.² A habilidade dos metais de transição promoverem a catálise de um grande número de reações químicas está relacionada com a ocupação incompleta dos orbitais *d* e à presença de muitos estados eletrônicos energeticamente acessíveis. Esses fatores são de extrema importância para a catálise, uma vez que potencializa a transferência de elétrons do metal para o adsorbato e do adsorbato para o metal.³ Além disso, os metais de transição costumam promover a quimissorção das espécies com orientação e energia adequadas, o que pode ser entendido sob o princípio de Sabatier, ou seja, a ligação entre a espécie adsorvida e a superfície metálica não pode ser fraca, mas também não pode ser tão forte, de modo que a espécie ainda permaneça reativa.^{4,5}

Ligas metálicas sólidas também foram extensivamente estudadas para aplicações industriais ao longo do desenvolvimento da catálise heterogênea. Um dos estudos pioneiros nessa área foi realizado por pesquisadores dos laboratórios Exxon em meados da década de 60, no qual se investigou a catálise da reação de hidrogenólise de hidrocarbonetos usando catalisadores bimetalícos de dois tipos: (i) combinando dois metais diferentes dos grupos 8, 9 e 10; (ii) combinando um metal do grupo 8, 9 e 10 com um metal do grupo 11.⁶ Os pesquisadores perceberam que a atividade catalítica da reação de hidrogenólise era maior para catalisadores do primeiro tipo e minimizada para os de segundo tipo, e essa diminuição era ainda mais evidente quando se aumentava a concentração de metais do grupo 11. Apesar disso, eles perceberam que o uso de catalisadores do segundo tipo levava à reação de isomerização entre alcanos, gerando parafina,

um produto de alto valor comercial na época. Perceberam com isso que os catalisadores não só aumentavam a atividade catalítica das reações, como também podiam controlar a seletividade a produtos de reações paralelas, atraindo o interesse das indústrias para os sistemas bimetálicos como catalisadores.⁷

Apesar do grande interesse a respeito destes sólidos metálicos ao longo dos anos, o estudo destas partículas em nanoescala começou a ser explorado só mais recentemente. Na década de 90, *clusters* e *nanoclusters* metálicos foram popularizadas em um artigo da *Science* como “pedaços estranhos de matéria”, despertando a atenção de muitos pesquisadores ao redor do mundo.⁸ No artigo, Pool revela os principais efeitos que ocorrem em nanoescala e que tornam estas partículas tão atraentes e diferentes de seus sistemas análogos em escala macroscópica. Em nanoescala, dois efeitos são predominantes: efeitos de superfície e efeitos quânticos. Os efeitos de superfície ocorrem devido à grande área superficial da partícula, isto é, a razão entre número de átomos presentes na superfície e o número total de átomos na partícula é alta. Os efeitos quânticos ocorrem devido à discretização dos estados eletrônicos devido ao confinamento dos elétrons no espaço.^{8,9}

Nesse texto, o termo *nanocluster* unário é usado para se referir a partículas compostas por um único metal e o termo nanoliga é usado para se referir a partículas compostas por dois ou mais metais. Os *nanoclusters* metálicos são altamente sensíveis à variação de tamanho e geometria, podendo apresentar propriedades físico-químicas diferenciadas pelo acréscimo ou decréscimo de um único átomo na estrutura.⁸ Ao que se refere às nanoligas metálicas, as propriedades podem, também, variar conforme a composição da nanoliga é alterada, abrindo espaço para potenciais novas aplicações.^{10,11} Para se ter um controle sobre o tamanho e a forma dos *nanoclusters* unários e, também, da composição das nanoligas, é necessário conhecer os métodos de síntese empregados. Os métodos de síntese podem ser tanto físicos como químicos e podem ser empregados em uma grande variedade de ambientes, como em fase gasosa, em solução/suspensão, em uma matriz de suporte, entre outros.¹²

Entre os métodos físicos de síntese, destacam-se: (i) síntese por feixe atômico: átomos metálicos são vaporizados (*e.g.*, vaporização de um alvo metálico por laser ou por resistência elétrica) e, na fase gasosa, condensam-se e aglomeram-se com o auxílio de um gás de arraste inerte usados para prevenir a colisão e a coalescência entre as partículas;¹³ (ii) implantação iônica: íons metálicos com altas energias são implantados sobre uma matriz inerte e se aglomeram no interior desta formando a partícula.¹⁴ Entre os métodos químicos, destacam-se: (iii) redução de sais metálicos: os sais são reduzidos na presença de agentes estabilizantes, tais como citrato de sódio, tioéteres, polivinilpirrolidona, que também passivam sua superfície e evitam que os átomos se agreguem muito rapidamente;¹⁵ (iv) decomposição térmica: envolve a decomposição de complexos de metais de transição de baixa valência (geralmente organometálicos) na presença de agentes estabilizantes;^{15,16} (v) síntese eletroquímica: partindo da dissolução oxidativa de um metal no ânodo, os íons em solução migram para o cátodo, onde se reduzem na forma atômica,

iniciando um processo de nucleação para a formação da partícula.¹⁷

Para extrair informações sobre os *nanoclusters* e as nanoligas sintetizadas, várias técnicas de caracterização podem ser empregadas. A microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*), que informa a respeito da topologia da amostra, isto é, sobre a morfologia, o tamanho e a distribuição de tamanho das partículas. A microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *Transmission Electron Microscopy*), a qual, por contraste químico, permite obter informações a respeito da composição e da espessura das partículas.¹⁸ A espectroscopia ultravioleta-visível (UV-Vis), que é bastante útil para investigar as propriedades ópticas das partículas em nanoescala e é bastante sensível à composição química e ao grau de mistura de nanoligas. A espectrometria de massa por tempo de voo, que permite analisar a relação massa/carga de *nanoclusters* e, por meio de uma análise de abundância relativa, permite identificar qual o número de átomos (“números mágicos”) que contribuem para estabilizar as partículas em nanoescala, especialmente as de metais de transição.¹⁹

1.1 Motivação

De acordo com Ferrando *et al.*,¹² nanoligas bimetalicas podem apresentar diversos tipos de ordenamento entre as espécies metálicas, destacando-se as: nanoligas *core-shell*: um aglomerado de átomos metálicos que tem sua superfície recoberta por um metal de outra espécie; nanoligas segregadas: as espécies metálicas segregam-se na forma de *sub-nanoclusters*, que compartilham uma interface ou fazem poucas ligações heteronucleares; nanoligas misturadas: as diferentes espécies metálicas estão misturadas em padrão homo ou heterogêneo; nanoligas *onion-like*: um aglomerado metálico na região central é recoberto por camadas alternadas de espécies metálicas distintas.

Nanoligas bimetalicas *core-shell* são estruturas híbridas, comumente denotadas na literatura como A@B, em que A refere-se à espécie metálica localizada na região de caroço (*core*) e B à espécie metálica localizada na região da casca (*shell*). Essas nanoligas vêm sendo exploradas nos últimos anos devido às potenciais aplicações tecnológicas, especialmente na área de catálise heterogênea, a qual será discutida adiante de forma particularizada. Além desta área, o estudo dessas nanoligas também são frequentes em óptica,²⁰ magnetismo^{21,22} e biomedicina²³; a título de exemplo, pode-se observar o estudo dirigido por Bao *et al.*,²⁴ em que nanoligas de Co@Au mostraram propriedades opto-magnéticas bastante pronunciadas – dada a ressonância plasmônica do Au e do ferromagnetismo de Co em nanoescala –, tornando-se candidatas promissoras em aplicações biomédicas, em vistas de biosseparação e biossensoriamento.

Em catálise heterogênea, os motivos que levam ao estudo das nanoligas *core-shell* são, a princípio, os mesmos que levam ao de quaisquer catalisadores, isto é, o desejo de se obter um material com atividade catalítica acentuada, alta seletividade e pouco risco de envenenamento. Além disso, a natureza da estrutura *core-shell* oferece ainda mais razões para que estas sejam exploradas como catalisadores. Uma dessas razões é a possibilidade de se obter um material

cataliticamente ativo com custo reduzido, combinando um metal de baixo custo (tal como Co, Ni, Cu etc.) na região de caroço e um metal ativo cataliticamente na região de superfície (tal como Pt e Pd). Outra razão plausível é o possível aumento da estabilidade do catalisador no ambiente químico devido ao recobrimento com metal menos reativo naquele meio. Além disso, o recobrimento da superfície também pode conduzir a uma melhora na interação do metal exposto com reagentes e/ou intermediários reativos, de modo a favorecer o processo catalítico.

O uso de *nanoclusters* de Pt como catalisador é, muitas vezes, a chave para várias reações químicas/eletroquímicas, em especial a reação de oxidação de hidrogênio (HOR, do inglês *Hydrogen Oxidation Reaction*)²⁵ e reação de redução de oxigênio (ORR, do inglês *Oxygen Reduction Reaction*).²⁶ Um grande número de estudos são destinados a investigar o tamanho, a geometria e a estabilidade de *nanoclusters* de Pt em vistas de se obter catalisadores ainda mais eficientes.^{27,28} Diante disso, motivados pela acentuada atividade catalítica dos *nanoclusters* de Pt, muitos pesquisadores têm voltado a atenção para o estudo de nanoligas bimetálicas *core-shell* que combinam Pt com outros metais de transição, em vistas de se obter um material com novas propriedades físico-químicas e que possam diminuir os custos dos processos envolvidos na catálise de reações químicas de interesse industrial.

1.2 Nanoligas *Core-Shell* de Pt com Metais de Transição

Nanoligas que combinam Pt com metais de transição não-preciosos do período 3d (Fe, Co, Ni e Cu) são geralmente investigadas como eletrocatalisadores da ORR, que é uma reação determinante para o funcionamento de células a combustível.^{29,30} A molécula de oxigênio liga-se mais fortemente a estes metais não-preciosos do que a metais nobres como Pt e Pd; assim, ao serem adicionados ao sistema, enfraquecem a ligação entre o oxigênio e o metal nobre, fazendo com que a catálise da ORR seja melhorada.³¹ Apesar disso, um inconveniente observado para as nanoligas é a sua baixa estabilidade em meio ácido devido a dissolução dos metais durante o processo de eletrocatalise^{32,33}; no entanto, os pesquisadores Xiao *et al.*³⁴ observaram que a dissolução em meio ácido de nanoligas *core-shell* ocorre em potenciais mais altos do que o *nanocluster* puro de Pt₅₅, tendo sido observada a seguinte ordem de estabilidade: Fe₁₃@Pt₄₂ > Co₁₃@Pt₄₂ > Ni₁₃@Pt₄₂ > Pt₅₅.

Nanoligas que combinam metais preciosos (Pd, Ru, Rh, Au e Ag com Pt), podem apresentar propriedades catalíticas diferenciadas de seus sistemas unários, devido aos efeitos de sinergismo entre metais cataliticamente ativos.³⁵ A reação de oxidação de metanol (MOR, do inglês *Methanol Oxidation Reaction*) é uma reação que apresenta alta eficiência quando nanoligas que combinam Pt com Pd, Ru ou Rh são usadas como catalisadores. Os autores Wang *et al.*³⁶ reportaram que, ao utilizar nanoligas do tipo Pd@Pt em MOR, as densidades de corrente por área [mA/cm²] e por massa de Pt [mA/mg] são até dez vezes maiores do que as observadas para os *nanoclusters* unários de Pt. Os mesmos autores também observaram que nanoligas de Ru@Pt, Rh@Pt, Au@Pt e Ag@Pt apresentaram alta tolerância a CO, o que é de grande

importância para a evolução da MOR, uma vez que este produto envenena o catalisador.

Os *nanoclusters* puros de Pd são eficientes catalisadores na oxidação de alcoóis e na hidrogenação de compostos orgânicos insaturados.³⁷ Recentemente, nanoligas *core-shell* de Pt@Pd também foram reportadas na literatura como materiais com alto poder catalítico para reações de hidrogenação, especialmente na redução de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos presentes na gasolina (*e.g.*, naftaleno, antraceno, fenantreno), que são nocivos ao meio ambiente e apresentam alto potencial carcinogênico^{38,39} Renouprez *et al.*⁴⁰ verificaram que nanoligas que combinam Pt e Pd apresentam menor envenenamento por H₂S, um gás formado a partir de impurezas sulfurosas da gasolina, em comparação aos *nanoclusters* unários.

Além de estudos experimentais, estudos teóricos também têm se voltado para compreender as propriedades físico-químicas, os mecanismos de formação e de estabilidade de nanoligas bimetalicas para que, futuramente, os processos catalíticos sejam desempenhados por catalisadores mais eficientes.^{12,41} Do ponto de vista teórico, a preferência por uma determinada estrutura é investigada sob um aspecto termodinâmico; do ponto de vista experimental, embora o aspecto termodinâmico seja imprescindível, ele não é suficiente para afirmar que uma dada nanoliga se formará, uma vez que esta formação esta estará condicionada ao método de síntese empregado, ao meio reacional e às condições cinéticas empregadas (temperatura, pressão, concentração dos reagentes etc). Como este projeto tem caráter fundamental, serão discutidos a seguir aspectos teóricos relatados na literatura que dirigem à maior estabilidade das nanoligas bimetalicas.

Diz-se que uma nanoliga bimetalica está segregada quando o número de ligações homonucleares (A–A e B–B) é maior do que o de ligações heteronucleares (A–B). De acordo com Ferrando *et al.*,¹² os fatores que contribuem para a formação de uma nanoliga bimetalica são:

1. Força relativa entre as ligações: quando as forças heteronucleares são maiores do que as homonucleares, a nanoliga tende a formar misturas;
2. Energia de superfície das espécies: metais com menor energia de superfície tendem a se manter na superfície da nanoliga;
3. Raio atômico das espécies: átomos que possuem menores raios tendem a se aglomerar em regiões internas na nanoliga;
4. Transferência de carga entre as espécies: a transferência de carga do átomo de menor eletronegatividade para o de maior eletronegatividade favorece a mistura;
5. Efeitos de ligante ou de substrato: átomos que se ligam mais fortemente ao ligante presentes no meio ou aos substratos que suportam as partículas podem se deslocar para a superfície;
6. Efeitos eletrônicos e/ou magnéticos: certos tamanhos, composições ou interações *spin*-eletrônicas podem contribuir para uma maior segregação das espécies na nanoliga.

Normalmente, em uma configuração de equilíbrio, o sistema se dirige para um modelo *core-shell* quando os metais componentes da nanoliga são fracamente miscíveis entre si,⁴² no entanto, é fundamental compreender que os fatores mencionados competem entre si e que não é possível prever a estrutura mais estável sem uma investigação criteriosa de cada caso.

A estabilidade dessas nanoligas pode ser investigada por métodos de dinâmica molecular baseados em potenciais empíricos ou semi-empíricos, para os quais existem uma variedade de algoritmos de otimização estrutural, tais como: *Basin-Hopping* Monte Carlo (BHMC),⁴³ *Revised Basin-Hopping* Monte Carlo (RBHMC),⁴⁴ algoritmos genéticos,^{45,46} pesquisa-tabu,⁴⁷ entre outros. Embora estes algoritmos sejam altamente eficientes na busca por mínimos globais de energia, a demanda computacional para executá-los cresce à medida que o número de átomos no sistema aumenta, uma vez que aumentam os mínimos locais a serem investigados (*e.g.*, a quantidade de mínimos locais para um sistema de 55 átomos é da ordem de 10^{10}).⁴⁸ Diante disso, outra abordagem que pode ser utilizada em vistas de encontrar o mínimo global energético das nanoligas é por meio do princípio de *design* estrutural, o qual diminui drasticamente a quantidade de configurações a serem exploradas, uma vez que reduz o conjunto de análise para sistemas representativos e não-duplicados. Por este motivo, pode-se usar uma abordagem de primeiros princípios como a teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) para investigar as estruturas de mínimo global energético, tomando sistemas químicos similares aos de interesse como ponto de partida.

Piotrowski *et al.*⁴⁹ investigaram nanoligas de Pt_nMT_{55-n} para os metais de transição (MT) Co, Rh e Au, usando a teoria do funcional da densidade. Com base no princípio de *design* estrutural, as nanoligas foram construídas com base nas estruturas icosaédricas (ICO) e cuboctaédricas (CUB) provenientes de *nanoclusters* de MT_{55} . Os autores mostraram que a formação de nanoligas de Pt_nCo_{55-n} e de Pt_nRh_{55-n} é energeticamente favorável para todas as composições estudadas, isto é, $n = 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$. Além disso, eles mostraram também que, para as composições $Pt_{42}Co_{13}$ e $Pt_{42}Rh_{13}$, a configuração ICO *core-shell* com átomos de Pt na região da superfície é a estrutura mais estável entre as investigadas. Por sua vez, nanoligas de Pt_nAu_{55-n} mostraram-se estáveis apenas na composição $Pt_{13}Au_{42}$, em que se verificou como o arranjo mais estável uma configuração ICO *core-shell* com átomos de Au na região da superfície.

Guedes-Sobrinho *et al.*⁵⁰ seguiram a mesma metodologia de Piotrowski⁴⁹ para investigar nanoligas de Pt_nMT_{55-n} , para os MT Fe, Co, Ni, Cu e Zn e $n = 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$. Os autores verificaram que todos os sistemas e composições investigados possuem energia de excesso negativa, isto é, todos são energeticamente favoráveis em comparação aos respectivos *nanoclusters* unários de 55 átomos dos metais presentes na nanoliga. As nanoligas de com Fe e Co mostraram preferência pela estrutura ICO para todas as composições estudadas. As nanoligas com Ni e Cu mostraram preferência pela estrutura ICO, exceto pela nanoligas de $Pt_{49}Ni_6$ e $Pt_{49}Cu_6$ que adotaram preferencialmente um arranjo desordenada. Por sua vez, as nanoligas com Zn mostraram preferência por estruturas tipicamente desordenadas para todas as composições.

Além disso, estruturas putativas de mínimo global energético (pGMC) mostraram preferência por átomos de Pt localizados na superfície da nanoliga, evidenciando estruturas *core-shell* para $\text{Pt}_{42}\text{Fe}_{13}$, $\text{Pt}_{42}\text{Co}_{13}$, $\text{Pt}_{42}\text{Ni}_{13}$ e $\text{Pt}_{42}\text{Cu}_{13}$.

Chaves *et al.*,⁵¹ também partiram do princípio de *design* estrutural para realizar um estudo sistemático das propriedades estruturais e de estabilidade de nanoligas de $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$, em que $m = 2, 3, \dots, 14$ estabelece o número total de átomos na nanoliga e $n = 0, 1, \dots, m$. Os autores verificaram que estas nanoligas têm energia de excesso negativa e, devido a isso, sua formação é favorável para a maioria dos casos, sendo exceções a molécula de PtCu e o *cluster* de Pt_{13}Cu . Além disso, os resultados deste estudo sugerem que a formação de uma estrutura *core-shell* com Cu na região de caroço e Pt na superfície começa a ficar evidente ainda no regime de poucos átomos, o que ocorre como um mecanismo de estabilização devido a liberação da tensão ao alocar o átomo de menor raio próximo ao centro de gravidade da nanoliga.

Como se pode observar, existem muitos estudos na literatura que investigam a estabilidade de nanoligas bimetálicas, em especial de Pt com metais de transição. Apesar disso, não existe uma investigação sistemática voltada para elucidar os mecanismos que levam à formação dessas nanoligas e apresentam tendências ao longo de períodos de transição e de um grupo. Para isso, há a necessidade de se explorar um conjunto maior de metais de transição, variando não somente a composição e a estrutura das nanoligas em prol de observar a estabilidade, mas também verificando quão influente são os parâmetros estruturais (como o raio atômico), energéticos (como a energia de superfície) e eletrônicos (como a transferência de carga) na formação destas nanoligas.

1.3 Objetivos

Esta dissertação tem o objetivo de investigar os mecanismos de formação de estruturas *core-shell* compostas por Pt e outros metais de transição por meio da teoria do funcional da densidade implementada no pacote de simulação computacional VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*). Para alcançar este objetivo, as seguintes atividades foram realizadas:

1. Investigar a estabilidade relativa e as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas dos sólidos de metais de transição (MT) localizados nos períodos 3d, 4d e 5d e confrontar com dados da literatura;
2. Investigar a estabilidade relativa e as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de *nanoclusters* de MT_{55} em sua estrutura putativa de menor energia e na estrutura icosaédrica para MT localizados nos períodos 3d, 4d e 5d;
3. Investigar a estabilidade relativa, as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas e os mecanismos envolvidos na formação de nanoligas de composição $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ e $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$, para MT dos períodos 3d, 4d e 5d nos grupos 8, 9, 10, 11 e 12 da tabela periódica.

2 METODOLOGIA

A simulação atomística de sistemas químicos pode ser realizada tanto por métodos empíricos e semi-empíricos como por métodos *ab initio*. Enquanto os métodos empíricos se preocupam em descrever a energia do sistema em termos de um campo de forças clássico, os métodos *ab initio* fornecem uma descrição baseada na mecânica quântica, fornecendo a energia por meio da resolução da equação de Schrödinger. Neste trabalho, o formalismo da mecânica quântica será empregado para descrever os sistemas químicos, uma vez que se deseja obter informações em nível eletrônico. Para isto, será empregada a metodologia da teoria do funcional da densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*).

2.1 Problema de Muitos Corpos

Para um sistema de muitos corpos composto por M núcleos atômicos e N elétrons interagentes, a equação de Schrödinger independente do tempo é dada por

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

em que $\{\mathbf{r}\} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ especifica o conjunto das coordenadas espaciais eletrônicas e $\{\mathbf{R}\} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ especifica o conjunto das coordenadas espaciais nucleares. O Hamiltoniano não-relativístico deste sistema é expresso por

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

no qual os dois primeiros termos representam a energia cinética dos elétrons e dos núcleos, respectivamente, e os três últimos representam a energia potencial elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente. Em unidades atômicas,ⁱ esses termos são expressos por

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

$$\hat{V}_{en} = -\sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}, \quad \hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad \hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (2.4)$$

em que M_α corresponde à massa do α -ésimo núcleo e Z_α e Z_β correspondem ao número atômico de dois núcleos distintos.

Para átomos e sistemas de muitos corpos com dois ou mais elétrons, a equação de Schrödinger não pode ser resolvida de forma analítica. Para se obter a solução desses sistemas, recorre-se, portanto, a aproximações, dentre as quais discute-se aqui a aproximação de Born-Oppenheimer.

ⁱ As unidades atômicas de Hartree conferem valor unitário à massa elementar (m_e), à carga elementar (e), à constante de Planck reduzida ($\hbar$) e à constante eletrostática ($k_e = 1/4\pi\epsilon_0$).

2.1.1 Aproximação de Born–Oppenheimer

A aproximação de Born–Oppenheimer⁵² parte da prerrogativa de que os núcleos apresentam massa muito maior do que a dos elétrons (dada à razão $m_{\text{próton}}/m_{\text{elétron}} \approx 1836$), o que implica que sua velocidade seja demasiadamente inferior à dos elétrons. Assim, assume-se que os elétrons estão se movimentando em um campo de núcleos fixos no espaço, de forma que a energia cinética nuclear passa a ser desconsiderada. Essa abordagem leva ao desacoplamento do movimento eletrônico-nuclear, o que permite que a função de onda total seja separável, isto é, pode ser escrita como um produto de funções, como segue

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \chi_m(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})\psi_m(\{\mathbf{R}\}), \quad (2.5)$$

em que $\chi_m(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$ é a função de onda eletrônica, cuja dependência é paramétrica em relação às coordenadas nucleares e $\psi_m(\{\mathbf{R}\})$ é a função de onda nuclear.ⁱⁱ

Desta forma, a equação de Schrödinger que descreve o movimento eletrônico pode ser escrita como

$$\hat{H}_{ele}\chi_m(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) = E_{ele,m}(\{\mathbf{R}\})\chi_m(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}), \quad (2.6)$$

em que $\hat{H}_{ele}$ é o Hamiltoniano eletrônico, dado por $\hat{H}_{ele} = \hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee}$, o qual tem a propriedade de comutar com quaisquer posições nucleares, isto é, $[\hat{H}_{ele}, \{\mathbf{R}\}] = 0$, garantindo que a energia eletrônica, $E_{ele,m}(\{\mathbf{R}\})$, possa ser determinada a partir de posições nucleares $\{\mathbf{R}\}$ distintas. Assim, o conjunto das energias eletrônicas obtidas para diferentes configurações nucleares é dado por uma superfície de energia potencial (SEP).

Desta forma, a energia total de um sistema para um conjunto de coordenadas nucleares fixas em $\{\mathbf{R}\}$ é expressa por

$$E_{tot}(\{\mathbf{R}\}) = E_{ele,m}(\{\mathbf{R}\}) + \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta>\alpha}^M \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|}, \quad (2.7)$$

cujo último termo refere-se à energia potencial núcleo-núcleo, que é constante haja vista que os núcleos não alteram suas posições.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

2.2.1 Fundamentação Para o Uso da Densidade Eletrônica

A apresentação do problema de muitos corpos foi realizada utilizando a função de onda dentro da abordagem da mecânica quântica de Schrödinger, no entanto um tratamento igualmente válido pode ser realizado para métodos que utilizam a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, como variável fundamental. Dentro desse contexto, os métodos baseados na densidade eletrônica apresentam

ⁱⁱ O subíndice m indica o estado eletrônico do sistema: estado fundamental ($m=0$), primeiro estado excitado ($m=1$) e assim por diante. No desenvolvimento da teoria do funcional da densidade, este subíndice será suprimido da energia eletrônica.

algumas vantagens em relação aos métodos baseados na função de onda (tais como Hartree–Fock e pós-Hartree–Fock). Uma dessas vantagens, em princípio, é o fato da função de onda ser uma quantidade abstrata, inserida no universo dos complexos – o que torna sua medição direta por meio de instrumentos físicos –, enquanto a densidade eletrônica é uma quantidade real e que pode ser mensurada experimentalmente. Além disso, para um sistema contendo N elétrons, os métodos baseados na função de onda avaliam $3N$ variáveis espaciais e N variáveis de *spin*, enquanto os métodos baseados na densidade eletrônica computam apenas três variáveis espaciais e uma variável de *spin*, reduzindo significativamente o custo computacional de cálculo de sistemas que contenham muitos elétrons.

Os primeiros estudos que descrevem a energia de um sistema como um funcional da densidade eletrônica foram publicados pelos pesquisadores Llewellyn Thomas e Enrico Fermi em 1927.⁵³ O modelo de Thomas–Fermi (TF) concebia uma abordagem estatística para aproximar a energia cinética de um gás uniforme de elétrons em um material em termos da sua densidade eletrônica. A energia eletrônica total no modelo de TF é dada por

$$E_{ele}^{TF}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) \nu_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.8)$$

em que o primeiro termo é a energia cinética, o segundo é a energia proveniente da interação eletrônica-nuclear e o terceiro é a energia potencial de repulsão eletrônica. O modelo de TF não contempla a energia de troca, a qual só foi implementada alguns anos mais tarde por Dirac, concebendo o modelo de Thomas–Fermi–Dirac (TFD).⁵⁴ Além disso, nenhum dos dois modelos contempla a contribuição energética de correlação eletrônica. No entanto, o que mais compromete a exatidão dos modelos de TF e TFD, é a aproximação grosseira da energia cinética, a qual é obtida a partir de uma descrição qualitativa de um gás de elétrons homogeneamente distribuídos.

2.2.2 Teoremas de Hohenberg–Kohn

Nos modelos de TF e de TFD, a energia do sistema é explicitada em termos da densidade eletrônica, no entanto, isso não prova que existe uma relação de dependência entre essas propriedades. Os pilares da teoria do funcional da densidade só foram de fato construídos pelos pesquisadores Pierre Hohenberg e Walter Kohn⁵⁵ em 1964 com a formulação dos teoremas de Hohenberg–Kohn (HK), em que foram concebidas prova matemáticas para demonstrar que a energia é um funcional da densidade eletrônica. As implicações desses teoremas serão discutidas a seguir e as demonstrações dos mesmos podem ser consultadas no Apêndice B.

Primeiro Teorema: *A densidade eletrônica de um sistema no estado fundamental e não-degenerado determina univocamente um potencial externo ν_{ext} , exceto por uma constante aditiva.*

Dada uma densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, determina-se um potencial externo, $\nu_{ext}(\mathbf{r})$, que é dado em termos de Z_α e R_α . A partir do número de elétrons e do potencial externo constrói-se

o Hamiltoniano correspondente, resolve-se a equação de Schrödinger e obtém-se uma função de onda no estado fundamental não-degenerada, Ψ_0 , a partir da qual se obtém uma quantidade observável no estado fundamental, $O[\rho(\mathbf{r})]$, que pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica. Esta relação de univocidade pode ser descrita como

$$\rho(\mathbf{r}) \implies \{N, Z_\alpha, R_\alpha\} \implies \hat{H} \implies \Psi_0(\mathbf{r}) \implies O[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.9)$$

A energia eletrônica do estado fundamental é uma quantidade observável que pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica, tal como segue

$$\begin{aligned} E_{ele}^0[\rho(\mathbf{r})] &= T[\rho(\mathbf{r})] + U_{ee}[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \\ &= F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int \nu_{ext}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

em que $T[\rho(\mathbf{r})]$ representa a energia cinética dos elétrons e $U_{ee}[\rho(\mathbf{r})]$ representa a energia proveniente das interações eletrônicas, a qual possui contribuições tanto de origem clássica (interações coulombianas) como de origem não-clássica. A soma desses dois termos resulta no funcional de HK, $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$, o qual contempla todas as energias puramente eletrônicas e devido a isso é chamado de funcional universal para sistemas que possuam a mesma quantidade de elétrons. O termo $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$, por sua vez, representa a energia de interação elétron-núcleo, gerada a partir de um potencial externo, $\nu_{ext}(\mathbf{r})$ e que difere para configurações nucleares distintas.

Segundo Teorema: *A densidade eletrônica do estado fundamental, ρ , é aquela que minimiza o funcional de energia do estado fundamental.*

O primeiro teorema apresenta uma forma geral de expressar a energia como um funcional da densidade eletrônica, no entanto, não assegura uma forma prática de calcular esta energia. O segundo teorema de HK baseia-se no fato de que, se $\rho_0(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica do estado fundamental, então existe um princípio de energia mínima para o funcional de energia, dado por

$$E_{ele}^0[\rho_0(\mathbf{r})] \leq E_{ele}^0[\rho'(\mathbf{r})] \implies E_{ele}^0[\rho_0(\mathbf{r})] = \min_{\rho(\mathbf{r})} E_{ele}^0[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.11)$$

em que $\rho'(\mathbf{r})$ é uma densidade eletrônica arbitrária que só descreve o estado fundamental quando se assume a igualdade acima.

Em síntese, os teoremas de HK afirmam que a energia do estado fundamental é de fato um funcional da densidade eletrônica e que a única densidade que minimiza a energia do estado fundamental é, de fato, a densidade eletrônica do estado fundamental. Ademais, os teoremas podem ser generalizados para abranger estados excitados e degenerados, desde que esteja certificado o princípio de v -representabilidade, isto é, para cada densidade eletrônica deve, necessariamente, ter um potencial externo associado a ela.

2.2.3 Formalismo de Kohn–Sham

Os teoremas de HK mostram que a energia eletrônica pode ser escrita como um funcional da densidade, no entanto, não é apresentada uma forma prática para construir este funcional, uma vez que o funcional de HK é desconhecido. Em 1965, os pesquisadores Walter Kohn e Lu Jeu Sham⁵⁶ apresentaram uma nova abordagem para este problema, originando o método de Kohn–Sham (KS). Neste método, a energia cinética pode ser escrita implicitamente em termos da densidade eletrônica, partindo da sua relação com os orbitais de KS, ψ_i , os quais são obtidos por solução de um elétron das equações de Schrödinger. Os orbitais de KS devem ser ortonormais, isto é, os vetores devem ser mutuamente ortogonais e devem possuir norma unitária. Para os estados ψ_i e ψ_j , são estabelecidas as seguintes condições de ortonormalidade:

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle = \langle \psi_j | \psi_j \rangle = 1 \quad e \quad \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \langle \psi_j | \psi_i \rangle = 0, \quad (2.12)$$

as quais também podem ser expressas, de forma compacta, por

$$\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad \text{em que} \quad \delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{para } i = j \\ 0, & \text{para } i \neq j \end{cases} \quad (2.13)$$

O método de KS propõe que um sistema real com elétrons interagentes pode ser descrito por meio de um sistema fictício com elétrons não-interagentes de mesma densidade eletrônica. O particionamento da energia eletrônica dentro dessa abordagem é dado por

$$E_{ele}[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_H[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.14)$$

O primeiro termo à direita da Equação 2.14 refere-se à energia cinética de um gás de elétrons não-interagentes e é dado por

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \langle \psi_i(\mathbf{r}) | \nabla^2 | \psi_i(\mathbf{r}) \rangle, \quad (2.15)$$

donde se observa uma dependência implícita em relação à densidade eletrônica, dado o seu vínculo com os orbitais de KS, ou seja,

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.16)$$

O segundo termo à direita da Equação 2.14 refere-se à energia potencial proveniente da interação elétron-elétron, dada em termos da densidade eletrônica, como é expresso em

$$V_H[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \int \nu_H[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}') \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (2.17)$$

em que $\nu_H[\rho(\mathbf{r})]$ é chamado de potencial de Hartree. O terceiro termo à direita da Equação 2.14 refere-se à energia proveniente da interação entre elétron-núcleo e é dado por

$$V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] = \int \nu_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = - \sum_{\alpha}^M \int \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.18)$$

Figura 1: Fluxograma esquemático do ciclo autoconsistente usado para resolver as equações de Kohn–Sham.

Fonte: Adaptado da Referência 57.

em que $\nu_{ext}(\mathbf{r})$ é chamado de potencial externo, tal como fora definido no formalismo de HK. Por fim, o quarto termo à direita da Equação 2.14 refere-se à energia de troca-correlação, a qual não possui uma forma universal, entretanto, deve contemplar as seguintes contribuições: (i) energia de troca eletrônica; (ii) energia de correlação eletrônica; (iii) correção da auto-interação eletrônica; (iv) correção da energia cinética, dada pela diferença entre a energia cinética de um sistema real com elétrons interagentes e a energia cinética de um sistema fictício com elétrons não-interagentes.

Conforme o teorema variacional, pode-se variar a energia eletrônica $E_{ele}[\rho(\mathbf{r})]$, desde que atento vínculo de que a densidade eletrônica do sistema seja fixa, donde decorre que

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (2.19)$$

Desse modo, pode-se minimizar a energia eletrônica pelo método dos multiplicadores de La-

grange, ou seja,

$$\delta \left(E_{ele}[\rho(\mathbf{r})] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right] \right) = 0, \quad (2.20)$$

o que resulta em

$$\int \delta \rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{\delta T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \nu_{ef}^{KS}[\rho(\mathbf{r})] - \mu \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (2.21)$$

em que $\nu_{ef}^{KS}[\rho(\mathbf{r})]$ é o potencial efetivo que representa a soma de todos os potenciais envolvidos no sistema, isto é,

$$\nu_{ef}^{KS}[\rho(\mathbf{r})] = \nu_{ext}(\mathbf{r}) + \nu_H[\rho(\mathbf{r})] + \nu_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.22)$$

em que $\nu_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ é o potencial de troca-correlação, o qual, por definição, é dado por

$$\nu_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.23)$$

A equação de KS de um elétron obtida é expressa dada por

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}}^2 + \nu_{ef}^{KS}[\rho(\mathbf{r})] \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.24)$$

a qual tem como solução os autovalores de KS para um elétron, ε_i . A resolução da equação de KS só pode ser obtida de forma auto-consistente, tal como esquematizado na Figura 1. Isso ocorre porque existem potenciais que dependem da densidade eletrônica e estes são necessários para calcular o potencial efetivo. Sabendo o potencial efetivo, pode-se resolver a equação de KS e obter os orbitais de KS, que, por sua vez, relacionam-se com a densidade eletrônica por meio da equação 2.16. Assim, em um ciclo iterativo, a auto-consistência é obtida quando a densidade de entrada e a densidade de saída apontam para energias eletrônicas convergentes conforme um parâmetro estipulado. Essas energias referem-se ao estado fundamental, $E_{ele}^0[\rho(\mathbf{r})]$, e relacionam-se com autovalores de KS por meio da relação

$$E_{ele}^0[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] - \int \nu_{xc}[\rho(\mathbf{r})]\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.25)$$

cujo somatório em i abrange todos os estados eletrônicos preenchidos.

A priori, a teoria do funcional da densidade permite que a energia eletrônica total de um sistema seja calculada de forma exata, desde que o funcional de troca-correlação seja conhecido. No entanto, não existe forma universal para expressar esse funcional e várias aproximações, cada qual com suas particularidades, podem ser usadas com esta finalidade.

2.2.4 Funcionais de Troca-Correlação

O funcional de troca-correlação, $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$, surge da combinação de dois efeitos mecânico-quânticos: (i) troca eletrônica, que surge devido à necessidade da função de onda ser antissimétrica diante a permutação de dois elétrons, haja vista que estes são partículas fermiônicas; (ii)

correlação eletrônica, que descreve a contribuição energética proveniente do acoplamento do movimento de um elétron em relação a todos os outros elétrons do sistema.

O primeiro funcional de troca-correlação proposto foi baseado na aproximação densidade local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*), a qual trata localmente um espaço não-homogêneo como um gás homogêneo de elétrons. Por consequência, o LDA descreve bem sistemas cuja densidade eletrônica é praticamente uniforme, no entanto, ele é bastante falho quando essa uniformidade é perdida. A aproximação do gradiente generalizado (GGA, do inglês *Generalized Gradient Approximation*), por sua vez, surge no sentido de descrever melhor sistemas em que a densidade eletrônica é inhomogênea. Chama-se esta aproximação de semi-local, pois ela avalia tanto a densidade eletrônica local usando o LDA, como o gradiente dessa densidade, de modo a corrigir os efeitos de não-localidade. De forma genérica, o funcional de troca-correlação para GGA é dado por

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.26)$$

o qual pode ser particionada nas contribuições de troca e de correlação separadamente, ou seja,

$$E_{xc}^{GGA} = E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] + E_c^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})], \quad (2.27)$$

Existem funcionais do tipo GGA expressos na literatura, cada qual com uma expressão diferente para ϵ_{xc}^{GGA} , sendo o funcional proposto por Perdew–Burke–Ernzenhof (PBE)⁵⁸ um dos mais usados. O funcional de troca eletrônica dentro da abordagem de PBE é expresso como

$$E_x^{PBE}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] F_x^{PBE}(s) d\mathbf{r} \quad (2.28)$$

em que $\epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ é a energia de troca por partícula de um gás de elétrons uniforme proveniente de LDA, cuja expressão exata é dada por

$$\epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4\pi} k_F, \quad \text{sendo } k_F = [3\pi^2 \rho(\mathbf{r})]^{1/3}, \quad (2.29)$$

em que k_F é o vetor de onda de Fermi. A função $F_x^{PBE}(s)$ é chamada de fator de intensificação e tem a função de modificar a energia exata de troca proveniente de LDA. Desta forma, sua expressão é dada por

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \left[\frac{\kappa}{(1 + \frac{\mu}{\kappa} s^2)} \right], \quad \text{sendo } s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2\rho(\mathbf{r})k_F}, \quad (2.30)$$

em que $\kappa = 0,804$ e $\mu = 0,219$ e s é um gradiente reduzido da densidade escalado em termos de k_F .

O funcional de correlação na abordagem PBE é expresso como

$$E_c^{PBE}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_c^{LDA}(r_s) + H_c^{PBE}(r_s, t)] d\mathbf{r}, \quad (2.31)$$

em que $\epsilon_c^{LDA}(r_s)$ é a energia de correlação por partícula de um gás de elétrons uniforme proveniente de LDA, e diferentemente da energia de troca por partícula, não tem uma forma exata conhecida,^{59,60} exceto para os limites de alta e de baixa densidade. Para densidade intermediárias a esses extremos, constroem-se interpolações usando métodos numéricos a partir de Monte Carlo quântico.⁶¹ Os limites de baixa e alta densidade são expressos em termos do raio de Wigner-Seitz, definido como o raio de uma esfera cujo volume é igual ao volume médio por átomo em um sólido, que se relaciona com a densidade eletrônica por meio de $r_s = [3/4\pi\rho(\mathbf{r})]^{1/3}$. O limite de baixa densidade estabelece que o movimento é restrito a pequenas vibrações ao redor das posições de equilíbrio e resulta na energia de correlação por partícula da forma

$$\epsilon_c^{LDA}(r_s) = \lim_{\rho(\mathbf{r}) \rightarrow 0} \frac{e^2}{a_0} \rho(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{0,438}{r_s} + \frac{1,33}{r_s^{3/2}} - \frac{1,47}{r_s^2} + \dots \right\}, \quad (2.32)$$

em que os últimos dois termos são originados da energia de ponto-zero correspondente ao movimento vibracional. O limite de alta densidade, por sua vez, é dado pela expressão

$$\epsilon_c^{LDA}(r_s) = \lim_{\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \infty} \frac{e^2}{a_0} \rho(\mathbf{r}) \left\{ \frac{1 - \ln 2}{\pi^2} \ln(r_s) - 0,071 + \dots \right\}. \quad (2.33)$$

em que o primeiro termo da expansão é o mais importante para expressar a energia de correlação por partícula no limite de alta densidade, devido à contribuição do fator $\ln(r_s)$.

A função $H_c^{PBE}(r_s, t)$ expressa a contribuição do gradiente da densidade eletrônica no funcional de correlação e é dada por

$$H_c^{PBE}[(r_s, t)] = \gamma \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}, \quad (2.34)$$

em que t é um gradiente adimensional da densidade eletrônica, dado por

$$t = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{2\rho(\mathbf{r})k_S} \quad \text{em que} \quad k_S = \left(\frac{4k_F}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (2.35)$$

onde k_S é o número de onda de Thomas–Fermi e A é um fator ajustável, que possui a seguinte forma

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(\frac{-\epsilon_c^{LDA}(r_s)}{\gamma} \right) - 1 \right]^{-1}, \quad \text{sendo} \quad \beta = 0,066725 \quad \text{e} \quad \gamma = \frac{(1 - \ln 2)}{\pi^2}. \quad (2.36)$$

2.3 Função-Base: Ondas-Planas

Em física do estado sólido, geralmente utilizam-se funções base de ondas-planas para expandir os orbitais de KS, dadas as simplificações provenientes do teorema de Bloch que permitem sua descrição periódica. A função de onda que descreve cada orbital de KS pode ser escrita em termos de funções de Bloch,⁶² como expresso em

$$\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} u_i(\mathbf{r}), \quad (2.37)$$

em que $\mathbf{k}$ é o vetor do espaço recíproco na primeira zona de Brillouin (ZB) e $u_i(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ representa as funções periódicas de Bloch, as quais devem possuir periodicidade idêntica à rede cristalina e podem ser expandidas em uma série de Fourier em um conjunto de ondas-planas.

$$u_i(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}) e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.38)$$

em que c_i determina os coeficientes da série, $\mathbf{G}$ os vetores no espaço recíproco e Ω representa o volume da célula unitária.

De modo geral, quanto maior for o conjunto de ondas-planas utilizado, melhor será a descrição dos orbitais de KS. É conveniente, no entanto, utilizar uma quantidade de ondas-planas que descrevam adequadamente os orbitais de KS, mas não consumam tanto recurso computacional. Na prática, estipula-se a energia cinética da onda $(1/2)|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2$ como a energia de corte, E_c , uma vez que os vetores de onda $\mathbf{k} + \mathbf{G}$ são mais importantes para a descrição dos orbitais de KS do que as demais. Sendo assim, os orbitais de KS podem ser expandidos como

$$\psi_i(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}}^{\frac{1}{2}|\mathbf{k}+\mathbf{G}|^2 < E_c} c_i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.39)$$

As vantagens de usar ondas-planas residem no fato de que elas são bases completas e independentes das posições atômicas, diferentemente de funções base localizadas. Uma desvantagem, porém, é a necessidade de usar um conjunto de função base muito maior do que seria utilizado para bases localizadas, principalmente quando se deseja descrever elétrons de regiões mais internas do átomo. Isto ocorre porque as funções de onda que descrevem estes elétrons tendem a oscilar muito rapidamente e serem muito localizadas, requerendo altos valores de energia de corte e, conseqüentemente, pequenos comprimentos de onda, para serem descritas.

2.3.1 Método do Projetor de Ondas Aumentadas

O método de pseudopotencial (PP)⁶³⁻⁶⁵ surge como uma forma de contornar o problema de custo computacional exigido pelo uso de ondas-planas. Neste método, os elétrons são separados em duas categorias: (i) elétrons de caroço, cujas funções de onda oscilam muito rapidamente; (ii) elétrons de valência, que oscilam nas regiões próximas ao núcleo, dada a necessidade de manter a ortogonalidade com os estados de caroço. Feita essa distinção, os graus de liberdade dos elétrons de caroço são suprimidos e um estado congelado (FCA, do inglês *Frozen-Core Approximation*) é adotado, o que, por sua vez, não interfere na descrição da estrutura eletrônica do sistema, uma vez que os elétrons de caroço não participam das ligações químicas e seu potencial é praticamente constante em quaisquer ambientes químicos. Desta forma, os elétrons de valência, também oscilarão menos nas regiões próximas ao núcleo, uma vez que não terão a necessidade de serem ortogonais aos estados de caroço que agora estão congelados.

O método de ondas aumentadas (APW, do inglês *Augmented Plane Waves*) proposto por Slater,⁶⁶ por sua vez, é um método que contempla todos os elétrons (AE, do inglês *All Electrons*)

usado para descrever a estrutura eletrônica de sistemas periódicos. A principal característica deste método consiste em particionar o espaço atômico em duas regiões: (i) região de aumento: esferas centradas nos átomos, cujas funções de onda são expandidas em funções base localizadas; (ii) região intersticial: região fora das esferas, cujas funções de onda podem ser expandidas em ondas-planas e onde ocorrem as ligações químicas.

O método do projetor de ondas aumentadas (PAW, do inglês *Projector Augmented Wave Method*), desenvolvido por Peter Blöchl, é, basicamente, uma extensão do método PP e do método APW.⁶⁷ Este método consiste em mapear a função de onda exata, $|\psi_i\rangle$, também chamada de função AE, por meio de uma função de onda auxiliar suave, $|\tilde{\psi}_i\rangle$, chamada de pseudofunção, de tal forma que esta última seja suave na região de aumento e tenha rápida convergência quando expandida em ondas-planas na região intersticial. A função auxiliar deve se relacionar com a função exata por meio de uma transformação linear dada por

$$|\psi_i\rangle = \hat{\mathcal{T}}|\tilde{\psi}_i\rangle, \quad (2.40)$$

em que $\hat{\mathcal{T}}$ é o operador de transformação linear escolhido de forma adequada. Uma vez que as funções de onda exatas são suaves a uma certa distância do núcleo, o operador de transformação linear pode ser escrito por meio de um operador unitário que descreve além do raio de aumento e um somatório que descreve as contribuições atômicas centradas no átomo, isto é,

$$\hat{\mathcal{T}} = 1 + \sum_a \hat{\mathcal{T}}^a, \quad (2.41)$$

em que o índice a representa um determinado átomo e $\hat{\mathcal{T}}^a = \hat{\mathcal{T}}^a(\mathbf{r} - \mathbf{R}^a) = 0$ para $|\mathbf{r} - \mathbf{R}^a| > r_c^a$, ou seja, ele não atua fora do raio de corte r_c^a , o qual é convenientemente escolhido para que não haja sobreposição entre as esferas de aumento.

Dentro da esfera de aumento, tanto a função de onda exata como a pseudofunção podem ser expandidas em onda parciais, $|\phi_i^a\rangle$ e $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$, como expresso em

$$|\psi_i^a\rangle = \sum_i c_i^a |\phi_i^a\rangle \quad \text{e} \quad |\tilde{\psi}_i^a\rangle = \sum_i c_i^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle, \quad (2.42)$$

em que c_i^a são os coeficientes da expansão. Aplicando o operador de transformação linear, $\hat{\mathcal{T}}^a$, sobre a onda parcial, obtém-se

$$|\phi_i^a\rangle = (1 + \sum_a \hat{\mathcal{T}}^a) |\tilde{\phi}_i^a\rangle \implies \sum_a \hat{\mathcal{T}}^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle = |\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle. \quad (2.43)$$

Desta maneira, a função de onda exata pode ser escrita como uma combinação entre a pseudofunção e as ondas parciais, dada por

$$|\psi_i\rangle = |\tilde{\psi}_i\rangle - \sum_a \sum_i c_i^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle + \sum_a \sum_i c_i^a |\phi_i^a\rangle. \quad (2.44)$$

Como se trata de uma transformação linear, os coeficientes c_i^a devem ser produtos escalares e, para serem tratados como tal, devem ser escritos como

$$c_i^a = \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_i \rangle \quad (2.45)$$

Figura 2: Representação esquemática do particionamento da função de onda exata no método PAW.

Fonte: Adaptado da Referência 68.

em que $\langle \tilde{p}_i^a |$ representa uma função projetora para cada pseudo-onda dentro da esfera de aumento (o mesmo se aplicada para $|\psi_i\rangle$, pois os coeficientes são iguais).

Assim, para que não haja sobreposição entre duas esferas de aumento, a expansão de um centro da pseudofunção, $|\psi_i^a\rangle = \sum_i \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_i \rangle |\tilde{\phi}_i^a\rangle$, deve ser idêntica a $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$ dentro da esfera de aumento, o que implica nas relações de completude e de ortonormalidade, isto é,

$$\sum_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle \langle \tilde{p}_i^a| = 1 \quad \text{e} \quad \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_j^a \rangle = \delta_{i,j}, \quad (2.46)$$

o que quer dizer que as pseudofunções e as ondas parciais são mutualmente ortormais dentro da esfera de aumento. Essas considerações levam à forma fechada do operador de transformação linear, isto é,

$$\hat{\mathcal{T}} = \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a| \quad (2.47)$$

Por fim, a função de onda exata, $|\psi_i\rangle$, pode ser particionada em

$$|\psi_i\rangle = |\tilde{\psi}_i\rangle + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_i \rangle. \quad (2.48)$$

e convenientemente simplificada introduzindo o conceito de expansão de um centro,

$$|\psi_i\rangle = |\tilde{\psi}_i\rangle + \sum_a |\psi_i^a\rangle - \sum_a |\tilde{\psi}_i^a\rangle. \quad (2.49)$$

Na Figura 2, segue uma representação esquemática desse particionamento a partir das seguintes funções: (i) $|\psi_i\rangle$ é a função de onda exata; (ii) $|\tilde{\psi}_i\rangle$ é a função de onda auxiliar (também chamada de pseudofunção), a qual deve ser suave nas regiões de aumento e idêntica à função de onda exata nas regiões intersticiais; (iii) $|\psi_i^a\rangle$ é uma onda parcial suave, a qual deve ser idêntica à função de onda exata nas regiões de aumento e deve tender a zero quando se afasta dela; (iv) $|\tilde{\psi}_i^a\rangle$ é uma onda parcial de cancelamento, a qual deve ser idêntica à pseudofunção na região de aumento e idêntica à função de onda parcial suave na região intersticial.

2.4 Detalhes Computacionais

2.4.1 Código Computacional: VASP

Atualmente existem variados códigos computacionais no mercado que podem ser utilizados para performar cálculos de primeiros princípios (do latim, *ab initio*). Neste trabalho, optou-se pelo código computacional VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*), o qual utiliza a teoria do funcional da densidade para realizar a simulação de sistemas quânticos. Neste código estão implementados o método de pseudopotenciais (PP) e o método do projetor de ondas aumentadas (PAW), ambos dentro de uma abordagem periódica que utiliza um conjunto de ondas-planas como função-base. Os arquivos de entrada do VASP usados para a maior parte dos cálculos são: INCAR, POTCAR, POSCAR e KPOINTS.

O arquivo INCAR é a chave central do VASP, pois é a partir dele em que se define como o cálculo deverá proceder. Dentro desse arquivo, uma grande quantidade de *strings* podem ser modificadas com intuito de determinar os parâmetros de interesse. Entre essas *strings*, existem aquelas que atuam sobre a energia de corte da onda-plana (ENCUT), sobre a relaxação eletrônica (NELM, NELMIN, NELMDL), sobre os parâmetros de convergência (EDIFF e EDIFFG), sobre a mistura de carga (AMIX, BMIX, AMIX_MAG, BMIX_MAG), sobre a relaxação iônica (NSW, IBRION, ISIF), sobre a integração na ZB (ISMear, SIGMA), entre outras.

O arquivo POTCAR apresenta todas as informações a respeito do pseudopotencial ou do projetor escolhido, além de informações inerentes às espécies atômicas, como sua massa atômica e sua valência. Cada arquivo POTCAR refere-se a uma única espécie atômica, em que estão designados quantos e quais são os elétrons de valência ou de caroço. Ainda, em cada arquivo há um valor recomendado de energia cinética de corte para as ondas-planas. Quando o sistema estudado possui mais de uma espécie atômica, os arquivos POTCAR podem ser concatenados, de modo a formar um único POTCAR com todas as informações de interesse. Na Tabela 1, podem ser encontrados todos os projetores usados nesse projeto, bem como as energias de corte recomendadas (ENMAX) e o número de elétrons de valência (Z_{VAL}) para cada uma das espécies.

No arquivo POSCAR especifica-se uma rede cristalina, que consiste em um arranjo regular de pontos que definem uma célula unitária, e uma base contendo as posições atômicas. A repetição desta base nos pontos da rede cristalina determina a estrutura cristalina. Na primeira linha deste arquivo, faz-se um comentário; na segunda, especifica-se o fator de escala que será usado para ajustar todos os vetores de rede e coordenadas atômicas; da terceira à quinta linha escreve-se os vetores da rede cristalina; na sexta linha detalha-se a ordem e o número de átomos por espécie que serão enunciados nas linhas subseqüentes ao especificar as posições atômicas. Ainda, as espécies atômicas devem aparecer na mesma ordem em que são mencionadas no arquivo POTCAR.

O arquivo KPOINTS especifica quantos pontos-**k** serão usados para integrar a ZB. Para gerar esses pontos, diferentes métodos podem ser seguidos: (i) geração automática de uma

Tabela 1: Especificação do metal de transição (MT), do número de elétrons de valência (Z_{VAL}) e da energia de corte recomendada (ENMAX) dos projetores PAW usados para os cálculos de DFT-PBE.

MT	Z_{VAL}	ENMAX (eV)	Projetores PAW
Sc	11	378,961	Sc_s_GW 05Dec2013
Ti	12	383,774	Ti_s_GW 05Dec2013
V	13	382,321	V_sv_GW 05Dec2013
Cr	14	384,932	Cr_s_GW 05Dec2013
Mn	7	278,466	Mn_GW 31Mar2010
Fe	8	321,007	Fe_GW 31Mar2010
Co	9	323,400	Co_GW 31Mar2010
Ni	10	357,323	Ni_GW 31Mar2010
Cu	11	417,039	Cu_GW 19May2006
Zn	12	328,191	Zn_GW 09Oct2010
Y	11	339,758	Y_sv_GW 05Dec2013
Zr	12	346,364	Zr_sv_GW 05Dec2013
Nb	13	353,872	Nb_sv_GW 05Dec2013
Mo	14	344,914	Mo_sv_GW 05Dec2013
Tc	15	351,044	Tc_sv_GW 05Dec2013
Ru	16	348,106	Ru_sv_GW 05Dec2013
Rh	9	247,408	Rh_GW 06Mar2008
Pd	10	250,925	Pd_GW 06Mar2008
Ag	11	249,844	Ag_GW 06Mar2008
Cd	12	254,045	Cd_f_GW 18May2010
Lu	9	154,992	Lu_3 06Sep2000
Hf	12	282,964	Hf_sv_GW 16Jan2015
Ta	13	286,008	Ta_sv_GW 23Mar2010
W	14	317,132	W_sv_GW 23Mar2010
Re	15	317,012	Re_sv_GW 23Mar2010
Os	16	319,773	Os_sv_GW 23Mar2010
Ir	17	319,843	Ir_sv_GW 23Mar2010
Pt	10	248,716	Pt_GW 10Mar2009
Au	11	248,344	Au_GW 23Mar2010
Hg	12	233,204	Hg 06Sep2000

Fonte: Autoria Própria

malha de pontos- $\mathbf{k}$, a qual apenas requer como entrada a origem para a formação da malha e as subdivisões da ZB em cada direção; (ii) por meio de *strings* que determinam pontos específicos na ZB, tal como o ponto- Γ usado para cálculos de sistemas gasosos (tais como átomos, moléculas, clusters etc.); (iii) de forma explícita, que é geralmente usado para quando se deseja selecionar mais de um ponto específico na ZB, sendo especificadas as coordenadas e os pesos dos pontos- $\mathbf{k}$ no início do cálculo por meio de um arquivo denominado IBZKPT.

2.4.2 Parâmetros Seleccionados: Sólidos Cristalinos

Antes de iniciar o cálculo dos sólidos cristalinos, foram feitos testes de convergência para determinar os melhores parâmetros que deveriam ser incluídos no cálculo de otimização estrutural envolvendo tensor de *stress*. Essa etapa foi necessária pois a convergência do tensor de *stress* é mais lenta do que a da energia total. Dentro da abordagem de ondas-planas, sabe-se que a energia de corte especifica o número de ondas-planas, as quais são usadas para a descrição dos orbitais de KS e que o número de pontos- $\mathbf{k}$ determina o quão bem será descrita a integração da ZB. Por este motivo, optou-se por realizar os testes de convergência usando propriedades de interesse em função da energia da corte e, também, em função da densidade de pontos- $\mathbf{k}$.

Como o objetivo desse trabalho consiste em descrever sistemas que envolvem metais de transição dos períodos $3d$, $4d$ e $5d$, optou-se por realizar testes de convergência para as estruturas cristalinas representativas de cada um dos três períodos. Para isso, foram escolhidos os metais do grupo 8 em suas estruturas cristalinas mais estáveis (Fe bcc, Ru hcp e Os hcp), pelo fato destes se encontrarem no meio do período de transição, local em que a energia dos estados mais populados da banda- d são próximos à energia de Fermi.⁶⁹ Para o sistema Fe bcc, a convergência foi testada para as seguintes propriedades: o parâmetro de rede no equilíbrio da célula bcc (a_0), o momento magnético total (m_T) e a energia (E). Para os sistemas de Ru e Os hcp, as propriedades investigadas foram: os parâmetros de rede no equilíbrio da célula hcp (a_0 e c_0) e a energia (E). Todas as propriedades de interesse são apresentadas graficamente na Figura 3 como quantidades relativas aos valores obtidos com a maior energia de corte e com a maior densidade de pontos- $\mathbf{k}$.

Os testes de convergência em função da energia de corte foram realizados fixando-se a densidade de $50 \text{ k}\text{\AA}^{-3}$ e variando-se a energia de corte (E_{corte}) em relação ao valor de ENMAX. As energias de corte testadas foram obtidas de acordo $E_{\text{corte}} = N \times \text{ENMAX}$, em que N representa um fator que varia de 1,00 até 2,50, com incrementos de 0,25 a cada medida. Verificou-se que as propriedades de interesse encontram-se totalmente convergidas quando $N = 2,00$ e, portanto, estipulou-se este valor para todos os cálculos tensor de *stress*.

Os testes de convergência em função da densidade de pontos- $\mathbf{k}$ foram realizados fixando-se a energia de corte em $2,00 \times \text{ENMAX}$ para cada sistema e variando-se o número da densidade de 5 a $80 \text{ k}\text{\AA}^{-3}$, com incrementos de $5 \text{ k}\text{\AA}^{-3}$ a cada medida. Observou-se que as propriedades começam a convergir para valores acima da densidade de $30 \text{ k}\text{\AA}^{-3}$, apesar de pequenas oscilações para algumas propriedades. Para garantir a eficiência do cálculo na transferibilidade para outros

Figura 3: Testes de convergência das propriedades de interesse em função da energia de corte e da densidade de pontos- $\mathbf{k}$.

Fonte: Autoria Própria

sistemas, optou-se por usar uma densidade um pouco acima, isto é, de pontos- $\mathbf{k}$ de $50 \text{ k}\text{\AA}^{-3}$, a qual ainda apresenta bom custo computacional.

Diante disso, calculou-se o tensor de *stress* de todas as estruturas cristalinas usando a energia de corte e a densidade de pontos- $\mathbf{k}$ observadas no testes de convergência para todos os metais de transição dos períodos $3d$, $4d$ e $5d$. Após chegar em um volume de equilíbrio, as estruturas foram recalculadas usando $N = 1,125$ para os sólidos mais estáveis. Isso foi realizado com a finalidade de igualar a energia de corte à dos átomos livres e das superfícies e minimizar a imprecisão no cálculo da energia de coesão e da energia de superfície. *A priori*, o valor de ENMAX é suficiente para se obter a energia total de quaisquer sistemas, porém este valor pode não ser suficientemente preciso para se obter algumas propriedades específicas e, devido a isso, optou-se por usar um valor de 12,5 % superior ao recomendado.

Em síntese, utilizou-se como energia de corte o valor de $2,00 \times \text{ENMAX}$ para cálculos de tensor de *stress* e de $1,125 \times \text{ENMAX}$ para cálculos de energia total. Para todas as estruturas cristalinas, utilizou-se a densidade de 50 pontos- $\mathbf{k}$ para a integração da ZB, tomou-se o valor de 10^{-7} eV como parâmetro de convergência da energia total e estipulou-se que o equilíbrio estrutural deveria ser obtido quando forças menores do que $0,010 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$ estivessem atuando sobre os átomos. Todos os cálculos foram realizados usando uma abordagem *spin*-polarizada.

2.4.3 Parâmetros Seleccionados: Superfícies

A escolha por cada superfície foi baseada na estrutura cristalina de menor energia para cada período de transição. Ao todo, foram construídas 8 superfícies do tipo fcc(111) (para Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt e Au), 6 superfícies do tipo hcp(0001) (para Co, Zn, Ru, Cd, Os e Hg) e 1 superfície do tipo bcc(001) (para Fe). Para as superfícies do tipo fcc(111), hcp(0001) e bcc(110) foram construídos *slabs* com 12, 11 e 9 camadas, respectivamente. Para todas as superfícies, o valor da energia de corte foi estipulado como $1,125 \times \text{ENMAX}$, a integração da ZB foi realizada usando uma malha de pontos- $\mathbf{k}$ de $30 \times 30 \times 1$ e o tamanho da região de vácuo entre duas superfícies foi estabelecido como 20 . Ademais, utilizou-se o valor de 10^{-7} eV como parâmetro de convergência da energia e, para obter o equilíbrio estrutural, estipulou-se forças menores do que $0,010 \text{ eV}\text{\AA}^{-1}$ sobre os átomos.

2.4.4 Parâmetros Seleccionados: Átomos Livres, Nanoclusters e Nanoligas

Para o cálculo dos átomos livres, construiu-se uma supercélula ortorrômbica de tamanho $20 \times 21 \times 22$ para evitar a interação de um átomo com sua imagem periódica. Dentro do VASP, a energia dos átomos livres é sempre calculada com relação a uma configuração de referência concedida pelo pseudopotencial ou pelo projetor usado. Desta forma, optou-se pelo uso de uma caixa não-cúbica, a qual não permite que essa configuração de referência entre no cálculo de energia total do átomo livre. Para o cálculo dos *nanoclusters* de MT_{55} foram empregadas caixas cúbicas com diferentes tamanhos, 22 a $28 \text{ \AA}$, o que pode ser visto na Tabela 2. Esses tamanhos

Tabela 2: Especificação do comprimento das arestas das caixas cúbicas (em Å) usadas na construção de *nanoclusters* de MT_{55} e de nanoligas de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ e $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$ para que não haja interação com suas imagens periódicas.

Metal de Transição Comprimento da aresta (Å)									
Sc 26	Ti 22	V 22	Cr 22	Mn 22	Fe 22	Co 22	Ni 22	Cu 22	Zn 22
Y 28	Zr 24	Nb 22	Mo 22	Tc 23	Ru 23	Rh 23	Pd 22	Ag 24	Cd 24
Lu 27	Hf 24	Ta 22	W 22	Re 23	Os 23	Ir 22	Pt 22	Au 22	Hg 26

Fonte: Autoria Própria

foram determinados previamente em um estudo realizado por Piotrowski *et al.*⁷⁰ e leva em consideração tanto o tamanho quanto o formato dos *nanoclusters* de modo a evitar a interação destes com suas imagens periódicas. Para as nanoligas nas composições estudadas ($\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ e $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$), construiu-se a caixa periódica com o mesmo tamanho do *nanocluster* de MT_{55} do MT que compõem a nanoliga.

Assim sendo, os três sistemas gasosos (átomos livres, *nanoclusters* e nanoligas) foram calculados com energia de corte de $1,125 \times \text{ENMAX}$. Como parâmetro de convergência para a energia total fixou-se o valor de 10^{-5} eV e estipulou-se que a convergência é obtida quando forças menores do que $0,0250 \text{ eV Å}^{-1}$ estivessem agindo sobre os átomos. Para descrever a integração da ZB, apenas o ponto- Γ foi utilizado, dado que não há dispersão dos estados eletrônicos em outros pontos da ZB.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos ao longo do projeto de mestrado que contribuíram para elucidação do mecanismo de formação de nanoligas *core-shell* bimetálicas combinando Pt com outros metais de transição (MT). Para maior organização, este capítulo será dividido nas seguintes seções: (3.1) Propriedades de sólidos cristalinos de metais de transição em quatro diferentes estruturas cristalinas; (3.2) Propriedades de *nanoclusters* unários de MT₅₅ em suas configurações putativas de menor energia e na configuração icosaédrica; (3.3) Propriedades de nanoligas bimetálicas de composições Pt₁₃MT₄₂ e Pt₄₂MT₁₃ com diferentes configurações estruturais; (3.4) Mecanismos de formação de nanoligas *core-shell* contendo Pt com outros metais de transição.

3.1 Sólidos Cristalinos

Sólidos (*bulk*) de metais de transição são investigados há muitas décadas e existe uma vasta literatura de suporte que será usada neste estudo como referência.^{69,71-74} A princípio, estes sólidos foram investigados para validar a metodologia empregada nesse estudo ao confrontar os resultados com dados da literatura. Em segundo passo, estes resultados foram usados como parâmetros de referência para a investigação das partículas em nanoescala.

3.1.1 Construção das Estruturas

Nesse projeto, sólidos de metais dos períodos 3d, 4d e 5d dos grupos de Sc a Zn (*i.e.*, grupo 3 a 12) da tabela periódica foram construídos com as seguintes estruturas cristalinas: cúbica simples (sc, do inglês *simple cubic*), cúbica de corpo centrado (bcc, do inglês *body-centered cubic*), cúbica de face centrada (fcc, do inglês *face-centered cubic*) e hexagonal compacta (hcp, do inglês *hexagonal close-packed*), tal como são apresentadas na Figura 4.a. Sabe-se que os sólidos adotam um empacotamento específico dependendo das condições ambientes em que se encontram, no entanto, para esse trabalho estritamente teórico, as quatro estruturas cristalinas foram construídas, pois havia o interesse de se averiguar a estabilidade relativa entre elas e observar tendências ao longo dos períodos de transição.

3.1.2 Estabilidade Relativa

Para o estudo da estabilidade relativa das estruturas cristalinas tomou-se a estrutura fcc como de referência por se tratar de uma estrutura altamente compacta. Para isso, definiu-se a energia relativa das estruturas cristalinas com relação à energia da estrutura fcc como sendo

$$\Delta E_{\text{fcc}}^i = E_{\text{tot}}^i - E_{\text{tot}}^{\text{fcc}}, \quad (3.1)$$

Figura 4: (a) Estruturas cristalinas construídas para cada metal de transição investigado; (b) Energias relativas das estruturas cristalinas com relação às energias das estruturas fcc em função do número atômico dos metais de transição dos períodos 3d, 4d e 5d.

Fonte: Autoria Própria

em que E_{tot}^{fcc} é a energia da estrutura fcc por átomo na célula unitária e E_{tot}^i é a energia total por átomo na célula unitária da estrutura cristalina (bcc, fcc, hcp ou sc) a que se refere.

Na Figura 4.b, pode-se verificar que metais de transição de um mesmo grupo costumam ter preferência pela mesma estrutura cristalina, indicando que o preenchimento da banda-*d* direciona a preferência do sistema em adotar determinada estrutura cristalina. Mais especificamente, observou-se que metais de transição dos grupos 3, 4, 7, 8 e 12 têm preferência pela estrutura hcp, metais de transição dos grupos 5 e 6 têm preferência pela estrutura bcc e metais de transição

dos grupos 9, 10 e 11 têm preferência pela estrutura fcc; as duas exceções são Fe e Co, que adotam, respectivamente, bcc e hcp. Todas as estruturas de menor energia calculadas coincidem com dados encontrados na literatura, tanto experimental⁶⁹ quanto teórica,⁷⁴ exceto para Mn e Hg, cujas estruturas de menor energia (*i.e.*, uma estrutura denominada α -Mn,⁷⁵ proveniente do antiferromagnetismo de Mn e uma estrutura romboédrica para o Hg,⁷⁶ que surge devido a um pronunciado efeito relativístico) não foram investigadas nesse estudo.

Os metais de transição formam ligações não-direcionais, o que favorece a maximização do número de ligações e, por este motivo, as estruturas cristalinas de maior compactação possível (*i.e.*, a estrutura fcc e a estrutura hcp) são os arranjos mais estáveis; adicionalmente, é possível observar também que essas duas estruturas têm energias próximas entre si para todos os casos investigados indicando polimorfismo estrutural. Em contrapartida, nenhum metal de transição adotou a estrutura sc, uma vez que o número de ligações é minimizado nesse empacotamento. Para os metais no final dos períodos, no entanto, as estruturas sc têm pequenas diferenças de energia quando comparadas às demais estruturas, o que ocorre devido à maior direcionalidade das ligações quando a banda-*d* encontra-se totalmente preenchida.

3.1.3 Propriedades Estruturais

Os parâmetros de rede calculados nesse projeto (*i.e.*, a_0 para bcc e para fcc; a_0 e c_0 para hcp) são apresentados na Tabela 3; vale observar que nenhum metal de transição adotou preferencialmente a estrutura sc e, por isso, não há nenhuma menção ao seu parâmetro de rede nesse capítulo. Os parâmetros de rede observados aproximam-se bastante dos valores relatados na literatura,⁶⁹ com erros relativos absolutos de até 1,74%. Esses erros, no entanto, são relativamente pequenos e estão de acordo com o erro previsto para o funcional PBE no cálculo de parâmetro de rede, tal como observado por Haas *et al.*^{73,77} para vários metais de transição, o que indica que a metodologia empregada nesse estudo tem alta precisão quanto à determinação estrutural.

Ainda ao que se refere aos parâmetros de rede, averiguou-se, também, se a razão entre os parâmetros de rede das estruturas hcp, isto é c_0/a_0 , aproxima-se do valor geométrico ideal de 1,633. Verificou-se que as razões das estruturas calculadas têm diferenças de, no máximo, 5% abaixo do valor ideal para maioria dos metais de transição, com exceção de Zn e Cd, cujas diferenças foram de 14,3% e 15,3% acima. A discrepância averiguada para as estruturas de Zn e Cd também é observada para os dados experimentais referenciados na Tabela 3 e para dados de natureza teórica na literatura. Esse comportamento pode ser explicado por efeitos eletrônicos relativos ao preenchimento completo da banda-*d* que ocasionam uma distorção na forma de uma compressão uniaxial ao longo do eixo c_0 .⁷⁸

Para averiguar o número de vizinhos mais próximos aos átomos na estrutura cristalina, pode-se recorrer ao conceito de número de coordenação efetivo (do inglês *Effective Coordination Number*) formulado por Hoppe *et al.*⁷⁹ no final da década de 70 e recentemente aperfeiçoado por Da Silva *et al.*⁸⁰ Diferentemente do número de coordenação usual por átomo, coordenação

Tabela 3: Comparação entre os sistemas cristalinos mais estáveis calculados nesse projeto com dados experimentais encontrados na literatura.⁶⁹ As propriedades apresentadas são: parâmetros de rede, a_0 e c_0 (em Å) e energias de coesão, E_{coh} (em eV/átomo), em que η_{a_0} , η_{c_0} e $\eta_{E_{coh}}$ (em %) são erros relativos aos dados experimentais.

	$a_0^{\text{exp}} (c_0^{\text{exp}})$	$a_0^{\text{calc}} (c_0^{\text{calc}})$	$\eta_{a_0} (\eta_{c_0})$	E_{coh}^{exp}	E_{coh}^{calc}	$\eta_{E_{coh}}$
Sc hcp	3,31 (5,27)	3,32 (5,16)	0,30 (−2,09)	−3,90	−4,12	−5,64
Ti hcp	2,95 (4,68)	2,94 (4,66)	−0,34 (−0,43)	−4,85	−5,28	−8,86
V bcc	3,03	2,99	−1,32	−5,31	−5,37	−1,13
Cr bcc	2,88	2,85	−1,04	−4,10	−4,10	0,00
Mn hcp		2,47 (3,99)			−3,83	
Fe bcc	2,87	2,82	−1,74	−4,28	−4,90	−14,48
Co hcp	2,51 (4,07)	2,49 (4,02)	−0,79 (−1,23)	−4,39	−4,93	−12,30
Ni fcc	3,52	3,52	0,00	−4,44	−4,68	−5,40
Cu fcc	3,61	3,63	0,55	−3,49	−3,51	−0,57
Zn hcp	2,66 (4,95)	2,65 (4,99)	−0,38 (0,81)	−1,35	−1,10	18,52
Y hcp	3,65 (5,73)	3,66 (5,67)	0,27 (−1,05)	−4,37	−4,19	4,12
Zr hcp	3,23 (5,15)	3,23 (5,16)	0,00 (0,19)	−6,25	−6,19	0,96
Nb bcc	3,30	3,31	0,30	−7,57	−6,98	7,79
Mo bcc	3,15	3,16	0,32	−6,82	−6,30	7,62
Tc hcp	2,74 (4,40)	2,75 (4,40)	0,36 (0,00)	−6,85	−6,90	−0,73
Ru hcp	2,71 (4,28)	2,72 (4,29)	0,37 (0,23)	−6,74	−6,75	−0,15
Rh fcc	3,80	3,82	0,53	−5,75	−5,86	−1,91
Pd fcc	3,89	3,94	1,28	−3,89	−3,77	3,08
Ag fcc	4,09	4,15	1,47	−2,95	−2,53	14,23
Cd hcp	2,98 (5,62)	3,02 (5,64)	1,34 (0,36)	−1,16	−0,74	36,21
Lu hcp	3,50 (5,55)	3,52 (5,48)	0,57 (−1,26)	−4,43	−4,12	7,00
Hf hcp	3,19 (5,05)	3,20 (5,06)	0,31 (0,20)	−6,44	−6,43	0,16
Ta bcc	3,30	3,32	0,61	−8,10	−8,12	−0,25
W bcc	3,16	3,18	0,63	−8,90	−8,38	5,84
Re hcp	2,76 (4,46)	2,77 (4,47)	0,36 (0,22)	−8,03	−7,81	2,74
Os hcp	2,74 (4,32)	2,75 (4,35)	0,36 (0,69)	−8,17	−8,36	−2,32
Ir fcc	3,84	3,87	0,78	−6,94	−7,36	−6,05
Pt fcc	3,92	3,96	1,02	−5,84	−5,45	6,68
Au fcc	4,08	4,15	1,72	−3,81	−3,05	19,95
Hg hcp		3,59 (5,63)			−0,18	

Fonte: Autoria Própria

Figura 5: Comprimento de ligação médio entre os átomos (d_{av}) obtidos para as diferentes estruturas cristalinas investigadas (bcc, fcc, hcp e sc) e energia de coesão, E_{coh} , para os sistemas cristalinos mais estáveis calculados em comparação a dados da literatura⁶⁹ (as estruturas experimentais de Mn e não correspondem às mais estáveis calculadas).

Fonte: Autoria Própria

efetivo, ECN, possibilita o uso de diferentes funções-peso para a obtenção da propriedade por átomo i . Essas funções descrevem o peso de cada interação em relação ao comprimento de ligação entre cada par de átomos, podendo, inclusive, resultar em um número não-inteiro para o ECN. Matematicamente, ECN_i é dado por

$$ECN_i = \sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right] \quad (3.2)$$

cuja unidade de medida é dada em termos do número de vizinhos mais próximos (NNN, do inglês *Nearest Neighbor Number*), em que a sexta potência é um ajuste realizado para que em casos particulares o valor de ECN_i aproxime-se do número de coordenação para cada átomo; nessa equação, d_{ij} refere-se à distância do átomo i ao átomo j e d_{av}^i refere-se ao comprimento de ligação médio por átomo, ambos expressos em angstrom (Å). O comprimento de ligação médio

por átomo deve ser obtido de forma auto-consistente, de acordo com

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}. \quad (3.3)$$

Assim, para um conjunto particular de N átomos, define-se o número de coordenação efetivo médio, ECN, como

$$\text{ECN} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \text{ECN}_i, \quad (3.4)$$

e o comprimento de ligação médio, d_{av} , como

$$d_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{av}^i. \quad (3.5)$$

Para as estruturas bcc, fcc e sc, foram observados valores ECN iguais a 11,63 NNN, 12,00 NNN e 6,00 NNN, respectivamente. O valor ideal de ECN para a estrutura hcp é 12,00 NNN, assim como para a estrutura fcc, dado que são estruturas de máxima compactação; apesar disso, as estruturas hcp investigadas apresentaram valores variáveis de ECN, dividindo-se em duas categorias: (i) metais com banda- d semi-preenchida, que apresentaram valores entre 11,88 NNN e 11,99 NNN; (ii) metais com a banda- d totalmente preenchida (no caso, Zn e Cd), que apresentaram valores próximos de 11,00 NNN. A diminuição do valor de ECN provém da distorção das estruturas hcp de Zn e Cd, tal como apontado durante a discussão da alta razão entre seus parâmetros de rede.

Observa-se na Figura 5.a uma tendência parabólica das curvas de d_{av} em função do número atômico ao longo dos períodos de transição para as quatro estruturas cristalinas investigadas; isto indica que o preenchimento da banda- d tem influencia direta no quão próximos os átomos se encontram uns aos outros. Uma forma de quantificar esse comprimento é por meio do modelo de esferas rígidas, em que o raio cristalino é definido como a distância entre dois átomos vizinhos partindo do centro de cada um; por consequência, o raio cristalino médio pode ser obtido considerando metade do comprimento de ligação médio, isto é, $R_{MT} = d_{av}/2$. De modo geral, verificou-se que o raio metálico aumenta do primeiro período de transição ($3d$) para o segundo ($4d$), porém, do segundo para o terceiro período ($5d$) não parece haver mudanças tão significativas para metais de um mesmo grupo; a explicação para esta última observação provém de uma contração lantanídica, experimentada pela baixa blindagem dos elétrons $4f$, que faz com que os orbitais $6s$ sejam atraídos fortemente em direção ao núcleo e, consequentemente, ocorre a diminuição do tamanho do átomo.

3.1.4 Propriedades Energéticas

A energia de coesão, E_{coh} , é uma propriedade energética que pode ser utilizada para definir a intensidade da ligação entre os átomos de um sistema, isto é, quanta energia é necessária

Tabela 4: Número de coordenação efetivo médio (ECN), comprimento de ligação médio (d_{av}), raio cristalino médio ($R_{MT} = d_{av}/2$) e momento magnético (m_T), obtidos para as estruturas cristalinas mais estáveis calculadas.

MT	Estrutura	ECN (NNN)	d_{av} (Å)	R_{MT} (Å)	m_T (μ_B /átomo)
Sc	hcp	11,90	3,26	1,63	0,093
Ti	hcp	11,96	2,91	1,46	0,001
V	bcc	11,63	2,67	1,34	0,035
Cr	bcc	11,63	2,54	1,27	0,000
Mn	hcp	11,99	2,46	1,23	0,000
Fe	bcc	11,63	2,52	1,26	2,161
Co	hcp	11,99	2,48	1,24	1,580
Ni	fcc	11,99	2,48	1,24	0,632
Cu	fcc	12,00	2,57	1,28	0,000
Zn	hcp	11,02	2,75	1,38	0,000
Y	hcp	11,88	3,59	1,80	0,067
Zr	hcp	11,97	3,21	1,60	0,001
Nb	bcc	11,63	2,95	1,48	0,008
Mo	bcc	11,63	2,82	1,41	0,000
Tc	hcp	11,98	2,73	1,36	0,001
Ru	hcp	11,94	2,69	1,34	0,000
Rh	fcc	12,00	2,70	1,35	0,002
Pd	fcc	12,00	2,78	1,39	0,392
Ag	fcc	12,00	2,93	1,46	0,001
Cd	hcp	10,88	3,14	1,57	0,001
Lu	hcp	11,90	3,46	1,73	0,002
Hf	hcp	11,95	3,16	1,58	0,000
Ta	bcc	11,63	2,95	1,48	0,000
W	bcc	11,63	2,84	1,42	0,001
Re	hcp	11,99	2,76	1,38	0,000
Os	hcp	11,95	2,72	1,36	0,003
Ir	fcc	12,00	2,74	1,37	0,000
Pt	fcc	12,00	2,80	1,40	0,003
Au	fcc	12,00	2,94	1,47	0,000
Hg	hcp	11,92	3,54	1,77	0,000

Fonte: Autoria Própria

para separar um sólido em átomos isolados e, por definição, no estado gasoso. Estabelecendo, de forma arbitrária, que energias de coesão negativas referem-se sistemas ligados, define-se

$$E_{\text{coh}} = E_{\text{tot}}^{\text{sólido}} - E_{\text{tot}}^{\text{átomo livre}}, \quad (3.6)$$

em que $E_{\text{tot}}^{\text{sólido}}$ é a energia de um sólido cristalino por átomo presente na célula unitária e $E_{\text{tot}}^{\text{átomo livre}}$ é a energia do respectivo átomo livre.

Observa-se que a maioria das E_{coh} calculadas estão em conformidade com dados experimentais, como pode ser consultado na Tabela 3, apesar de divergirem para alguns casos específicos, como para: (i) as estruturas de Fe e Co, em que foram observadas diferenças de $-14,48\%$ e $-12,30\%$, em relação aos valores experimentais, o que está relacionado com o fato do funcional PBE descrever os sistemas ferromagnéticos mais fortemente ligados do que eles realmente são, tal como apontado no estudo feito por Lejaeghere *et al.*,⁸¹ em que foram observadas diferenças de -12% e -16% em relação aos valores experimentais; (ii) as estruturas de Zn, Ag, Cd e Au, cujas energias de coesão diferiram, respectivamente, em 18% , 14% , 36% e 19% dos valores experimentais, o que provém do fato do funcional PBE descrever os sistemas com banda-*d* totalmente preenchida mais fracamente ligados do que eles realmente são, o que também é corroborado pelo estudo de Lejaeghere *et al.*, cujas diferenças apresentadas foram 20% , 16% , 37% e 19% , respectivamente, em comparação às experimentais.

Desta forma, apesar do PBE superestimar a intensidade da energia de coesão para metais ferromagnéticos e subestimar a de alguns metais com banda-*d* total ou quase totalmente preenchida, pode-se dizer que ele é bastante preciso em relação a outros funcionais para se obter a energia de coesão de metais de transição, com erros médios absolutos na ordem de poucas dezenas de meV em relação aos dados experimentais como aponta Jahnthon *et al.*.⁷⁴

Na Figura 5.b, observa-se um comportamento parabólico para as curvas de energia de coesão ao longo dos períodos de transição para as estruturas cristalinas mais estáveis. Pode-se verificar que o comportamento parabólico está de acordo com dados da literatura^{69,82} e a explicação para a parabolicidade da curva tem relação com o deslocamento da banda de Fermi sobre a banda-*d* dos metais de transição, o que será discutida de forma mais abrangente na próxima subseção uma vez que se trata de um efeito de origem eletrônica.

3.1.5 Propriedades Eletrônicas

As ligações metálicas em um sólido cristalino são altamente delocalizadas, uma vez que não há orbitais de valência suficientes fazer ligação com todos os átomos vizinhos. Por este motivo, utilizou-se de um modelo de ligantes para representar estes sólidos, em que o sólido é representado por uma banda de energia, definida a partir de orbitais ligantes e antiligantes. Por definição, a energia de Fermi refere-se à energia do orbital ocupado mais energético. Em um período de transição, a energia de Fermi desloca-se para a direita da banda-*d*, à medida que o número de elétrons de valência do sistema aumenta, tal como pode ser observado na Figura 6

por meio da análise dos gráficos de densidade de estados (DOS) de metais do período $4d$ em suas estruturas cristalinas mais estáveis. Para metais que estão no meio do período de transição, a energia de Fermi fica localizada no centro ou perto do centro da banda- d destes metais, que é exatamente o ponto em que encontra-se a interface energética entre os orbitais ligantes e antiligantes.

Desta forma, o comportamento parabólico do comprimento de ligação médio e da energia de coesão, tal como apresentadas nas subseções anteriores, ocorre porque os elétrons, seguindo o princípio de Aufbau, começam a preencher primeiramente os orbitais de menor energia, isto é, os orbitais ligantes. Esse preenchimento faz com que forças interatômicas atrativas prevaleçam, diminuindo os comprimentos de ligação e aumentando o valor absoluto da energia de coesão. No meio do período de transição, os orbitais ligantes tornam-se completamente preenchidos e é para esses metais de transição que ocorrem os menores comprimentos de ligação e o maiores valores absolutos para a energia de coesão, dentro do período correspondente. A partir do meio do período, os elétrons subsequentes começam a preencher os orbitais antiligantes, aumentando as forças repulsivas entre os átomos e, por conseguinte, acarretando em maior distância entre os átomos e energia de coesão menos expressiva.

Na Figura 5.b, pode-se observar, ainda, um desvio do comportamento parabólico nos sólidos de alguns metais de transição, em especial os sólidos de Cr, Mn, Fe e Co no período $3d$, em que se observam energias de coesão com menor intensidade do que o esperado; esse comportamento anômalo pode ser explicado pelo fato de que estes metais apresentarem comportamento magnético (*e.g.*, Cr e Mn são antiferromagnéticos e Fe e Co são ferromagnéticos), o que previne a formação de ligações covalentes por elétrons- d comprometidos com as interações magnéticas, diminuindo, por conseguinte, o valor absoluto da energia de coesão; para os sistemas de Fe e de Co, cujo momento magnético é alto (4), o comportamento eletrônico interfere até mesmo em aspectos estruturais como o comprimento de ligação, gerando um pequeno desvio do comportamento parabólico como pode ser observado na Figura 5.a. Já os metais de transição dos períodos $4d$ e $5d$ também mostram desvios no comportamento parabólico da energia de coesão, porém com menor intensidade do que os referidos metais no período $3d$; esses desvios, porém, não são observados para os comprimentos de ligação desses metais.

Outra propriedade eletrônica investigada para os sólidos cristalinos dos metais de transição foi o momento magnético. Por meio de uma abordagem *spin*-polarizada, define-se momento magnético como sendo a diferença entre o número de elétrons com *spin-up* e o número de elétrons com *spin-down*. Na Tabela 4 são apresentados os valores de momento magnético por átomo na célula unitária dos sólidos mais estáveis investigados. Observou-se que a maioria dos sistemas investigados não são magnéticos, sendo as estruturas de Fe bcc, Co hcp, Ni fcc e Pd fcc as únicas que apresentaram valores apreciáveis de momento magnético, cujas magnitudes foram de 2,161 μ_B /átomo, 1,580 μ_B /átomo, 0,632 μ_B /átomo e 0,392 μ_B /átomo. Esses valores encontram-se em concordância com as estruturas de Fe bcc, Co hcp e Ni fcc para cálculos que

Figura 6: Densidade de estados (DOS) de metais de transição do período 4d em suas estruturas cristalinas mais estáveis. Observa-se o deslocamento da energia de Fermi sobre a banda-*d* à medida que há um aumento no número de elétrons de valência.

Fonte: Autoria Própria

utilizam o funcional LDA sob uma abordagem *spin*-polarizada, com discrepâncias de 0,46 %, 1,28 % e -34,0%, respectivamente;⁸³ neste último caso, apesar da alta porcentagem, a diferença entre os cálculos é de apenas $0,200 \mu_B/\text{átomo}$. Para o Pd fcc, o comportamento magnético é verificado na literatura apenas para estruturas com volume expandido.⁸⁴

3.2 Nanoclusters de MT₅₅

O estudo sobre os *nanoclusters* de 55 átomos de metais de transição, MT₅₅, tendo dois propósitos em vista: (i) verificar a mudança de comportamento dos sólidos cristalinos para sistemas unários em nanoescala; (ii) verificar as propriedades dos *nanoclusters* de MT₅₅ provenientes do estudo realizado por Piotrowski *et al.*⁷⁰ e utilizar essas estruturas de referência para as nanoligas bimetalicas de 55 átomos de interesse deste projeto de pesquisa.

3.2.1 Construção das Estruturas

Recentemente, o Grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais realizou um amplo estudo envolvendo *nanoclusters* unários de 55 átomos para 42 metais da tabela periódica, incluindo os 30 metais de transição dos períodos 3d, 4d e 5d.⁷⁰ Em busca de configurações putativas de mínimo global energético (pGMC) dos *nanoclusters* de 55 átomos, Piotrowski *et al.* realizaram uma investigação sistemática cobrindo um grande número de estruturas diferenciadas, tais como configurações de alta e baixa simetria, configurações abertas e fragmentos de sólidos cristalinos. Apesar do estudo mencionado envolver tanto metais simples (*i.e.*, metais que possuem apenas orbitas *s* e *p*) quanto metais de transição, apenas as seguintes estruturas referentes aos *nanoclusters* pGMC de MT₅₅ integram o presente trabalho: estrutura icosaédrica (ICO);⁸⁵ fragmentos de fcc (FCCf);⁸⁶ fragmentos de hcp (HCPf);⁸⁶ estrutura politetraédrica (PTH);^{87,88} estrutura distorcida de núcleo reduzido (DRC);⁸⁹ estrutura do tipo-roda (WHE).⁸⁸

Dentre as estruturas investigadas, a estrutura ICO regular de simetria I_h é uma configuração especial, uma vez que possui alta compactação e maximiza a esfericidade, o que tende a aumentar a estabilidade das partículas finitas em nanoescala. Por este motivo, optou-se por reproduzir nesse projeto de pesquisa não somente as estruturas pGMC observadas por Piotrowski *et al.*⁷⁰ como também a estrutura ICO para cada MT₅₅.

3.2.2 Estabilidade Relativa

Neste trabalho, apenas as estruturas pGMC do trabalho de Piotrowski *et al.*⁷⁰ e a estrutura ICO foram reproduzidas. A energia total da estrutura ICO regular para cada MT₅₅ foi usada como parâmetro de referência, ΔE^{ICO} , para as demais estruturas de mesma composição, de acordo com a equação

$$\Delta E_{\text{ICO}} = E_{\text{tot}}^{\text{pGMC}} - E_{\text{tot}}^{\text{ICO}}, \quad (3.7)$$

em que $E_{\text{tot}}^{\text{pGMC}}$ é a energia total do *nanocluster* pGMC de composição MT₅₅ e $E_{\text{tot}}^{\text{ICO}}$ é a energia total da configuração ICO regular de mesma composição. As estruturas pGMC dos MT₅₅ investigados podem ser consultadas na Figura 7.a, na qual são observadas: 11 estruturas ICO, 6 estruturas DRC, 5 estruturas HCPf, 5 estruturas FCCf, 2 estruturas PTH e 1 estrutura WHE. Na Figura 7.b são apresentadas as energias relativas das estruturas pGMC (em preto) em comparação com a estrutura ICO regular (em vermelho) de mesma composição.

Figura 7: (a) Configurações putativas de mínimo global energético (pGMC) para cada *nanocluster* de metal de transição com 55 átomos (MT_{55}), em que aparecem as estruturas: icosaédrica (ICO), fragmentos de fcc (FCCf), fragmentos de hcp (HCPf), politetraédrica (PTH), distorcida de núcleo reduzido (DRC) e hcp tipo-roda (WHE); (b) Energia relativa (em eV) dos *nanoclusters* pGMC (em preto) às respectivas estruturas ICO simétricas (em vermelho).

Fonte: Autoria Própria

Na Figura 7.b, pode-se verificar que a estrutura ICO regular é a própria pGMC para os *nanoclusters* de Sc₅₅, Co₅₅, Y₅₅, Ag₅₅, Lu₅₅ e Hg₅₅. Os *nanoclusters* de Ti₅₅, Ni₅₅, Cu₅₅, Hf₅₅ e Re₅₅ também adotam preferencialmente a estrutura ICO, porém, nesses casos, a estrutura regular é meta-estável, ou seja, a quebra de simetria gera outro mínimo global energético. Para os *nanoclusters* de Sc₅₅, Co₅₅, Ni₅₅, Cu₅₅ e Ag₅₅, as constatações aqui observadas são corroboradas pelo estudo dirigido por Rapps *et al.*,⁸⁶ em que, por meio de uma técnica experimental denominada *trapped-ion electron diffraction* (TIED) e cálculos teóricos de DFT, a estrutura ICO foi verificada como o arranjo mais estável entre as estruturas investigadas.

As estruturas pGMC de Mo₅₅, W₅₅, Ta₅₅ e Nb₅₅ foram as que apresentaram as maiores energias relativas à estrutura ICO, com magnitudes de $-5,89$ eV, $-8,63$ eV, $-10,1$ eV e $-15,8$ eV, respectivamente, e todas apresentaram estruturas HCPf como pGMC. Batista *et al.*⁹⁰ verificaram que as estruturas pGMC de Nb₅₅ e Mo₅₅ são de fato estruturas HCPf, porém os fragmentos são distintos entre si. A estrutura HCPf de Nb₅₅ observada por Batista *et al.* apresentou energia relativa à estrutura ICO bastante similar à verificada no presente estudo (apenas 0,1 eV de diferença). Por sua vez, a estrutura HCPf de Mo₅₅ observada por Batista *et al.* mostrou-se muito mais estável do que a verificada nesse estudo (diferença de $-7,43$ eV); como ambas estruturas são geometricamente idênticas, uma possível explicação pode ser o uso de um projetor mais atual que foi aqui empregado para cálculos contendo Mo.

3.2.3 Propriedades Estruturais

Como reportado na seção anterior, a estrutura ICO (regular ou distorcida) aparece como a pGMC para os *nanoclusters* de Sc₅₅, Ti₅₅, Co₅₅, Ni₅₅, Cu₅₅, Y₅₅, Ag₅₅, Lu₅₅, Hf₅₅, Re₅₅ e Hg₅₅. Todos esses *nanoclusters* apresentam 13 átomos na região de caroço e 42 átomos na região de superfície. Para o caso da estrutura regular, os átomos podem ainda ser classificados em 5 grupos de átomos equivalentes de acordo com Da Silva *et al.*: (i) 1 átomo no centro de gravidade da estrutura; (ii) um conjunto de 12 átomos na primeira camada ao redor do átomo central; (iii) um conjunto de 12 átomos nos pontos de mais baixa coordenação da superfície; (iv) um conjunto de 6 átomos na superfície localizados nas arestas curtas; (v) um conjunto de 24 átomos na superfície localizados nas arestas longas.⁹¹

Os fragmentos de sólidos HCPf e FCCf são estruturas compactas e são adotadas como pGMC por um grande número de *nanoclusters* de MT₅₅, especialmente por metais com estados-*d* parcialmente preenchidos localizados no centro do período de transição, mais especificamente, nos grupos de 5 a 10 da tabela periódica. Esses fragmentos sólidos possuem defeitos estruturais, com poucos átomos nas extremidades, o que promove menor corrugação da superfície e os torna mais favoráveis termodinamicamente. Os cinco *nanoclusters* que adotaram a estrutura HCPf (Cr₅₅, Nb₅₅ e Mo₅₅, Ta₅₅ e W₅₅) apresentaram 11 átomos na região de caroço e 44 na região de superfície; apesar disso, dois fragmentos diferentes foram verificados, sendo um deles referente às estruturas de Cr₅₅, Mo₅₅ e W₅₅ e o outro às estruturas de Nb₅₅ e Ta₅₅, fato que já

Tabela 5: Energia de ligação (E_b), número de coordenação efetiva (ECN), e comprimento de ligação médio (d_{av}), número de átomos no caroço (N_c) e na superfície (N_s) de *nanoclusters* pGMC de 55 átomos, em que aparecem as estruturas: icosaédrica (ICO), fragmentos de fcc (FCCf), fragmentos de hcp (HCPf), politetraédrica (PTH), distorcida de núcleo reduzido (DRC) e hcp tipo-roda (WHE).

MT ₅₅	Estrutura	E_b (eV/átomo)	ECN (NNN)	d_{av} (Å)	m_T (μ_B /átomo)	N_c	N_s
Sc ₅₅	ICO	-3,28	8,27	3,17	0,709	13	42
Ti ₅₅	ICO	-4,23	8,00	2,78	0,072	13	42
V ₅₅	DRC	-4,16	5,74	2,36	0,018	10	45
Cr ₅₅	HCPf	-2,67	7,07	2,47	0,000	11	44
Mn ₅₅	PTH	-2,82	8,23	2,54	0,164	14	41
Fe ₅₅	PTH	-3,83	8,23	2,50	2,800	12	43
Co ₅₅	ICO	-3,93	8,35	2,44	1,909	13	42
Ni ₅₅	ICO	-3,75	8,38	2,44	0,727	13	42
Cu ₅₅	ICO	-2,87	8,37	2,52	0,054	13	42
Zn ₅₅	DRC	-0,73	7,27	2,66	0,000	9	46
Y ₅₅	ICO	-3,37	8,31	3,48	0,564	13	42
Zr ₅₅	DRC	-5,14	7,53	3,02	0,000	10	45
Nb ₅₅	HCPf	-5,72	7,27	2,78	0,018	11	44
Mo ₅₅	HCPf	-4,74	7,27	2,66	0,000	11	44
Tc ₅₅	FCCf	-5,52	7,50	2,60	0,018	8	47
Ru ₅₅	FCCf	-5,27	7,55	2,58	0,109	8	47
Rh ₅₅	FCCf	-4,67	7,96	2,63	0,527	10	45
Pd ₅₅	FCCf	-2,95	7,92	2,72	0,364	10	45
Ag ₅₅	ICO	-2,06	8,39	2,90	0,054	13	42
Cd ₅₅	DRC	-0,46	7,08	3,07	0,000	9	46
Lu ₅₅	ICO	-3,28	8,30	3,37	0,673	13	42
Hf ₅₅	ICO	-5,26	8,09	3,03	0,000	13	42
Ta ₅₅	HCPf	-6,52	7,41	2,70	0,054	11	44
W ₅₅	HCPf	-6,67	7,41	2,70	0,000	11	44
Re ₅₅	ICO	-6,15	8,13	2,67	0,018	13	42
Os ₅₅	FCCf	-6,58	7,83	2,62	0,036	10	45
Ir ₅₅	WHE	-5,94	6,27	2,58	0,018	7	48
Pt ₅₅	DRC	-4,52	6,84	2,67	0,000	9	46
Au ₅₅	DRC	-2,56	6,52	2,80	0,018	7	48
Hg ₅₅	ICO	-0,12	8,41	3,58	0,000	13	42

Fonte: Autoria Própria

havia sido observado por Batista *et al.*⁹⁰ para as estruturas de HCPf de Nb₅₅ e Mo₅₅. Os cinco *nanoclusters* que adotaram a estrutura FCCf puderam ser classificados em dois tipos: (i) Rh₅₅, Pd₅₅ e Os₅₅, que possuem 10 átomos na região de caroço e 45 na superfície; (ii) Ru₅₅ e Tc₅₅ que possuem 8 átomos na região no caroço e 47 na superfície. No estudo realizado por Rapps *et al.*⁸⁶ as estruturas pGMC de Ru₅₅ e Rh₅₅ são fragmentos de sólidos de alta compactação, tal como observado aqui, no entanto, Rapps *et al.* discordam em relação a Pd₅₅, ao afirmar que a estrutura ICO é o arranjo mais estável para *nanoclusters* dessa composição.

A estrutura PTH é uma estrutura compacta de simetria C_{2v} , cujo arranjo espacial é dado por icosaedros que se interpenetram. Nesse estudo, os *nanoclusters* que adotam a estrutura PTH dividem-se em dois tipos: (i) Fe₅₅, que possui 12 átomos no caroço (43 na superfície); (ii) Mn₅₅, que possui 14 átomos no caroço (41 na superfície). A principal diferença entre essas duas estruturas é uma rotação de 90° de um icosaedro dentro da estrutura, afetando o número de átomos enclausurados na região de caroço. Tanto a pGMC de Fe₅₅ como a de Mn₅₅ estão de acordo com o estudo de Rapps *et al.*⁸⁶ A estrutura pGMC de Fe₅₅ apresentou energia bastante próxima à respectiva ICO regular, o que, neste caso, ocorre por similaridade estrutural, proveniente da alta esfericidade da partícula, claramente menor do que a estrutura ICO devido ao maior número de átomos na superfície, mas ainda assim bastante pronunciada.

A estrutura DRC é uma estrutura não-simétrica, de baixa compactação, com poucos átomos localizados na região de caroço (de 7 a 10 átomos). Os *nanoclusters* que adotaram essa estrutura podem ser classificados em três tipos: (i) V₅₅ e Zr₅₅, que possuem 10 átomos no caroço (45 na superfície); (ii) Zn₅₅, Cd₅₅ e Pt₅₅, que possuem 9 átomos no caroço (46 na superfície); (iii) Au₅₅, que possui 7 átomos no caroço (48 na superfície). Ao que se refere às pGMC de V₅₅ e Zr₅₅, observou-se uma discordância em relação ao estudo realizado por Rapps *et al.*,⁸⁶ no qual os *nanoclusters* mostram preferência por estruturas ICO distorcidas. As pGMC de Pt₅₅ e Au₅₅ estão de acordo com o estudo realizado por Da Silva *et al.*,⁹¹ que realizaram uma comparação direta com a estrutura ICO e mostraram que a presença de mais átomos na superfície da estrutura DRC favorece o abaixamento da energia, liberando a tensão dos átomos da região de caroço.

A estrutura WHE também é uma estrutura de baixa compactação que possui número reduzido de átomos no caroço, no entanto, diferentemente da estrutura DRC, ela não é desordenada e provém de um fragmento específico da estrutura hcp, em que se sobrepõem três camadas de átomos. Nesse estudo, essa estrutura foi observada como a pGMC para um único *nanocluster*, Ir₅₅, que possui 7 átomos na região do caroço (48 na superfície). Assim como para as estruturas DRC, a maximização de átomos na superfície leva a um abaixamento da energia total do sistema, tal como apontaram Li *et al.*⁸⁸ em seu estudo.

O conceito de ECN usado para caracterizar os sólidos cristalinos de metais de transição pode também ser usado para caracterizar os *nanoclusters*. Como este conceito pondera as ligações considerando os vizinhos mais próximos, ele pode ser aplicado tanto para sistemas periódico quanto para sistemas finitos com alto ou baixo grau de simetria. Sendo assim, para

cada *nanocluster* ICO regular investigado, observaram-se valores de ECN médio menores do que o valor geométrico ideal que é de 8,50 NNN; especificamente, foram observados valores de ECN médio entre 7,40 e 8,42 NNN para os *nanoclusters* ICO regulares, sendo a única exceção o de Mo₅₅, cujo valor de ECN foi 6,74 NNN, decorrente de vários átomos na superfície com número de coordenação bastante reduzido.

O átomo central dos *nanoclusters* ICO regulares, localizado na região de caroço, apresentou ECN de 12,00 NNN para todos os casos, com exceção da estrutura de Mn₅₅, em que este valor foi de 11,68 NNN. Os átomos na primeira camada, também localizados na região de caroço, apresentaram valores de ECN idênticos, sendo este valor localizado entre 10,61 NNN e 11,86 NNN conforme a composição, mostrando que os átomos de caroço têm comportamento similar aos átomos dos sólidos de maior estabilidade. Os átomos na região de superfície da estrutura ICO regular apresentaram diferentes valores de ECN para átomos não-equivalentes, resultando em três categorias: (i) 12 átomos com ECN fixos em um valor entre 4,78 NNN e 5,92 NNN, com exceção de Mo₅₅ cujo valor fixo foi de 3,45 NNN; (ii) 6 átomos com ECN fixos em um valor entre 7,28 NNN e 7,94 NNN, com exceção de Mo₅₅, Fe₅₅ e V₅₅, cujos valores fixos foram próximos de 9,00 NNN; (iii) 24 átomos com ECN fixos em um valor entre 6,35 NNN e 7,92 NNN, com exceção de Mo₅₅, cujo valor fixo foi de 5,38 NNN. Quanto aos *nanoclusters* que adotaram estruturas ICO não-regulares como pGMC (Ti₅₅, Ni₅₅, Cu₅₅, Hf₅₅ e Re₅₅), observaram-se valores de ECN por átomo similares aos respectivos *nanoclusters* ICO regulares. No entanto, ao contrário destes, os átomos não se dispuseram de forma equivalente por região e cada qual apresentou um valor distinto de ECN por átomo.

As outras estruturas pGMC compactas (HCPf, FCCf e PTH), apresentaram átomos de caroço com valores de ECN similares aos átomos de caroço da respectiva estrutura ICO, indicando que estes também possuem comportamento similar aos respectivos sólidos. Quanto às estruturas pGMC de baixa compactação (DRC e WHE), foram observados átomos de caroço com valores de ECN bastante reduzidos em comparação à estrutura ICO, o que é decorrente do número reduzido de átomos no caroço dessas estruturas e, conseqüentemente, menor coordenação. Os átomos na superfície de todas as estruturas pGMC mostraram coordenação bem mais reduzida que os de caroço, o que claramente é explicado pelo fato destes estarem expostos ao vácuo.

De modo geral, todas as estruturas pGMC apresentaram valores de ECN médio menores do que as seus respectivos *nanoclusters* ICO regulares, com exceção da estrutura pGMC de Mo₅₅. Sendo assim, pode-se constatar que os átomos na estrutura ICO são mais coordenados do que as respectivas estruturas pGMC. Esse fato pode ser compreendido considerando que a estrutura ICO possui um número maior de átomos na região de caroço e, como discutido anteriormente, os átomos dessa região possuem comportamento semelhante aos átomos em um sólido. Com isso, pode-se inferir que o menor número de átomos na superfície leva à diminuição da energia total do sistema, uma vez que a maior parte dos *nanoclusters* adotaram estruturas compactas (ICO, PTH, HCPf e FCCf) como suas pGMC.

Os comprimentos de ligação médio, d_{av} , entre os átomos presentes nos *nanoclusters* pGMC foram investigadas e encontram-se representados na Figura 8. As curvas de d_{av} em função do número atômico ao longo dos períodos de transição apresentam um comportamento parabólico similar ao manifestado pelos sólidos no capítulo anterior, sendo o preenchimento da banda- d a razão pela qual a força dessas ligações e as distâncias interatômicas se modificam. Apesar de manter o mesmo comportamento, os *nanoclusters* mostraram valores de d_{av} ligeiramente menores em comparação aos sólidos, exceto para Mn₅₅ e Hg₅₅, em que ocorre o contrário.

Diferentemente dos sólidos, as curvas de d_{av} dos *nanoclusters* apresentam desvios acentuados do comportamento parabólico para metais do período 3d, isto é, para V₅₅, Cr₅₅, Mn₅₅ e Fe₅₅. Isso indica que as interações magnéticas entre os átomos desse sistemas (V, Cr e Mn são antiferromagnéticos e Fe é ferromagnético) afeta muito mais as partículas em nanoescala do que em sistemas periódicos. A despeito dos valores de d_{av} serem menores para os *nanoclusters* do que respectivos sólidos, isso não implica necessariamente que os sistemas encontram-se mais fortemente ligados, o que pode ser constatado ao verificar a energia de ligação destes.

3.2.4 Propriedades Energéticas

Da mesma forma que se definiu a energia de coesão, E_{coh} , para os sólidos cristalinos, define-se para os *nanoclusters* a energia de ligação por átomo, E_b , como sendo

$$E_b = \frac{1}{55} \left(E_{tot}^{pGMC} - 55 \times E_{tot}^{átomo livre} \right), \quad (3.8)$$

em que E_{tot}^{MT55} é a energia total do *nanocluster* de MT₅₅ e $E_{tot}^{átomo livre}$ é a energia total do átomo livre do MT correspondente no *nanocluster*.

Na Figura 8.b segue um comparativo entre a energia de coesão dos sólidos mais estáveis investigados nesse projeto com a energia de ligação dos *nanoclusters* pGMC de MT₅₅. Observa-se que o comportamento de ambas as curvas segue a mesma tendência parabólica ao longo do período de transição e a explicação para tal comportamento já foi apresentada sistematicamente na seção referente às propriedades eletrônicas de sólidos; quer dizer, os *nanoclusters* que possuem metais no início do período de transição, possuem apenas orbitais ligantes preenchidos, o que acarreta no aumento das forças interatômicas e no aumento do valor absoluto da energia de ligação, o qual será máximo para *nanoclusters* com metais localizados no meio do período de transição; a partir deste ponto, os orbitais antiligantes começam a ser preenchidos, fazendo com que as forças interatômicas voltem a diminuir e o valor absoluto da energia de ligação decrescer.

Apesar de valores próximos, a energia de ligação dos *nanoclusters* de MT₅₅ possui valor absoluto menor do que a energia de coesão dos respectivos sólidos, o que ocorre devido ao fato dos *nanoclusters* possuírem maior número de átomos expostos ao vácuo, tornando o sistema menos ligado. Em uma análise mais quantitativa, verifica-se que os *nanoclusters* possuem de 66,3% a 81,8% do valor da energia de coesão dos respectivos sólidos de metais do período 3d, de 62,2% a 81,9% do valor da energia de coesão de sólidos de metais do período

Figura 8: Comprimento de ligação médio, (d_{av}) e energia de ligação/coesão, E_b dos *nanoclusters* pGMC de MT_{55} (ou E_{coh} dos respectivos sólidos cristalinos investigados nesse projeto).

Fonte: Autoria Própria

4d e de 66,7% e 83,9% do valor da energia de coesão de sólidos de metais do período 5d. As menores porcentagens de cada período de transição estão relacionadas com os metais localizados no final dos períodos (*i.e.*, Zn, Cd e Hg), ou seja, os *nanoclusters* destes metais são os que, comparativamente aos sólidos, são os mais afetados pela exposição de átomos na superfície da partícula.

3.2.5 Propriedades Eletrônicas

Os *nanoclusters* pGMC de MT_{55} que apresentaram maiores momentos magnéticos foram os de metais do período 3d, isto é, Fe_{55} , Co_{55} , Ni_{55} , como se pode observar na Tabela 5. Para os sólidos investigados, estes também foram os metais que apresentaram maior momento magnético por átomo, no entanto, os valores observados para os sólidos são ligeiramente menores do que para os *nanoclusters*, isso porque os elétrons em um sólido encontram-se mais delocalizados do que nas partículas finitas, favorecendo o emparelhamento dos elétrons e, consequentemente, diminuindo o momento magnético total. Os *nanoclusters* de Ru_{55} , Rh_{55} e Pd_{55} , relativos a metais de transição do período 4d, também apresentaram valores consideráveis de momento magnético por átomo. Dos sólidos investigados para esses metais, apenas o de Pd apresentou momento

magnético por átomo não-nulo. Os primeiros indicativos do surgimento de magnetismo para os *nanoclusters* com metais do período 4d foi reportado na literatura pela primeira vez por Reddy *et al.*⁹² em um estudo teórico, no qual *clusters* de Rh₁₃ mostraram altos valores de momento magnético por átomo.

Para *nanoclusters* com metais do começo do período de transição, isto é, Sc₅₅, Y₅₅ e Lu₅₅, foram observados valores apreciáveis de momento magnético por átomo. Como esses metais encontram-se no começo do período de transição, seus átomos apresentam uma única configuração de *spin*, dada por um elétron desemparelhado no orbital *d*; como o *nanocluster* é um conjunto finito de vários átomos, nem todos os elétrons se emparelham, ao contrário do que ocorre para os sólidos destes metais, então configurações ferromagnéticas podem ser observadas. Contrariamente a isso, observam-se os *nanoclusters* de Zn₅₅, Cd₅₅ e Hg₅₅, referentes aos metais no final do período de transição, cujos elétrons no orbital *d* estão todos emparelhados, resultando em momento magnético nulo.

Ao que se refere às estruturas pGMC investigadas, algumas tendências podem ser observadas. Os *nanoclusters* de baixa compactação, DRC (V₅₅, Zn₅₅, Zr₅₅, Cd₅₅, Pt₅₅ e Au₅₅) e WHE (Ir₅₅), apresentaram momentos magnéticos com valor nulo ou valor bastante reduzido. Para as estruturas de alta compactação (ICO, PTH, HCPf e FCCf), verificaram-se momentos magnéticos não-nulos para a maioria dos casos. Ao que se refere à estrutura ICO, observaram-se valores altos de momento magnético para Co₅₅, Ni₅₅, Sc₅₅, Lu₅₅ e Y₅₅, valores reduzidos para Ti₅₅, Cu₅₅, Ag₅₅, Re₅₅ e valor nulo para Hf₅₅ e Hg₅₅. Para aqueles que adotaram PTH (Fe₅₅ e Mn₅₅) também foram observados valores consideráveis de momento magnético, sendo o de Fe₅₅ o que apresentou maior magnitude entre todos, haja vista a localização do Fe no meio do período de transição, onde há maximização de elétrons desemparelhados. Entre os que adotaram a estrutura HCPf, verificaram-se *nanoclusters* com momento magnético com valores reduzidos para Nb₅₅ e Ta₅₅ e com valor nulo para Cr₅₅, Mo₅₅ e W₅₅). Entre os que adotaram a estrutura FCCf, verificaram-se *nanoclusters* com alto valor de momento magnético para Rh₅₅, Pd₅₅ e Ru₅₅ e valor reduzido para Os₅₅ e Tc₅₅.

De modo geral, as estruturas compactas apresentam momentos magnéticos maiores do que as de baixa compactação ou baixa simetria, isto porque as estruturas compactas tendem a aumentar a localização dos elétrons-*d* na estrutura, como sugere Piotrowski *et al.*⁹³ para MT₁₃, o que permite que soluções ferromagnéticas sejam obtidas. Além disso, fatores como baixa coordenação e baixa dimensionalidade também corroboram para o aumento do ferromagnetismo; quanto maior o número de átomos expostos ao vácuo, menor será número de coordenação dos átomos e maiores serão os momentos magnéticos, sendo este o principal motivo pelo qual os *nanoclusters* possuem momento magnético maior do que os respectivos sólidos.

3.3 Nanoligas de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ e $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$

Nanoligas bimetálicas contendo 55 átomos foram estudadas nas composições $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ e $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$, tendo sido selecionados apenas os metais de transição (MT) referentes as períodos $3d$, $4d$ e $5d$ dos grupos de 8 a 12 (*i.e.*, dos grupos de Fe a Zn) da tabela periódica.

3.3.1 Construção das Estruturas

Para construir as nanoligas bimetálicas de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ e $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$, utilizou-se o princípio de *design* estrutural, que se baseia na seleção de um conjunto inicial de estruturas, geralmente obtidas a partir de algoritmos de otimização estrutural. Neste estudo, partiu-se do pressuposto de que as nanoligas com estruturas mais estáveis deveriam possuir similaridades estruturais com os *nanoclusters* unários dos metais correspondentes. Deste modo, para construir estas nanoligas, foram selecionadas as estruturas de mais baixa energia para os *nanoclusters* de MT_{55} obtidas a partir do estudo realizado por Piotrowski *et al.*,⁷⁰ que se baseia em um grande número de estudos disponibilizados na literatura, conforme especificado no Capítulo 3.2.

Mais especificamente, foram tomadas como ponto de partida a estrutura ICO e a estrutura pGMC de MT_{55} do MT presente na nanoliga, a estrutura pGMC de Pt_{55} e, posteriormente, conforme a necessidade de investigar mais configurações, fez-se cruzamento estrutural a partir da estrutura pGMC de um *nanocluster* MT_{55} de um MT^A distinto ao da nanoliga. Nas estruturas de MT_{55} , os átomos de MT foram substituídos por Pt nas posições de interesse; de forma análoga, na estrutura de Pt_{55} , os átomos de Pt foram substituídos por átomos de MT. Esse procedimento foi realizado para se obter nanoligas com diferentes tipos de arranjo, dentre os quais destacam-se: arranjos totalmente segregados, tanto no caroço (*core-shell*) quanto na superfície, arranjos em que os metais estão distribuídos de forma homogênea pela nanoliga e arranjos em que os metais estão distribuídos aleatoriamente pela nanoliga. Ao todo foram construídas 15 estruturas com diferentes arranjos atômicos para cada composição de nanoliga.

Na Figura 9, segue uma representação esquemática do processo de construção das nanoligas de composição $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$, a partir das estruturas ICO e pGMC do *nanocluster* de MT_{55} do MT correspondente, em que átomos de Pt são substituídos em posições distintas para formação dos arranjos de interesse; similarmente, são construídas as nanoligas provenientes de pGMC de Pt_{55} e de MT_{55} de outro MT, porém, nesses casos, substitui-se todos os átomos do *nanocluster* pelo MT de interesse e, em seguida, substitui-se os átomos de Pt nas posições de interesse. Para as nanoligas de composição $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$, o processo de construção é idêntico, porém a ordem de substituição é invertida.

A estrutura *core-shell* é um dessas estruturas construídas, na qual as espécies metálicas encontram-se totalmente segregadas, ficando uma na região de caroço e a outra na região da casca, podendo também ser chamada de região de superfície, uma vez que todos os átomos da casca estão dispostos em uma monocamada exposta ao vácuo. Para as composições estudadas (13:42 e

Figura 9: Processo de construção de nanoligas de composição $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ pelo princípio de *design* estrutural. Átomos de Pt foram substituídos nas estruturas ICO e pGMC de MT_{55} e e átomos de MT na pGMC de Pt_{55} ; também realizou-se cruzamento estrutural a partir de um *nanocluster* de MT_{55} de MT distinto ao da nanoliga e fez-se substituição por Pt nas posições de interesse.

Fonte: Autoria Própria

42:13), apenas a estrutura ICO comporta a estrutura *core-shell* com todos os átomos segregados na região caroço, pois, entre todas as estruturas investigadas, esta é a única que permite que precisamente 13 átomos sejam alocados na região de caroço e 42 na região de superfície. Para as demais estruturas, obtém-se uma estrutura *quasi-core-shell*, onde n átomos de uma espécie metálica são alocados na região de caroço até completá-lo e os $13 - n$ átomos remanescentes são alocados na região de superfície junto aos 42 átomos da outra espécie metálica.

3.3.2 Estabilidade Relativa

A energia da nanoliga pGMC foi usada como parâmetro de referência para as demais nanoligas de mesma composição. Definiu-se a energia relativa à nanoliga pGMC como sendo

$$\Delta E_{\text{pGMC}} = E_{\text{tot}}^{\text{nanoliga } i} - E_{\text{tot}}^{\text{pGMC}} \quad (3.9)$$

em que $E_{\text{tot}}^{\text{nanoliga } i}$ é a energia total de uma nanoliga i em uma dada composição e $E_{\text{tot}}^{\text{pGMC}}$ é a energia total da nanoliga pGMC nessa mesma composição. As nanoligas de composição $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ e $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$ obtidas após os cálculos de otimização estrutural são apresentadas com suas energias relativas à pGMC correspondente nas Figuras 10 e 11, respectivamente.

As nanoligas de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ com MT do período 3d (Fe, Co, Ni, Cu e Zn) mostram preferência pelos arranjos que possuem átomos de Pt distribuídos de forma homogênea na superfície. É possível observar que as nanoligas seguem a mesma tendência estrutural dos *nanoclusters* unários, isto é, as nanoligas pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{Co}_{42}$, $\text{Pt}_{13}\text{Ni}_{42}$, $\text{Pt}_{13}\text{Cu}_{42}$ adotam preferencialmente a estrutura ICO, tal como Co_{55} , Ni_{55} e Cu_{55} , e a nanoliga $\text{Pt}_{13}\text{Zn}_{42}$ adota um arranjo distorcido como pGMC, o que era esperado, haja vista que a pGMC de Pt_{55} e Zn_{55} adotam estruturas do tipo DRC. A nanoliga pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{Fe}_{42}$ adota um arranjo ICO, o qual, nesse caso, é diferente do *nanocluster* Fe_{55} , que tem preferência pela estrutura PTH, mostrando que a distribuição dos átomos de Pt na superfície do *nanocluster* de Fe_{55} tem maior estabilização para a estrutura ICO do que para a estrutura PTH.

Para as nanoligas de $\text{Pt}_{13}\text{Fe}_{42}$ e $\text{Pt}_{13}\text{Zn}_{42}$, a tendência de manter os átomos de Pt distribuídos de forma homogênea na superfície se mantém ainda que a estrutura seja alterada, como se observa para os arranjos de mais baixa energia nessas composições. Para as nanoligas de composição $\text{Pt}_{13}\text{Co}_{42}$, $\text{Pt}_{13}\text{Ni}_{42}$, $\text{Pt}_{13}\text{Cu}_{42}$, foram observados estruturas de baixa energia com estrutura ICO e átomos de Pt segregados na superfície, contrapondo-se às respectivas pGMC, em que os átomos encontram-se distribuídos de forma homogênea na superfície. Ao realizar uma análise mais criteriosa para essas últimas nanoligas, observa-se de um modo geral que a segregação da Pt não contribui para a estabilização dos sistemas, no entanto, esse efeito é contrabalanceado pelo fato da Pt estar na superfície e pelo fato de ser uma estrutura ICO que confere bastante estabilidade para nanoligas dessas composições.

As nanoligas ICO *core-shell* de $\text{Pt}_{13}\text{Fe}_{42}$, $\text{Pt}_{13}\text{Co}_{42}$, $\text{Pt}_{13}\text{Ni}_{42}$ e $\text{Pt}_{13}\text{Zn}_{42}$, cujos átomos de Pt se encontram na região de caroço, são os modelos menos estáveis entre as nanoligas dessas composições, sendo energias relativas à estrutura pGMC de 18,97 eV, 23,93 eV, 14,82 eV, 12,70 eV, respectivamente. A configuração ICO *core-shell* para $\text{Pt}_{13}\text{Cu}_{42}$ com Pt na região de caroço, por sua vez, possui energia relativa de apenas 5,98 eV e não configura o arranjo menos estável entre os investigados, podendo, ainda, serem observadas nanoligas com Pt segregada na superfície como os arranjos menos estáveis. Essa diferença de energia das estruturas *core-shell* de nanoligas com MT do período 3d pode ser entendida sob o ponto de vista de Wang *et al.*,⁹⁴ que estudaram a energia de segregação de átomos de Pt sobre *nanoclusters* de 55 átomos. Esses autores observaram que as estruturas ICO de Fe_{55} , Co_{55} e Ni_{55} possuem valores negativos (*i.e.*, de -2,71 eV, -0,95 eV, -0,61 eV, respectivamente) e a estrutura ICO de Cu_{55} possui valor positivo (*i.e.*, de 0,41 eV) de energia de segregação quando um átomo da superfície é substituído por Pt na superfície. Esses resultados mostram que, de acordo com a energia de segregação, o átomo Pt tem preferência pela região de superfície de Fe_{55} , Co_{55} e Ni_{55} e pela região de caroço de Cu_{55} .

As nanoligas de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ com MT dos períodos 4d (Ru, Rh, Pd, Ag e Cd) e 5d (Os, Ir, Au e Hg) apresentam comportamentos distintos entre si, diferentemente das nanoligas com MT do período 3d, para as quais os comportamentos das pGMC são semelhantes. Observa-se que a

nanoliga pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{Rh}_{42}$ tem preferência por arranjos em que a Pt encontra-se distribuída de forma homogênea da superfície, enquanto a nanoliga pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{Cd}_{42}$ apresenta átomos de Pt em posições intermediárias entre o caroço e a superfície, isto é, os átomos de Pt não estão segregados na região de caroço, mas também não estão completamente expostos na superfície, pois preferem os sítios de maior coordenação enquanto os átomos de Cd ficam nas regiões mais expostas ao vácuo. Para as nanoligas de $\text{Pt}_{13}\text{Ru}_{42}$, $\text{Pt}_{13}\text{Os}_{42}$ e $\text{Pt}_{13}\text{Ir}_{42}$, a preferência por átomos Pt na superfície se mantém, porém o arranjo mais estável ocorre quando estes átomos encontram-se segregados em um lado da nanoliga. As nanoligas de $\text{Pt}_{13}\text{Pd}_{42}$, $\text{Pt}_{13}\text{Ag}_{42}$, $\text{Pt}_{13}\text{Au}_{42}$ e $\text{Pt}_{13}\text{Hg}_{42}$ mostraram preferência por arranjos em que a Pt encontra-se segregada na região de caroço, formando estruturas *core-shell* exatas para as pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{Ag}_{42}$ e $\text{Pt}_{13}\text{Au}_{42}$.

As nanoligas pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ dos MT do período 4d apresentaram as mesmas estruturas das pGMC dos respectivos *nanoclusters* de MT_{55} , exceto para $\text{Pt}_{13}\text{Ru}_{42}$, que adotou preferencialmente um fragmento HCPf derivado da estrutura pGMC Rh_{55} , que é diferente da pGMC de Ru_{55} . No que diz respeito às nanoligas pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ dos MT do período 5d, observou-se que as estruturas pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{Ir}_{42}$ e $\text{Pt}_{13}\text{Hg}_{42}$ adotaram preferencialmente a mesma estrutura de seus respectivos *nanoclusters* unários. A nanoliga de $\text{Pt}_{13}\text{Os}_{42}$ adotou preferencialmente uma estrutura HCPf derivado da estrutura pGMC de Ru_{55} , que é diferente pGMC de Os_{55} . Já a nanoliga de $\text{Pt}_{13}\text{Au}_{42}$ mudou drasticamente seu comportamento ao adotar a estrutura ICO como pGMC, que é altamente compacta, em contraposição à estrutura DRC adotada pelo *nanocluster* de Au_{55} que tem baixa compactação e caroço com número reduzido de átomos.

Para analisar as nanoligas de $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$, pode-se realizar um comparação direta com as nanoligas de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$, analisando se os comportamentos do sistema quando se aumenta o número de átomos de Pt na partícula e diminui o número de átomos de MT. Para as nanoligas de $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$ com MT do período 3d, observou-se que a preferência dos átomos de Pt pela superfície se mantém para as composições de $\text{Pt}_{42}\text{Fe}_{13}$, $\text{Pt}_{42}\text{Co}_{13}$, $\text{Pt}_{42}\text{Ni}_{13}$ e $\text{Pt}_{42}\text{Cu}_{13}$ com formação de uma estrutura ICO *core-shell* exata para cada um dos casos. Para as nanoligas de composição $\text{Pt}_{42}\text{Zn}_{13}$, observa-se que o modelo *core-shell* exato, não é o arranjo mais estável entre todos os investigados, apesar de ter energia relativa pequena (de apenas 0,85 eV) em relação à estrutura pGMC, a qual é um arranjo distorcido em que os átomos de Zn ficam distribuídos de forma homogênea na superfície.

As nanoligas de $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$ com MT do período 4d também mantiveram o comportamento observado para as respectivas nanoligas de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$, isto é, para $\text{Pt}_{42}\text{Ru}_{13}$ e $\text{Pt}_{42}\text{Rh}_{13}$, o átomos de Pt mantiveram a preferência pela superfície, porém, estas nanoligas apresentaram uma estrutura ICO *core-shell* como o arranjo mais estável, diferentemente do que havia sido observado para $\text{Pt}_{13}\text{Ru}_{42}$ e $\text{Pt}_{13}\text{Rh}_{42}$. As nanoligas de $\text{Pt}_{42}\text{Pd}_{13}$ e $\text{Pt}_{42}\text{Ag}_{13}$ também mantiveram a preferência do MT pela superfície, tendo sido obtidas, respectivamente, uma estrutura com átomos de Pd distribuídos na superfície e uma estrutura com átomos de Ag segregados em um lado da nanoliga.

Figura 10: Nanoligas de $Pt_{13}MT_{42}$ calculadas e suas energias relativas (em eV) à nanoliga pGMC de cada composição, nas quais são usados átomos de cor preta para representar a Pt e átomos de outras cores para representar o MT em questão.

Fonte: Autoria Própria

Figura 11: Nanoligas de $Pt_{42}MT_{13}$ calculadas e suas energias relativas (em eV) à nanoliga pGMC de cada composição, nas quais são usados átomos de cor preta para representar a Pt e átomos de outras cores para representar o MT em questão.

Fonte: Autoria Própria

A nanoliga pGMC de $\text{Pt}_{42}\text{Cd}_{13}$ também manteve o comportamento das nanoligas de $\text{Pt}_{13}\text{Cd}_{42}$, isto é, os átomos de Cd ficam dispostos na superfície junto com os átomos de Pt, porém ficam localizados no pontos da nanoliga que estão mais expostos ao vácuo.

Para as nanoligas de $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$ com MT do período 5d, comportamentos semelhantes às respectivas nanoligas de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ também puderam ser observados. Mais especificamente, as nanoligas de $\text{Pt}_{42}\text{Os}_{13}$ mantiveram a preferência por átomos de Pt na superfície, diferenciando apenas na estrutura pGMC adotada, que foi um arranjo *core-shell* com átomos de Os segregados na região de caroço em contraposição à estrutura HCPf adotada pela nanoliga de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$. Para a nanoliga de pGMC de $\text{Pt}_{42}\text{Ir}_{13}$, observou-se a formação de uma estrutura *quasi-core-shell*, proveniente de uma estrutura distorcida de Pt_{55} , cuja região de caroço é composta por átomos de Ir e região de superfície é composta por átomos de Pt e alguns átomos unidos que não puderam ser alocados na região de caroço, uma vez que essa região acomoda um número reduzido de átomos. A nanoliga pGMC $\text{Pt}_{42}\text{Au}_{13}$ tem comportamento similar à nanoliga de $\text{Pt}_{13}\text{Au}_{42}$, mostrando que os átomos de Au tem preferência pela superfície, sendo o modelo *core-shell* com Au na região de caroço a estrutura menos estável entre todas as investigadas com essa composição. Por fim, a pGMC de $\text{Pt}_{42}\text{Hg}_{13}$, apresenta comportamento idêntico à nanoliga pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{Hg}_{42}$, isto é, os átomos de Pt têm preferência pela região de caroço e os átomos de Hg pela região de superfície, ficando átomos de Pt expostos ao vácuo pelo fato de terem poucos átomos de Hg na nanoliga; ademais, observa-se, também, que a estrutura ICO *core-shell* com Pt na superfície e Hg na região de caroço é o arranjo de menor estabilidade para nanoligas dessa composição.

3.3.3 Propriedades Estruturais

Para uma investigação quantitativa das posições atômicas na nanoliga, utilizou-se a função de distribuição radial (RDF, do inglês *Radial Distribution Function*), a qual indica a quantidade de átomos presentes em um determinado raio a partir do centro de gravidade da nanoliga. Na Figura 12 são apresentadas as funções de distribuição radial das nanoligas pGMC observadas para cada uma das composições investigadas. Observou-se que as nanoligas de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ com arranjo ICO são mais bem comportadas do que as nanoligas com outros arranjos estruturais, pelo fato de apresentarem átomos em posições bem definidos. Da Silva *et al.*⁹¹ já haviam mostrado que a estrutura ICO de *nanoclusters* unários com 55 átomos tem alta simetria e possui cinco átomos não-equivalentes com posições bem definidas; no presente estudo, observa-se que a estrutura ICO das nanoligas de 55 átomos também se mantém em posições bem definidas, preservando a simetria da estrutura.

Para as nanoligas de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$, as pGMC que apresentaram uma estrutura ICO-like com átomos de Pt distribuídos homogeneamente na superfície (*i.e.*, $\text{Pt}_{13}\text{Fe}_{42}$, $\text{Pt}_{13}\text{Co}_{42}$, $\text{Pt}_{13}\text{Ni}_{42}$ e $\text{Pt}_{13}\text{Cu}_{42}$) apresentaram uma região de caroço bem definida, com um átomo do MT localizado exatamente no centro de gravidade, 12 átomos do MT na primeira camada em distâncias de 2,3 Å a 2,5 Å do centro de gravidade, 29 átomos do MT em distâncias de 4,00 Å a 4,25 Å do centro de

Figura 12: Função de distribuição radial (RDF, do inglês *Radial Distribution Function*) para todas as nanoligas pGMC encontradas

Fonte: Autoria Própria

gravidade, 1 átomo de Pt em distâncias próximas a 4,30 Å do centro de gravidade e 12 átomos de Pt em distâncias de 4,80 Å a 5,00 Å do centro de gravidade. Destas nanoligas mencionadas, a de $Pt_{13}Fe_{42}$ é a que apresenta maior distribuição do respectivo MT na superfície, em posições variadas entre 4,06 Å e 4,25 Å, ao contrário das demais cujo átomos do MT na superfície não se encontram a mais de 0,04 Å um do outro.

As nanoligas pGMC de $Pt_{13}Ag_{42}$ e $Pt_{13}Au_{42}$ são, também, estruturas *ICO-like*, porém, nesses casos, observa-se também um arranjo do tipo *core-shell*, com átomos de Pt na região de caroço e de MT na região de superfície. Para a nanoliga pGMC de $Pt_{13}Au_{42}$ com Pt na região de caroço, não é observada quebra de simetria proveniente dos *nanoclusters* de Au_{55} , isto é, também são observados 5 tipos de átomos não-equivalentes, referentes a 1 átomo no centro de gravidade, 12 átomos a uma distância de 2,70 Å do centro de gravidade, 24 átomos a uma distância de 4,74 Å do centro de gravidade, 6 a uma distância de 4,77 Å do centro de gravidade e 12 átomos a uma distância de 5,42 Å do centro de gravidade. Já para a nanoliga pGMC de $Pt_{13}Ag_{42}$, há quebra da simetria em comparação com o respectivo *nanocluster* de Ag_{55} e os átomos equivalentes de um mesmo grupo não se dispõem a uma única distância do centro de gravidade.

As demais nanoligas pGMC de $Pt_{13}MT_{42}$ (*i.e.*, $Pt_{13}Zn_{42}$, $Pt_{13}Ru_{42}$, $Pt_{13}Rh_{42}$, $Pt_{13}Pd_{42}$, $Pt_{13}Cd_{42}$, $Pt_{13}Os_{42}$, $Pt_{13}Ir_{42}$ e $Pt_{13}Hg_{42}$) não apresentam nenhum átomo no centro de gravidade, exceto por $Pt_{13}Ir_{42}$, e possuem maior distribuição de átomos em distâncias não-equivalentes, tanto que são raros os casos em que se observam mais de 2 átomos a uma mesma distância do centro de gravidade. Nas nanoligas pGMC de $Pt_{13}Zn_{42}$, $Pt_{13}Ru_{42}$, $Pt_{13}Rh_{42}$, $Pt_{13}Os_{42}$ e $Pt_{13}Ir_{42}$, todos os átomos de Pt encontram-se dispostos claramente na superfície da nanoliga, já na nanoliga pGMC de $Pt_{13}Cd_{42}$, os átomos de Pt, apesar de estarem expostos na superfície, encontram-se mais retraídos do que os átomos de Cd. As nanoligas de $Pt_{13}Pd_{42}$ e $Pt_{13}Hg_{42}$ simulam um modelo *core-shell*, porém, no primeiro caso, são observados 3 átomos de Pt na superfície junto com os átomos de Pd e, no segundo, caso todos os átomos de Pt estão na região de caroço, mas reentrâncias na superfície permitem que alguns fiquem expostos ao vácuo.

As nanoligas $Pt_{42}Fe_{13}$, $Pt_{42}Co_{13}$, $Pt_{42}Ni_{13}$, $Pt_{42}Cu_{13}$, $Pt_{42}Ru_{13}$, $Pt_{42}Rh_{13}$ e $Pt_{42}Os_{13}$ apresentaram uma estrutura ICO *core-shell* como os arranjos mais estáveis. As nanoligas *core-shell* de $Pt_{42}Fe_{13}$, $Pt_{42}Co_{13}$, $Pt_{42}Ru_{13}$, $Pt_{42}Rh_{13}$ e $Pt_{42}Os_{13}$ não apresentaram quebra de simetria em relação à estrutura ICO com simetria I_h , conservando os cinco tipos de átomos não-equivalentes. Para as estruturas de $Pt_{42}Fe_{13}$, $Pt_{42}Co_{13}$ e $Pt_{42}Ru_{13}$ observou-se, ainda, que 30 átomos apresentaram distâncias idênticas ao centro de gravidade, referindo-se aos grupos de 6 e de 24 átomos na superfície da estrutura ICO. Já as nanoligas *core-shell* de $Pt_{42}Ni_{13}$ e $Pt_{42}Cu_{13}$ apresentaram quebra de simetria e, ao invés de posições fixas, os átomos se distribuíram em distâncias próximas.

Uma outra propriedade estrutural estudada neste trabalho foi parâmetro de ordem estrutural (ς). Essa propriedade é um quantificador de como as espécies metálicas estão dispostas em uma nanoliga, por meio da equação

$$\varsigma = \frac{N^{Pt-Pt} + N^{MT-MT} - N^{Pt-MT}}{N^{Pt-Pt} + N^{MT-MT} + N^{Pt-MT}}, \quad (3.10)$$

em que N^{Pt-Pt} refere-se ao número de ligações homonucleares entre átomos de Pt, N^{MT-MT} refere-se ao número de ligações homonucleares entre átomos do MT e N^{Pt-MT} refere-se ao número de ligações heteronucleares entre átomos de Pt e do MT. Analisando o parâmetro de ordem estrutural, pode-se inferir que valores de ς próximos de 1 referem-se a nanoligas segregadas, ou seja, há baixo número de ligações heteronucleares no sistema, enquanto valores de ς próximos de 0 referem-se a nanoligas completamente misturadas, ou seja, a quantidade de ligações homonucleares é equivalente a de ligações heteronucleares. Além disso, outra análise estrutural também investigada foi o comprimento de ligação médio (d_{av}) e o número de coordenação efetiva médio (ECN), cujos resultados podem ser consultados na Tabela 6 para as nanoligas pGMC de $Pt_{13}MT_{42}$ e de $Pt_{42}MT_{13}$ e nos gráficos da Figura 13 para todas as nanoligas investigadas.

As nanoligas pGMC $Pt_{13}MT_{42}$ que adotaram a estrutura ICO *core-shell* com Pt na região de caroço (*i.e.*, $Pt_{13}Ag_{42}$ e $Pt_{13}Au_{42}$) e as nanoligas pGMC $Pt_{13}MT_{42}$ que adotaram a estrutura ICO *core-shell* com MT na região de caroço (*i.e.*, $Pt_{42}Fe_{13}$, $Pt_{42}Co_{13}$, $Pt_{42}Ni_{13}$, $Pt_{42}Cu_{13}$, $Pt_{42}Ru_{13}$,

Tabela 6: Comprimento de ligação médio (d_{av}), número de coordenação efetiva (ECN), parâmetro de ordem estrutural (ς), energia de excesso (E_{exc}), energia de ligação (E_b) e momento magnético (m_T) das nanoligas pGMC de cada composição investigada.

Nanoliga pGMC	ECN (NNN)	d_{av} (Å)	ς	E_{exc} (eV)	E_b (eV/átomo)	m_T (μ_B /átomo)
Pt ₁₃ Fe ₄₂	8,16	2,54	0,37	-0,23	-3,59	2,254
Pt ₁₃ Co ₄₂	8,36	2,49	0,35	-0,16	-3,89	1,600
Pt ₁₃ Ni ₄₂	8,45	2,50	0,35	-0,12	-4,02	0,727
Pt ₁₃ Cu ₄₂	8,46	2,56	0,35	-0,10	-3,47	0,036
Pt ₁₃ Zn ₄₂	6,47	2,63	0,18	-0,31	-2,10	0,000
Pt ₁₃ Ru ₄₂	7,88	2,62	0,65	-0,05	-4,79	0,218
Pt ₁₃ Rh ₄₂	7,92	2,64	0,20	-0,03	-4,49	0,436
Pt ₁₃ Pd ₄₂	7,88	2,72	0,30	-0,03	-3,17	0,182
Pt ₁₃ Ag ₄₂	8,41	2,86	0,38	-0,08	-2,84	0,000
Pt ₁₃ Cd ₄₂	6,15	2,90	0,13	-0,22	-1,80	0,000
Pt ₁₃ Os ₄₂	7,68	2,64	0,68	-0,06	-5,38	0,036
Pt ₁₃ Ir ₄₂	6,26	2,60	0,57	-0,00	-5,29	0,036
Pt ₁₃ Au ₄₂	8,43	2,86	0,38	-0,02	-3,16	0,036
Pt ₁₃ Hg ₄₂	5,48	3,07	0,49	-0,02	-1,34	0,000
Pt ₄₂ Fe ₁₃	8,38	2,65	0,38	-0,27	-2,57	0,691
Pt ₄₂ Co ₁₃	8,34	2,64	0,38	-0,19	-3,47	0,636
Pt ₄₂ Ni ₁₃	8,32	2,64	0,38	-0,13	-4,37	0,400
Pt ₄₂ Cu ₁₃	8,41	2,65	0,38	-0,09	-4,55	0,164
Pt ₄₂ Zn ₁₃	7,08	2,67	0,33	-0,20	-4,34	0,000
Pt ₄₂ Ru ₁₃	8,39	2,70	0,38	-0,22	-3,76	0,109
Pt ₄₂ Rh ₁₃	8,37	2,70	0,38	-0,07	-4,07	0,345
Pt ₄₂ Pd ₁₃	6,96	2,68	0,21	-0,01	-3,55	0,036
Pt ₄₂ Ag ₁₃	7,50	2,74	0,68	0,01	-4,29	0,054
Pt ₄₂ Cd ₁₃	7,20	2,75	0,16	-0,15	-4,22	0,036
Pt ₄₂ Os ₁₃	8,39	2,71	0,38	-0,26	-2,75	0,000
Pt ₄₂ Ir ₁₃	6,82	2,66	0,36	-0,07	-3,89	0,018
Pt ₄₂ Au ₁₃	6,87	2,71	0,62	0,02	-4,41	0,018
Pt ₄₂ Hg ₁₃	6,18	2,74	0,60	-0,01	-3,99	0,000

Fonte: Autoria Própria

Pt₄₂Rh₁₃, Pt₄₂Os₁₃) apresentaram valores de ζ próximos a 0,38. Esse baixo valor de ζ mostra que, apesar da estrutura *core-shell* apresentarem um arranjo segregado, ainda prevalecem as ligações homonucleares no sistema. Já as nanoligas pGMC de Pt₁₃MT₄₂ que adotaram a estrutura ICO com átomos de Pt distribuídos na superfície (Pt₁₃Fe₄₂, Pt₁₃Co₄₂, Pt₁₃Ni₄₂, Pt₁₃Cu₄₂) apresentaram valores de ζ entre 0,35 e 0,37. Apesar das nanoligas ICO *core-shell* de mesma composição terem os átomos de Pt segregados na região de caroço, favorecendo a formação de ligações Pt–Pt, e estas últimas terem os átomos de Pt distribuídos na superfície sem formarem ligações entre si, os valores de ζ para ambos os tipos são próximos, indicando que o número de ligações heteronucleares MT–MT, no segundo caso, é grande o suficiente para suprir a falta de ligações Pt–Pt.

As nanoligas pGMC de Pt₁₃MT₄₂ que apresentam estrutura diferente da ICO e que possuem átomos de Pt na região de superfície (*i.e.*, Pt₁₃Zn₄₂, Pt₁₃Rh₄₂ e Pt₁₃Cd₄₂) apresentaram valores de ζ de 0,18, 0,20 e 0,13, respectivamente. Estes valores são bem baixos quando comparado aos valores para a estrutura ICO com o mesmo arranjo de Pt na superfície. Como não há ligações homonucleares Pt–Pt na nanoliga, o baixo valor de ζ pode ser explicado pelo fato da região de caroço ser mais reduzida nessas estruturas do que na estrutura ICO, o que consequentemente aumenta o número de átomos de MT expostos ao vácuo, contribuindo para a formação de ligações homonucleares MT–MT. Já as nanoligas pGMC de Pt₄₂MT₁₃ com MT distribuídos na superfície têm comportamentos distintos.

Diferente das demais nanoligas com o mesmo arranjo, a nanoliga pGMC de Pt₄₂Hg₁₃, na qual os átomos de Hg estão distribuídos na superfície, apresenta o valor ζ bastante alto de 0,60. A explicação para esse alto valor provém, inicialmente, do fato dos átomos de Pt estarem todos segregados na região de caroço, favorecendo a formação de ligações homonucleares Pt–Pt e, também, do fato dos átomos de Hg estarem simplesmente apoiados sobre os átomos de Pt e não inseridos entre esses átomos de Pt como ocorre com as demais, tornando menor número de ligações heteronucleares. Com exceção da pGMC de Pt₄₂Hg₁₃, as demais pGMC que apresentam altos valores de ζ são Pt₁₃Ru₄₂, Pt₁₃Os₄₂, Pt₁₃Ir₄₂, Pt₄₂Ag₁₃ e Pt₄₂Au₁₃; essas nanoligas são aquelas em que os metais encontram-se segregados em lados opostos da nanoliga, na qual há um favorecimento das ligações homonucleares de Pt–Pt e de MT–MT e um desfavorecimento das ligações heteronucleares Pt–MT, que só se formam através da superfície que delimita a separação das duas espécies em lados distintos da nanoliga.

Todas as nanoligas pGMC de Pt₁₃MT₄₂ e Pt₄₂MT₁₃ que adotaram a estrutura ICO apresentaram valores de ECN médio entre 8,32 NNN e 8,46 NNN, com exceção da pGMC de Pt₁₃Fe₄₂, cujo ECN foi de 8,16 NNN, caracterizando-se como uma estrutura ICO-distorcida, pois se afasta do valor ideal de ECN da estrutura ICO com alto grau de simetria. As nanoligas pGMC que adotaram estruturas diferentes de ICO apresentaram valores de ECN médio abaixo de 8,00 NNN, o que é uma consequência do maior número de átomos na superfície destas quando comparadas à estrutura ICO. Em especial, as nanoligas pGMC contendo MT no final de cada período (*i.e.*,

Figura 13: Parâmetro de ordem estrutural (ζ), número de coordenação efetiva (ECN) e comprimento de ligação médio (d_{av}) de todas as nanoligas de $Pt_{13}MT_{42}$ e $Pt_{42}MT_{13}$. A linha contínua nos gráficos cruza as nanoligas pGMC de cada composição estudada.

Zn, Cd e Hg) foram as que apresentaram os menores valores de ECN, com exceção de nanoligas de $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$ com MT no período 4d, em que se vê menor valor de ECN para a nanoliga de Pd do que para a de Cd. Essa observação vai de encontro com o fato dessas nanoligas terem arranjos desordenados com número reduzido de átomos na região de caroço da nanoliga. Além disso, verificou-se também que as nanoligas de maior quantidade de Pt, $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$, têm valores mais altos de ECN para os casos em que os MT são do grupo 8 e do grupo 12 e mais baixos para os casos em que os MT são dos grupos 9, 10 e 11 do que as respectivas pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$, sendo a única exceção a pGMC de $\text{Pt}_{42}\text{Rh}_{13}$, cujo ECN é menor do que a pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{Rh}_{42}$.

De forma correlata, investigou-se o comprimento de ligação médio, d_{av} , de todas as nanoligas. Verificou-se que, entre as pGMC, do meio para o fim do período de transição, os valores de d_{av} tendem a aumentar, conforme ocorre com os *nanoclusters* unários dos MT presente na nanoliga. Verificou-se que as nanoligas correspondentes aos MT no final dos períodos, em ambas composições, são as que possuem os maiores valores de d_{av} dentro do grupo em que estão inseridas. Entre estas, as nanoligas de composição $\text{Pt}_{13}\text{Cd}_{42}$ e $\text{Pt}_{13}\text{Hg}_{42}$ são as que possuem os menores valores de ECN e os maiores valores de d_{av} , fato que ocorre devido a esses átomos apresentarem fracas interações de van der Waals entre, especialmente o Hg, como apontado por Wang *et al.*⁹⁵

3.3.4 Propriedades Energéticas

A energia de excesso, E_{exc} , é uma propriedade usada para investigar a estabilidade relativa da nanoliga em comparação com aos *nanoclusters* unários das espécies metálicas presentes. No caso deste trabalho, os *nanoclusters* pGMC de Pt_{55} e MT_{55} foram usados como referência para as nanoligas bimetálicas. Para nanoligas de composição $\text{Pt}_n\text{MT}_{55-n}$, a energia de excesso é definida por

$$E_{exc} = \frac{1}{55} \left[E_{tot}^{\text{Pt}_n\text{MT}_{55-n}} - \frac{n}{55} E_{tot}^{\text{Pt}_{55}} - \frac{55-n}{55} E_{tot}^{\text{MT}_{55}} \right], \quad (3.11)$$

em que $E_{tot}^{\text{Pt}_n\text{MT}_{55-n}}$ é a energia total da nanoliga de composição $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ (quando $n = 13$) e $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$ (quando $n = 42$), $E_{tot}^{\text{Pt}_{55}}$ é a energia total do *nanocluster* pGMC de Pt_{55} e $E_{tot}^{\text{MT}_{55}}$ é a energia total do *nanocluster* pGMC de MT_{55} . A energia de excesso segue a mesma ordem da energia relativa à estrutura pGMC, isto é, a nanoliga mais estável é também a que apresenta a menor energia de excesso entre as nanoligas de mesma composição. Na Figura 14, seguem os gráficos da energia de excesso de todas as nanoligas investigadas; para as nanoligas pGMC de cada composição, a energia de excesso também pode ser consultada diretamente na Tabela 6.

Quando a E_{exc} de uma nanoliga é negativa, diz-se que as espécies metálicas são miscíveis naquele arranjo e que a formação da nanoliga é espontânea. Quando a E_{exc} é positiva, significa que as espécies metálicas tem preferência por formarem os respectivos *nanoclusters* unários em vez da nanoliga. Observou-se também que as nanoligas pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{Zn}_{42}$ e de $\text{Pt}_{42}\text{Fe}_{13}$ são as que possuem as menores E_{exc} entre as nanoligas de mesma quantidade de Pt. Por outro lado, as pGMC formam aproximadamente uma parábola com concavidade voltada para baixo

Figura 14: Energia de excesso para todas as nanoligas calculadas de composição $Pt_{13}MT_{42}$ e $Pt_{42}MT_{13}$. A linha contínua nos gráficos cruza as nanoligas pGMC de cada composição estudada.

Fonte: Autoria Própria

ao variar a composição das nanoligas de metais do meio para o fim do período de transição, indicando que as nanoligas com menores chances de serem formadas são aquelas que estão no grupo 11. Dessa forma, observa-se que a formação das nanoligas pGMC de $Pt_{13}MT_{42}$ e $Pt_{42}MT_{13}$ é termodinamicamente favorável para quase todos os sistemas, com exceção de $Pt_{42}Ag_{13}$ e de $Pt_{42}Au_{13}$, em que todos os arranjos possuem E_{exc} positivas. Esse valor positivo já era esperado para essas nanoligas, uma vez que suas pGMC têm preferência por arranjos em que os metais encontram-se separados em lados opostos da nanoliga, sendo desfavorecida a formação de ligações heteronucleares. Desta forma, pode-se inferir que os *nanoclusters* pGMC de Pt_{55} e de Ag_{55} (ou de Au_{55}) serão mais facilmente obtidos experimentalmente do que as respectivas nanoligas, exceto por condições cinéticas especiais.

Ao que diz respeito às nanoligas de composição $Pt_{13}Zn_{42}$ e $Pt_{42}Zn_{13}$, observou-se que a formação de todos os arranjos investigados é termodinamicamente favorável, indicando que

Figura 15: Energia de ligação, E_b , de *nanoclusters* de MT_{55} , nanoligas de $Pt_{13}MT_{42}$ e nanoligas de $Pt_{42}MT_{13}$.

Fonte: Autoria Própria

os átomos de Pt e de Zn são altamente miscíveis entre si. O mesmo ocorre para $Pt_{13}Cd_{42}$ e para $Pt_{42}Cd_{13}$, com exceção de um único arranjo. A princípio, é possível dizer que fatores eletrônicos devidos ao preenchimento completo da banda-*d* são os responsáveis para que as nanoligas nessas composições sejam miscíveis entre si. No entanto, o mesmo não ocorre para as nanoligas de $Pt_{13}Hg_{42}$ e $Pt_{42}Hg_{13}$, donde se observa que a formação da maioria dos arranjos é desfavorecida pelo fato da E_{exc} ser positiva.

Assim como foi realizado para os *nanoclusters* unários, a energia de ligação, E_b , também pode ser calculada para as nanoliga, de modo a averiguar o quão ligados encontram-se os átomos. Para as nanoligas de composição Pt_nMT_{55-n} , define-se E_b como sendo

$$E_b = \frac{1}{55} \left\{ E_{tot}^{Pt_nMT_{55-n}} - [n \times E_{tot}^{Pt}] - [(55 - n) \times E_{tot}^{MT}] \right\}, \quad (3.12)$$

em que $n = 13$ ou 42 , E_{tot}^{Pt} é a energia total do átomo livre de Pt e E_{tot}^{MT} é a energia total do átomo livre do MT correspondente. Os valores de E_b são alterados conforme o número de átomos de Pt presentes no sistema e o grupo em que o respectivo MT se encontra. A partir dessa propriedade, observou-se que os *nanoclusters* de MT_{55} com MT dos grupos 8 e 9 são sistemas mais ligados do que as respectivas nanoligas, sendo as de composição $Pt_{42}MT_{13}$ as menos ligadas, indicando que o aumento de Pt nesses sistemas os torna menos coesos. Para MT do grupo 11 e 12 ocorre o inverso do que se observou para os grupos 8 e 9, isto é, os *nanoclusters* são menos ligados do

que as respectivas nanoligas e o aumento de Pt no sistema o torna mais coeso. Para os MT do grupo 10, o aumento de Pt nos sistemas não altera os valores de E_b quando comparados aos *nanoclusters* unários.

3.3.5 Propriedades Eletrônicas

Assim como observado para os *nanoclusters* pGMC de MT_{55} , as nanoligas pGMC de $Pt_{13}MT_{42}$ e $Pt_{42}MT_{13}$ que apresentaram os maiores momentos magnéticos por átomo foram aquelas compostas por Fe, Co e Ni; além dessas, também foram observados valores consideráveis de momento magnético por átomo para as nanoligas contendo Ru, Rh e Pd. As nanoligas com esses MT apresentaram momento magnético por átomo menores do que os respectivos *nanoclusters* pGMC de MT_{55} , com exceção de $Pt_{13}Ru_{42}$ e $Pt_{42}Ru_{13}$, cuja combinação com Pt fez com que o momento magnético por átomo aumentasse no primeiro caso e se mantivesse igual no segundo quando comparadas com Ru_{55} .

Ao comparar as nanoligas de $Pt_{13}MT_{42}$ com as de $Pt_{42}MT_{13}$, verificou-se que o aumento de Pt leva ao abaixamento do momento magnético para maioria dos casos. A exceção fica por conta daquelas com MT do grupo 11 (*i.e.*, Cu, Ag e Au), em que se observa que as nanoligas de $Pt_{42}MT_{13}$ possuem momento magnético por átomo maior do que as respectivas nanoligas de $Pt_{13}MT_{42}$, o que é um fato inesperado, uma vez que o *nanocluster* Pt_{55} possui momento magnético nulo. No mais, para as nanoligas com MT do grupo 12 (*i.e.*, Zn, Cd e Hg), foram observados valores nulos para ambas as composições que contém Zn e Hg, no entanto, para Cd, o aumento de átomos de Pt na nanoliga fez com que o momento magnético fosse não-nulo.

3.4 Discussão: Mecanismos de Formação de Nanoligas

Para discutir os mecanismos de formação das nanoligas bimetálicas compostas por Pt e outros MT foram realizadas três análises. A primeira análise que foi investigada foi relacionada com o raio atômico dos metais de transição de interesse; isto porque, o tamanho dos átomos pode exercer um papel fundamental na predição das posições preferenciais de cada espécie, em vista de diminuir a energia total das dessas nanoligas. Nesse projeto, o raio dos metais de transição foi estimado pelo modelo de esferas rígidas, assim como mencionado no Capítulo 3, de acordo com a equação

$$R_{MT} = \frac{d_{av}}{2}, \quad (3.13)$$

em que d_{av} refere-se ao comprimento médio de ligação do sólido mais estável do metal de transição em questão. Os raios que foram obtidos de acordo com esse modelo podem ser consultados na Tabela 7. De modo geral, o raio atômico da Pt será comparado com o do MT que compõe a nanoliga bimetálica em questão e esta comparação servirá de apoio para predizer qual das espécies terá preferência pela região de superfície e qual terá preferência pela região de caroço.

De acordo com esse modelo, observou-se que as nanoligas de composição $Pt_{13}MT_{42}$ e $Pt_{42}MT_{13}$ com MT do período $3d$ têm preferência por arranjos em que a Pt encontra-se na superfície. Essa preferência pode ser explicada, a princípio, pelo fato do raio da Pt ser muito maior do que o destes MT. Para os casos em que MT é Fe, Co, Ni e Cu, o modelo ICO aparece como o sistema mais estável para ambas composições estudadas. As nanoligas de composição $Pt_{13}MT_{42}$ mostram preferência pelo arranjo em que os átomos de Pt estão dispostos preferencialmente nas posições de maior pressão na estrutura ICO, isto é, onde átomos de Pt comprimem mais fortemente os átomos do MT em direção ao caroço. Para as nanoligas de composição $Pt_{42}MT_{13}$, verifica-se que essa preferência é mantida e a superfície da nanoliga torna-se, então, composta apenas por átomos de Pt. Observa-se, em ambos os casos, que os raios das espécies presentes na nanoliga têm grande influência na posição preferencial dos átomos. Deste modo, a espécie de maior raio (nesse caso, a Pt) ocupará, preferencialmente, posições da superfície, pressionando a espécie de menor raio (nesse caso, os MT mencionados do período $3d$) para a região de caroço e contribuindo para liberar a tensão do sistema por meio do um melhor empacotamento dos átomos. Em contrapartida, ao analisar a configuração em que a espécie de maior raio se dispõe na região de caroço e as de menor raio ficam na superfície (*i.e.*, estrutura ICO *core-shell* com os MT na superfície e Pt na região de caroço), verifica-se um grande aumento energético no sistema, decorrente de uma pressão exercida pelos átomos de Pt sobre os MT de dentro para fora, contribuindo para um aumento no número de sítios desocupados na superfície, o que de fato pode ser constatado ao comparar o ECN médio destas nanoligas com as respectivas pGMC.

Para os casos em que o MT é o Zn, que também é do período $3d$, pode-se observar, que os átomos de Pt também têm preferência pela superfície para a nanoliga de composição $Pt_{13}MT_{42}$. Nesse caso, no entanto, observa-se que uma estrutura DRC-like é a configuração de

Tabela 7: Estimativa do raio atômico dos MT de acordo com o modelo de esferas rígidas considerando os sólidos de maior estabilidade.

MT	R_{MT} (Å)	MT	R_{MT} (Å)	MT	R_{MT} (Å)
Fe	1,26	Ru	1,34	Os	1,36
Co	1,24	Rh	1,35	Ir	1,37
Ni	1,24	Pd	1,39	Pt	1,40
Cu	1,28	Ag	1,47	Au	1,47
Zn	1,38	Cd	1,57	Hg	1,77

Fonte: Autoria Própria

mais baixa energia, porém, nesse caso, não há como tirar afirmar se o modelo *quasi-core-shell* (*i.e.*, uma estrutura com 9 átomos de Pt na região de caroço e 4 na superfície) com Pt na região de caroço tem alguma influência sobre o aumento dos sítios desocupados na superfície a partir do valor de ECN médio, já que se trata de uma estrutura distorcida. Diferentemente dos demais MT do período 3*d* investigados, quando o MT é o Zn, a preferência da Pt pela superfície não se mantém quando a composição da nanoliga é dada por Pt₄₂MT₁₃, ainda que o raio do Zn seja menor que do o da Pt. Observa-se aqui, portanto, uma primeira ruptura no modelo que se propõe a explicar a formação da nanoliga única e exclusivamente usando o raio como justificativa.

Para os MT dos períodos 4*d* e 5*d*, o raio fornece apenas uma explicação parcial para a formação das nanoligas. Os raios de Ru, Rh, Os e Ir são sutilmente menores do que os raios de Pt e, nesses casos, observa-se que os átomos de Pt tendem a se manter na superfície das nanoligas de Pt₁₃MT₄₂, favorecendo a estrutura com Pt distribuída na superfície quando o MT é Ir e com Pt segregada na superfície para os demais. Essa tendência, no entanto, não é observada para o caso em que MT é Pd, cujo raio também é sutilmente menor do que o da Pt, mas, ainda assim, os átomos de Pt têm preferência pelo região do caroço. Por outro lado, os raios de Ag, Au e Hg são maiores do que o da Pt e os átomos de Pt tendem a ficar na região do caroço. Isso, no entanto, também não se estabelece como regra, uma vez que o Cd também tem raio maior do que o da Pt e as configurações de menor energia apresentam átomos de Pt em posições intermediárias da nanoliga, isto é, não estão nos sítios de menor coordenação na superfície, mas, ainda assim, estão em contato com a região de vácuo.

De modo geral, o que se pode observar é que, quanto mais próximos são os raios das espécies metálicas que compõem a nanoliga, mais difícil é a predição de qual espécie terá preferência pela região de caroço ou pela região de superfície. Presume-se, então, que outros fatores comecem a tomar maior importância quando os raios são similares. Desta forma, há a necessidade de recorrer a outras análises que possam corroborar para a elucidação do mecanismos de formação das nanoligas. Uma segunda análise que foi realizada nesse projeto com vistas de elucidar as posições preferenciais dos átomos de Pt foi a energia de superfície. Para estimar a energia de superfície de partículas finitas, foram usadas facetas cristalinas de baixo índice de Miller dos sólidos mais estáveis dos metais de transição de interesse. Assim sendo, calculou-se a

Tabela 8: Energia de superfície de metais de transição usando estruturas compactas de baixo índice de Miller – bcc(110), fcc(111) e hcp(0001) – escolhidas conforme o sólido de maior estabilidade

MT	Tipo	$E_{\text{tot}}^{\text{slab}}$ (eV)	$E_{\text{tot}}^{\text{sólido}}$ (eV/átomo)	σ_{calc} (eV/átomo)	σ_{lit} (eV/átomo)
Fe	bcc(110)	-72,4198	-8,2696	1,00	
Co	hcp(0001)	-76,1921	-7,0556	0,71	
Ni	fcc(111)	-64,5984	-5,4903	0,64	
Cu	fcc(111)	-44,1541	-3,7591	0,47	0,47 (a) 0,50 (b)
Zn	hcp(0001)	-11,9218	-1,1042	0,11	
Ru	hcp(0001)	-96,2684	-8,9425	1,05	
Rh	fcc(111)	-85,6771	-7,2748	0,81	
Pd	fcc(111)	-61,7746	-5,2421	0,56	0,56 (b) 0,56 (c)
Ag	fcc(111)	-32,1322	-2,7326	0,33	
Cd	hcp(0001)	-8,1633	-0,7605	0,10	
Os	hcp(0001)	-133,3429	-12,3422	1,21	
Ir	fcc(111)	-110,8952	-9,3910	0,90	
Pt	fcc(111)	-72,1416	-6,1194	0,64	0,71 (b) 0,65 (c)
Au	fcc(111)	-38,2208	-3,2385	0,32	0,35 (c)
Hg	hcp(0001)	-2,0259	-0,1928	0,05	

(a) DA SILVA, PHYSICAL REVIEW B (2006);⁹⁶ (b) DA SILVA, SURFACE SCIENCE (2006);⁹⁷ (c) SINGH-MILLER, PHYSICAL REVIEW B (2009).⁹⁸

Fonte: Autoria Própria

energia de superfície, σ , por meio de um modelo de *slabs* periódicos com superfícies simétricas, de acordo com a equação

$$\sigma = \frac{1}{2}(E_{\text{tot}}^{\text{slab}} - N E_{\text{tot}}^{\text{sólido}}), \quad (3.14)$$

em que $E_{\text{tot}}^{\text{slab}}$ refere-se à energia total do *slab* por átomo, $E_{\text{tot}}^{\text{sólido}}$ à energia total do sólido por átomo na célula unitária e N ao número de camadas usado na construção do *slab*, sendo 12 para fcc(111), 11 para hcp(0001) e 9 para bcc(110). Para fins de validação do modelo empregado nesse trabalho, foram selecionados três artigos da literatura que também utilizam o funcional GGA-PBE para os cálculos de superfície energia.^{96–98} Os resultados para as superfícies comparadas apresentaram boa concordância com os resultados das superfícies disponíveis na literatura. O único caso em que se verificou um desvio foi o da superfície de Pt fcc(111), que apresentou uma diferença de $-9,8\%$ em relação à mesma superfície estudada por Da Silva *et al.*⁹⁷

Em síntese, sabe-se que, quanto maior a energia de superfície, maior será a tendência da espécie metálica se deslocar para regiões internas do sólido. Isso ocorre como forma do sistema minimizar sua energia livre e dirigir-se para um estado de equilíbrio. Espera-se que sistemas finitos bimetálicos tenham o mesmo comportamento e que, dessa forma, a configuração mais estável seja aquela em que a espécie de menor energia de superfície ficará na região de superfície e a de maior energia de superfície ficará na região de caroço. Conforme é mostrado na Tabela 8,

Tabela 9: Quadro resumo especificando as predições obtidas, a partir do raio atômico e da energia de superfície, e a real localização dos átomos de Pt nas pGMC de composição $Pt_{13}MT_{42}$ e $Pt_{42}MT_{13}$.

MT	Predição		Localização	
	Raio Atômico	Energ. de Sup.	$Pt_{13}MT_{42}$	$Pt_{42}MT_{13}$
Fe	Pt (superfície)	Pt (superfície)	Pt (superfície)	Pt (superfície)
Co	Pt (superfície)	Pt (superfície)	Pt (superfície)	Pt (superfície)
Ni	Pt (superfície)	—————	Pt (superfície)	Pt (superfície)
Cu	Pt (superfície)	Pt (caroço)	Pt (superfície)	Pt (superfície)
Zn	Pt (superfície)	Pt (caroço)	Pt (superfície)	Pt (caroço)
Ru	Pt (superfície)	Pt (superfície)	Pt (superfície)	Pt (superfície)
Rh	Pt (superfície)	Pt (superfície)	Pt (superfície)	Pt (superfície)
Pd	Pt (superfície)	Pt (caroço)	Pt (caroço)	Pt (caroço)
Ag	Pt (caroço)	Pt (caroço)	Pt (caroço)	Pt (caroço)
Cd	Pt (caroço)	Pt (caroço)	Pt (superfície)	Pt (caroço)
Os	Pt (superfície)	Pt (superfície)	Pt (superfície)	Pt (superfície)
Ir	Pt (superfície)	Pt (superfície)	Pt (superfície)	Pt (superfície)
Au	Pt (caroço)	Pt (caroço)	Pt (caroço)	Pt (caroço)
Hg	Pt (caroço)	Pt (caroço)	Pt (caroço)	Pt (caroço)

Fonte: Autoria Própria

as superfícies investigadas de Fe, Co, Ru, Rh, Os e Ir têm energia de superfície menor do que a superfície de Pt, o que é um indicativo de que a Pt terá preferência pela superfície da nanoliga bimetálica quando combinada com esses metais. De fato, isso realmente foi constatado para as nanoligas pGMC em ambas as composições com esses MT. Esses resultados, no entanto, não se devem somente à energia de superfície, já que existe, para esses casos, concordância entre o raio e a energia de superfície para que a Pt se disponha na superfície, como se pode observar na Tabela 9.

O raio e a energia de superfície também são concordantes para prever as posições preferenciais dos átomos de Pt para as nanoligas que combinam Pt com Ag, Cd, Au e Hg. Para essas, tanto o raio quanto a energia de superfície deliberam que a Pt tem preferência pela região de caroço, o que de fato ocorre para as nanoligas pGMC em ambas composições investigadas, com exceção da nanoliga pGMC de $Pt_{13}Cd_{42}$, que, como mencionado anteriormente, possui átomos de Pt que não estão bem definidos no caroço nem na superfície. Para o caso das nanoligas pGMC de $Pt_{13}Ni_{42}$ e de $Pt_{42}Ni_{13}$, os fatores não são concordantes entre si, o que se deve ao fato da energia de superfície ter a mesma magnitude para as superfícies de Pt e Ni investigadas; sendo assim, o que acaba por dirigir a preferência dos átomos de Pt, nesse caso, é exclusivamente o raio ao dizer que os átomos de Pt terão preferência pela superfície, como de fato é observado para as pGMC.

Nos demais casos em que os fatores são divergentes, (*i.e.*, para $Pt_{13}MT_{42}$ e $Pt_{42}MT_{13}$ com MT = Cu, Zn e Pd), verificam-se resultados distintos para cada nanoliga. Observou-se que

Tabela 10: Carga efetiva de Bader, Q_{ef} , por região referente às configurações putativas de menor energia (pGMC) de composição $Pt_{13}MT_{42}$ e $Pt_{42}MT_{13}$

Nanoliga	Caroço	Superfície	Vácuo	Nanoliga	Caroço	Superfície	Vácuo
$Pt_{13}Fe_{42}$	3,447	-3,151	-0,295	$Pt_{42}Fe_{13}$	6,262	-6,004	-0,258
$Pt_{13}Co_{42}$	1,548	-1,278	-0,271	$Pt_{42}Co_{13}$	5,811	-5,537	-0,273
$Pt_{13}Ni_{42}$	1,428	-1,164	-0,263	$Pt_{42}Ni_{13}$	4,227	-3,955	-0,272
$Pt_{13}Cu_{42}$	1,502	-1,236	-0,265	$Pt_{42}Cu_{13}$	4,428	-4,149	-0,279
$Pt_{13}Zn_{42}$	2,322	-2,023	-0,299	$Pt_{42}Zn_{13}$	-1,215	1,496	-0,281
$Pt_{13}Ru_{42}$	2,233	-1,928	-0,305	$Pt_{42}Ru_{13}$	4,809	-4,544	-0,265
$Pt_{13}Rh_{42}$	1,442	-1,152	-0,290	$Pt_{42}Rh_{13}$	2,931	-2,666	-0,265
$Pt_{13}Pd_{42}$	0,316	-0,028	-0,288	$Pt_{42}Pd_{13}$	1,275	-0,998	-0,276
$Pt_{13}Ag_{42}$	-2,047	2,370	-0,323	$Pt_{42}Ag_{13}$	0,671	-0,375	-0,295
$Pt_{13}Cd_{42}$	2,807	-2,426	-0,381	$Pt_{42}Cd_{13}$	0,608	-0,608	0,000
$Pt_{13}Os_{42}$	2,017	-1,710	-0,307	$Pt_{42}Os_{13}$	4,999	-4,732	-0,267
$Pt_{13}Ir_{42}$	1,773	-1,475	-0,297	$Pt_{42}Ir_{13}$	2,336	-2,060	-0,275
$Pt_{13}Au_{42}$	0,376	-0,098	-0,278	$Pt_{42}Au_{13}$	1,173	-0,898	-0,275
$Pt_{13}Hg_{42}$	-1,656	2,063	-0,406	$Pt_{42}Hg_{13}$	0,676	-0,345	-0,331

Fonte: Autoria Própria

a predição a partir do raio é preponderante à predição a partir da energia de superfície para as nanoligas pGMC com $Pt_{13}Cu_{42}$ e $Pt_{42}Cu_{13}$, nas quais os átomos de Pt ficam dispostos na região de superfície. Em contrapartida, para as nanoligas pGMC de $Pt_{13}Pd_{42}$ e $Pt_{42}Pd_{13}$, a predição a partir da energia de superfície é preponderante à do raio, indicando maior tendência dos átomos de Pt para a região de caroço; nesse caso, no entanto, o raio de Pd e Pt são muito próximos (sendo 1,39 Å para Pd e 1,40 Å para Pt) e, como não há competição de tamanho, a energia de superfície desempenha uma importância maior na formação da nanoliga.

Para as nanoligas pGMC de $Pt_{13}Zn_{42}$ e $Pt_{42}Zn_{13}$, verificam-se resultados discordantes entre si. Em outras palavras, o raio aparece como um fator adequado para prever o comportamento dos átomos de Pt na nanoliga de composição $Pt_{13}Zn_{42}$, os quais estão localizados na superfície, mas não para prever o comportamento da nanoliga de $Pt_{42}Zn_{13}$, em que Zn aparece na superfície, contrariando a expectativa. Apesar dos raios próximos entre Pt e Zn, o que ocorre com a nanoliga de $Pt_{42}Zn_{13}$ é um contraditório, pois, se na nanoliga de $Pt_{13}Zn_{42}$ que possui menor composição de Pt, há influência do tamanho da Pt sobre onde os átomos de Zn ficarão localizados, este efeito deveria ser ainda maior quando há maior quantidade de Pt na nanoliga.

Por fim, pode-se dizer que a predição das posições preferenciais dos átomos de Pt e dos MT a partir do raio e da energia de superfície são bem precisas e conseguem captar o que ocorre com quase todas as nanoligas pGMC investigadas. Para os casos divergentes, por via de regra, o raio aparece como preponderante à energia de superfície; no entanto, a energia de superfície toma maior importância para a formação da nanoliga quando os raios são muito próximos entre si. Desta forma, pode-se inferir que existe um mecanismo de competição entre estes dois fatores que levam à formação da nanoliga bimetálica, tal como sugerido na Figura 16. As predições que

Figura 16: Resumo gráfico dos fatores que competem – raio (R) e energia de superfície (σ) – para determinar as posições preferenciais das diferentes espécies metálicas, além da estabilização da nanoliga por atração coulômbica

Fonte: Autoria Própria

fogem dos resultados encontrados, ficam por conta da nanoliga pGMC $\text{Pt}_{13}\text{Cd}_{42}$, que contraria ambos fatores de predição, ao apresentar átomos de Pt expostos ao vácuo, e por conta da nanoliga de $\text{Pt}_{42}\text{Zn}_{13}$, que, a princípio, não tem uma explicação direta do que porquê difere da expectativa que se tinha a partir da pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{Zn}_{42}$.

Para corroborar o mecanismo que está em vias de ser elucidado e tentar compreender essas exceções que não foram completamente respaldadas pelas análises do raio e da superfície, realizou-se uma terceira análise envolvendo um conceito de particionamento de carga proposto por Richard Bader.⁹⁹ A carga efetiva de Bader, Q_{ef}^r , dos átomos em uma dada região foi calculada como

$$Q_{\text{ef}}^r = \sum_i Z_{\text{VAL}}^i - Q_{\text{B}}^i, \quad (3.15)$$

em que r refere-se à região analisada (caroço, c , superfície, s , e vácuo, v), i ao átomo investigado, Z_{VAL}^i ao número de elétrons de valência deste átomo e Q_{B}^i à carga total sobre esse átomo. As cargas efetivas nas regiões de caroço e superfície referem-se ao somatório das cargas que estão sobre os átomos nas respectivas regiões, a carga no vácuo refere-se à carga residual dos átomos de superfície e, por definição, tem valor negativo. Como as nanoligas que estão sendo investigadas são neutras, então o somatório das cargas dos átomos na região de caroço, de superfície e de vácuo devem ser igual a zero. Ao analisar a Tabela 10, é possível observar que a maioria das nanoligas pGMC investigadas apresentam acúmulo de carga negativa na região de superfície, indicando que a transferência de carga na nanoliga ocorre dos átomos do caroço

para os átomos da superfície, tornando a região de caroço uma região de depleção. As exceções a essa observação ficam por contas das nanoligas pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{Ag}_{42}$, $\text{Pt}_{13}\text{Hg}_{42}$ e $\text{Pt}_{42}\text{Zn}_{13}$, em que se observa exatamente o contrário, ou seja, a transferência de carga ocorre da superfície para a região do caroço.

Entre todas as nanoligas investigadas, as pGMC de composição $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$ com $\text{MT} = \text{Fe}$, Co , Ni , Cu , Ru , Rh e Os foram as que apresentam as maiores cargas efetivas por região. Todas essas nanoligas apresentam arranjo *core-shell*, em que a Pt encontra-se na superfície recebendo a carga advinda dos MT que estão na região de caroço. Ao analisar a eletronegatividade de Paulingⁱ dessas espécies metálicas, verificou-se que Fe, Co, Ni e Cu têm menor eletronegatividade do que a Pt, então, nesses casos, a transferência de carga, do caroço para a superfície, está ocorrendo da espécie menor eletronegatividade para a de maior eletronegatividade. No casos das nanoligas de Ru, Rh e Os, essa análise não pode ser realizada, uma vez que a esses MT têm eletronegatividade idêntica à Pt.

Diante das análises, pode-se inferir que o arranjo *core-shell* proporciona um ambiente mais propício para que haja maior transferência de carga entre espécies metálicas distintas. No entanto, as nanoligas *core-shell* inversas, isto é, com Pt no caroço e o MT na superfície, encontradas como pGMC para $\text{Pt}_{13}\text{Ag}_{42}$ e $\text{Pt}_{13}\text{Au}_{42}$, não seguem a mesma tendência observada para as de composição $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$. Enquanto a nanoliga pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{Au}_{42}$ apresenta uma transferência de carga ínfima do caroço para a superfície, a nanoliga pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{Ag}_{42}$ apresenta uma transferência de carga de valor considerável da superfície para o caroço. De qualquer modo, em ambos os casos, novamente, a transferência de carga está ocorrendo da espécie de menor eletronegatividade para a espécie de maior eletronegatividade.

Teoricamente, a transferência de carga espécie da espécie menos eletronegativa para a espécie mais eletronegativa deveria favorecer uma nanoliga em que as espécies metálicas encontram-se misturadas. No entanto, a transferência ocorre nesse sentido para as nanoligas *core-shell* investigadas e, ainda assim, há segregação das espécies. Diante disso, pode-se inferir que os outros fatores investigados (raio atômico e energia de superfície) são mais importantes do que a transferência de carga para prever o comportamento da nanoliga mais termodinamicamente favorável. Além disso, os altos valores de carga observados para a configuração *core-shell*, em especial as de composição $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$, promovem grande atração coulômbica entre a superfície a região de caroço, promovendo maior compactação do sistema, o que, possivelmente, acarreta em aumento da estabilidade.

Para a elucidação dos mecanismos de formação de nanoligas bimetálicas, outras análises poderiam estar presentes nesse projeto, no entanto, as três análises realizadas foram suficientes para compreender os fatores mais relevantes para a formação das estruturas mais termodina-

ⁱ Eletronegatividade de Pauling: $\chi_{\text{Fe}} = 1,8$; $\chi_{\text{Co}} = 1,9$; $\chi_{\text{Ni}} = 1,8$; $\chi_{\text{Cu}} = 1,9$; $\chi_{\text{Zn}} = 1,6$; $\chi_{\text{Ru}} = 2,2$; $\chi_{\text{Rh}} = 2,2$; $\chi_{\text{Pd}} = 2,2$; $\chi_{\text{Ag}} = 1,9$; $\chi_{\text{Cd}} = 1,7$; $\chi_{\text{Os}} = 2,2$; $\chi_{\text{Ir}} = 2,2$; $\chi_{\text{Pt}} = 2,2$; $\chi_{\text{Au}} = 2,4$; $\chi_{\text{Hg}} = 1,9$.

micamente favoráveis. Uma análise relacionando a carga efetiva de Bader sobre os átomos de uma determinada região e a variação de tamanho desses átomos também foi realizada no final desse projeto, no entanto, essa análise não foi adicionada no escopo dessa discussão por não estar finalizada; apesar disso, segue uma ideia geral sobre essa análise no Apêndice C.

4 CONCLUSÃO

Nesse trabalho, foram realizados cálculos baseados em DFT-PBE para investigar as propriedades geométricas, energéticas e eletrônicas de sólidos cristalinos de MT, *nanoclusters* unários de 55 átomos desses mesmos MT e nanoligas bimetálicas compostas por Pt em combinação com MT selecionados. Mais especificamente, optou-se pelo estudo de nanoligas bimetálicas de Pt com outros metais de transição nas composições $Pt_{13}MT_{42}$ e $Pt_{42}MT_{13}$. A partir do conjunto de dados obtidos, foram realizadas algumas análises para tentar compreender os mecanismos que conduzem à formação de nanoligas bimetálicas.

Inicialmente, os sólidos cristalinos foram investigados com o intuito de legitimar a metodologia empregada por meio de comparações com a literatura. As propriedades dos sólidos cristalinos de maior estabilidade apresentaram, de forma geral, boa concordância com dados da literatura, especialmente no que diz respeito às propriedades geométricas. Adiante, cálculos de *nanoclusters* unários de 55 átomos foram realizados para um conjunto de configurações previamente estudadas no grupo de pesquisa. Os *nanoclusters* diferiram bastante do comportamento dos sólidos cristalinos em alguns aspectos, porém, em outros aspectos, o comportamento foi similar. A diferença mais apreciável foi em relação ao menor número coordenação efetiva médio (ECN) dos *nanoclusters* em comparação aos respectivos sólidos cristalinos, decorrente de um baixo número de ligações nos átomos de superfície desses *nanoclusters*. Aspectos similares, por sua vez, foram observados para a energia de ligação (E_b) e para o comprimento de ligação médio (d_{av}), que, embora tenham menor valor para os *nanoclusters*, seguem a mesma tendência, indicando sua dependência com o preenchimento da banda- d ao longo do período de transição.

Para a construção das nanoligas bimetálicas, foram usadas estruturas provenientes dos *nanoclusters* unários de mais baixa energia, partindo-se do princípio de que as nanoligas bimetálicas de mais baixa energia deveriam ter semelhanças estruturais com os *nanoclusters* unários dos metais que as compõem. Quanto à estabilidade relativa das nanoligas, o estudo foi particularizado conforme a composição específica da nanoliga. De modo geral, as nanoligas $Pt_{13}MT_{42}$ com MT do período $3d$ apresentaram estruturas em que os átomos de Pt encontram-se distribuídos homogeneamente na superfície como os arranjos mais estáveis. Essa característica, no entanto, não foi comum às nanoligas com MT do período $4d$ e $5d$, uma vez que cada uma apresentou um arranjo particular. Para as nanoligas de $Pt_{13}Ag_{42}$ e $Pt_{13}Au_{42}$ foram observados arranjos *core-shell* exatos com Pt na região de caroço, tendo sido observada quebra de simetria I_h para o primeiro caso, mas não para o segundo. No caso das nanoligas de $Pt_{42}MT_{13}$, foram observadas várias estruturas com o arranjo *core-shell* ($Pt_{42}Fe_{13}$, $Pt_{42}Co_{13}$, $Pt_{42}Ni_{13}$, $Pt_{42}Ru_{13}$, $Pt_{42}Rh_{13}$ e $Pt_{42}Os_{13}$) com Pt na região de superfície, o que era algo esperado para todas essas nanoligas, uma vez que as nanoligas de composição $Pt_{13}MT_{42}$ com os respectivos MT já apresentavam preferência por Pt na superfície.

Com o intuito de explicar as posições preferenciais dos átomos de Pt na nanoliga, foram realizadas algumas análises com base nos próprios resultados desse projeto. As duas análises mais importantes foram: (i) o raio atômico das espécies, obtido a partir do modelo de esferas rígidas dos sólidos maior estabilidade; (ii) energia de superfície de baixo índice de Miller provenientes também desses sólidos. Desta análises, estabeleceram-se as ideias de que a espécie de menor raio tende a ir para a região de caroço, enquanto a de maior raio tende a ir para a superfície da nanoliga, e espécie com menor energia de superfície tende a ficar na superfície, enquanto a de maior tende a ficar na região de caroço. Quando esses dois efeitos competem entre si, o raio apresenta um papel muito mais importante do que a energia de superfície para estipular onde os átomos de Pt terão preferência pela superfície, no entanto, quando é pequena a diferença entre o raio atômico das espécies metálicas envolvidas, a predição a partir da energia de superfície toma maior importância. Outra análise que foi realizada, também na tentativa de elucidar os mecanismos de formação das nanoliga, foi carga efetiva de Bader, a partir da qual observou-se que a transferência de carga ocorre do caroço para a superfície na maioria dos casos e que o valor dessa carga é bastante influenciado pela diferença de eletronegatividade das duas espécies metálicas envolvidas. Além disso, para a formação das nanoligas *core-shell*, em especial aquelas em que os metais têm eletronegatividades bastantes diferentes entre si, conta-se com uma grande atração coulômbica, a qual é sugerida como um fator que favorece a estabilidade.

REFERÊNCIAS

- 1 RAO, C.; MÜLLER, A.; CHEETHAM, A. **The chemistry of nanomaterials**: synthesis, properties and applications. Darmstadt: Wiley, 2006. p. 13.
- 2 MA, Z.; ZAERA, F. Heterogeneous catalysis by metals. In: **ENCYCLOPEDIA of inorganic chemistry**. Hoboken: John Wiley, 2006. p. 1–17.
- 3 MASEL, R. I. **Principles of adsorption and reaction on solid surfaces**. New York: John Wiley, 1996. p. 188.
- 4 CHENG, J.; HU, P. Utilization of the three-dimensional volcano surface to understand the chemistry of multiphase systems in heterogeneous catalysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 33, p. 10868–10869, 2008.
- 5 DRAUGLIS, E. **The physical basis for heterogeneous catalysis**. New York: Springer, 1975. p. 279–293.
- 6 SINFELT, J. H. **Bimetallic catalysts**: discoveries, concepts, and applications. New York: John Wiley, 1983. p.9–12.
- 7 CLARKE, J. K. A. Selectivity in catalysis by alloys. **Chemical Reviews**, v. 75, n. 3, p. 291–305, 1975.
- 8 POOL, R. Clusters: strange morsels of matter. **Science**, v. 248, n. 4960, p. 1186–1188, 1990.
- 9 BUZEA, C.; PACHECO, I. I.; ROBBIE, K. Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity. **Biointerphases**, v. 2, n. 4, p. MR17–MR71, 2007.
- 10 ALONSO, J. A. Electronic and atomic structure, and magnetism of transition-metal clusters. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 2, p. 637–678, 2000.
- 11 BALETTO, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Reviews of Modern Physics**, v. 77, n. 1, p. 371–423, 2005.
- 12 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, 2008.
- 13 MILANI, P.; IANNOTTA, S. **Cluster beam synthesis of nanostructured materials**. Berlin: Springer, 1960. p. 35–47.
- 14 CORAIN, B.; SCHMID, G.; TOSHIMA, N. **Metal nanoclusters in catalysis and materials science**: the issue of size control. Oxford: Elsevier Science, 2011. p. 269–272.
- 15 BONNEMANN, H.; RICHARDS, R. Nanoscopic metal particles - synthetic methods and potential applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2001, n. 10, p. 2455–2480, 2001.
- 16 NAVALADIAN, S.; VISWANATHAN, B.; VISWANATH, R. P.; VARADARAJAN, T. K. Thermal decomposition as route for silver nanoparticles. **Nanoscale Research Letters**, v. 2, n. 1, p. 44–48, 2006.

- 17 REETZ, M. T.; HELBIG, W.; QUAISER, S. A. Electrochemical methods in the synthesis of nanostructured transition metal clusters. In: FÜRSTNER, A. (Ed.). **Active Metals**. Weinheim: Wiley, 2007. p. 279–297.
- 18 MEJÍA-ROSALES, S.; PONCE, A.; JOSÉ-YACAMÁN, M. Experimental techniques for structural characterization. In: CALVO, F. (Ed.). **Nanocalloys**. Oxford: Elsevier, 2013. p. 113–145.
- 19 HEER, W. A. D. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. **Reviews of Modern Physics**, v. 65, p. 611–676, 1993.
- 20 GAUDRY, M.; COTTANCIN, E.; PELLARIN, M.; LERMÉ, J.; ARNAUD, L.; HUNTZINGER, J. R.; VIALLE, J. L.; BROYER, M.; ROUSSET, J. L.; TREILLEUX, M.; MÉLINON, P. Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters. **Physical Review B**, v. 67, p. 155409, 2003.
- 21 GU, H.; HO, P.; KENNETH, W. T.; YU, C.; XU, B. Using biofunctional magnetic nanoparticles to capture gram-negative bacteria at an ultra-low concentration. **Chemical Communications**, p. 1966–1967, 2003.
- 22 SUN, S.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L.; MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, n. 5460, p. 1989–1992, 2000.
- 23 CAO, Y. W.; JIN, R.; MIRKIN, C. A. DNA-modified core-shell Ag/Au nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 32, p. 7961–7962, 2001.
- 24 BAO, Y.; CALDERON, H.; KRISHNAN, K. M. Synthesis and characterization of magnetic-optical Co-Au core-shell nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 1941–1944, 2007.
- 25 SKÚLASON, E.; TRIPKOVIC, V.; BJÖRKETUN, M. E.; GUDMUNDSDÓTTIR, S.; KARLBERG, G.; ROSSMEISL, J.; BLIGAARD, T.; JÓNSSON, H.; NØRSKOV, J. K. Modeling the electrochemical hydrogen oxidation and evolution reactions on the basis of density functional theory calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 42, p. 18182–18197, 2010.
- 26 NØRSKOV, J. K.; ROSSMEISL, J.; LOGADOTTIR, A.; LINDQVIST, L.; KITCHIN, J. R.; BLIGAARD, T.; JÓNSSON, H. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 46, p. 17886–17892, 2004.
- 27 MAYRHOFER, K. J. J.; BLIZANAC, B. B.; ARENZ, M.; STAMENKOVIC, V. R.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. The impact of geometric and surface electronic properties of Pt-catalysts on the particle size effect in electrocatalysis. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 30, p. 14433–14440, 2005.
- 28 SHRESTHA, S.; LIU, Y.; MUSTAIN, W. E. Electrocatalytic activity and stability of Pt clusters on state-of-the-art supports: A review. **Catalysis Reviews**, v. 53, n. 3, p. 256–336, 2011.
- 29 PAULUS, U. A.; WOKAUN, A.; SCHERER, G. G.; SCHMIDT, T. J.; STAMENKOVIC, V.; RADMILOVIC, V.; MARKOVIC, N. M.; ROSS, P. N. Oxygen reduction on carbon-supported Pt-Ni and Pt-Co alloy catalysts. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 16, p. 4181–4191, 2002.

- 30 CHUNG, Y. H.; CHUNG, D. Y.; JUNG, N.; PARK, H. Y.; SUNG, Y. E.; YOO, S. J. Effect of surface composition of Pt–Fe nanoparticles for oxygen reduction reactions. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 39, n. 27, p. 14751–14759, 2014.
- 31 TANG, W.; ZHANG, L.; HENKELMAN, G. Catalytic activity of Pd/Cu random alloy nanoparticles for oxygen reduction. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 2, n. 11, p. 1328–1331, 2011.
- 32 STAMENKOVIC, V. R.; MUN, B. S.; MAYRHOFFER, K. J. J.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. Effect of surface composition on electronic structure, stability, and electrocatalytic properties of Pt-transition metal alloys: Pt-skin versus Pt-skeleton surfaces. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 27, p. 8813–8819, 2006.
- 33 STEPHENS, I. E. L.; BONDARENKO, A. S.; GRONBJERG, U.; ROSSMEISL, J.; CHORKENDORFF, I. Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 6744–6762, 2012.
- 34 XIAO, B. B.; ZHU, Y. F.; LANG, X. Y.; WEN, Z.; JIANG, Q. Al₁₃@Pt₄₂ core-shell cluster for oxygen reduction reaction. **Scientific Reports**, v. 4, n. 5205, p. 1–8, 2014.
- 35 TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, v. 22, p. 1179–1201, 1998.
- 36 WANG, X.; HE, B.; HU, Z.; ZENG, Z.; HAN, S. Current advances in precious metal core–shell catalyst design. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 15, n. 4, p. 043502, 2014.
- 37 NEROZZI, F. Heterogeneous catalytic hydrogenation. **Platinum Metals Review**, p. 236–241, 2012.
- 38 PONEC, V.; BOND, G. C. **Catalysis by metals and alloys**. Amsterdam: Elsevier, 1995. p. 50–54.
- 39 RADILLO-DIAZ, A.; CORONADO Y. PEREZ, L. A.; GARZON, I. L. Structural and electronic properties of PtPd and PtNi nanoalloys. **The European Physical Journal D**, v. 52, p. 127–130, 2009.
- 40 RENOUPREZ, A.; ROUSSET, J. L.; CADROT, A. M.; SOLDI, Y.; STIEVANO, L. Structure and catalytic activity of palladium–platinum aggregates obtained by laser vaporization of bulk alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 328, n. 1–2, p. 50–56, 2001.
- 41 LIAO, H.; FISHER, A.; XU, Z. J. Surface segregation in bimetallic nanoparticles: A critical issue in electrocatalyst engineering. **Small**, v. 11, n. 27, p. 3221–3246, 2015.
- 42 FERRANDO, R. Symmetry breaking and morphological instabilities in core-shell metallic nanoparticles. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 27, n. 1, p. 013003, 2015.
- 43 WALES, D. J.; DOYE, J. P. K. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of Lennard-Jones clusters containing up to 110 atoms. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 101, n. 28, p. 5111–5116, 1997.
- 44 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. 2282–2298, 2013.

- 45 JOHNSTON, R. L. Evolving better nanoparticles: genetic algorithms for optimising cluster geometries. **Dalton Transactions**, n. 22, p. 4193–4207, 2003.
- 46 FROEMMING, N. S.; HENKELMAN, G. Optimizing core-shell nanoparticle catalysts with a genetic algorithm. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 131, n. 23, p. 234103, 2009.
- 47 OREL, S.; FOURNIER, R. Density functional theory and global optimization study of Sn_mPb_n clusters ($7 \leq m + n \leq 12$, $0 \leq m/(m + n) \leq 1$). **The Journal of Chemical Physics**, v. 138, n. 6, p. 064306, 2013.
- 48 WALES, D. J.; SCHERAGA, H. A. Global optimization of clusters, crystals, and biomolecules. **Science**, v. 285, p. 1368–1372, 1999.
- 49 PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; DA SILVA, J. L. F. Platinum-based nanoalloys $\text{Pt}_n\text{TM}_{55-n}$ (TM = Co, Rh, Au): a density functional theory investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 34, p. 18432–18439, 2012.
- 50 GUEDES-SOBRINHO, D.; NOMIYAMA, R. K.; CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. F. Structure, electronic, and magnetic properties of binary $\text{Pt}_n\text{TM}_{55-n}$ (TM = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) nanoclusters: a density functional theory investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 27, p. 15669–15679, 2015.
- 51 CHAVES, A. S.; RONDINA, G. G.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. F. Structural formation of binary PtCu clusters: a density functional theory investigation. **Computational Materials Science**, v. 98, p. 278–286, 2015.
- 52 BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, v. 84, p. 457, 1927.
- 53 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927.
- 54 DIRAC, P. A. M. Note on exchange phenomena in the thomas atom. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 26, n. 3, p. 376–385, 1930.
- 55 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review Letters**, v. 136, p. B864–B871, 1964.
- 56 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.
- 57 GÖS, W. **Hole Trapping and the Negative Bias Temperature Instability**. Disponível em: <<http://www.iue.tuwien.ac.at/phd/goes/dissse14.html>>. Acesso em: 12 abr. 2017.
- 58 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865–3868, 1996.
- 59 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Canadian Journal of Physics**, v. 58, p. 1200, 1980.
- 60 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Physical Review B**, v. 23, p. 5048–5079, 1981.

-
- 61 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, v. 45, p. 566, 1980.
- 62 BLOCH, F. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. **Zeitschrift für Physik**, v. 52, n. 7, p. 555–600, 1929.
- 63 PHILLIPS, J. C.; KLEINMAN, L. New method for calculating wave functions in crystals and molecules. **Physical Review**, v. 116, p. 287–294, 1959.
- 64 ANTONICK, E. Approximate formulation of the orthogonalized plane-wave method. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 10, n. 4, p. 314–320, 1959.
- 65 AUSTIN, B. J.; HEINE, V.; SHAM, L. J. General theory of pseudopotentials. **Physical Review**, v. 127, p. 276–282, 1962.
- 66 SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. **Physical Review**, v. 51, p. 846–851, 1937.
- 67 BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, p. 17953–17979, 1994.
- 68 KRESSE, G. **Pseudopotentials (Part II) and PAW**. Disponível em: <<https://www.vasp.at/vasp-workshop/slides/pseudopp2.pdf>>. Acesso em: 15 abr. 2017.
- 69 KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. New York: John Wiley, 2005. p. 20.
- 70 PIOTROWSKI, M. J.; UNGUREANU, C. G.; TERESHCHUK, P.; BATISTA, K. E. A.; CHAVES, A.; GUEDES-SOBRINHO, D.; SILVA, J. F. D. Theoretical study of the structural, energetic, and electronic properties of 55-atom metal nanoclusters: a DFT investigation within van der waals corrections, spin–orbit coupling, and PBE+U of 42 metal systems. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 50, p. 28844–28856, 2016.
- 71 GRIFFITH, J. S. The cohesive energies of transition metals. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 15–23, 1956.
- 72 PETTIFOR, D. G. Theory of the crystal structures of transition metals. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 3, n. 2, p. 367, 1970.
- 73 HAAS, P.; TRAN, T.; BLAHA, P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 79, p. 085104, 2009.
- 74 JANTHON, P.; LUO, S.; KOZLOV, S. M.; VINES, F.; LIMTRAKUL, J.; TRUHLAR, D. G.; ILLAS, F. Bulk properties of transition metals: A challenge for the design of universal density functionals. **Journal of Chemical Theory and Computation**, p. 3832–3839, 2014.
- 75 HOBBS, D.; HAFNER, J.; SPISAK, D. Understanding the complex metallic element Mn. i. crystalline and noncollinear magnetic structure of α -Mn. **Physical Review B**, v. 68, p. 014407, 2003.
- 76 SINGH, P. P. From hexagonal close packed to rhombohedral structure: Relativistic effects in Zn, Cd, and Hg. **Physical Review Letters**, v. 72, p. 2446–2449, 1994.
- 77 HAAS, P.; TRAN, F.; BLAHA, P. Erratum: Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. **Physical Review B**, v. 79, p. 209902, 2009.

- 78 WEDIG, U.; JANSEN, M.; PAULUS, B.; ROSCISZEWSKI, K.; SONY, P. Structural and electronic properties of Mg, Zn, and Cd from hartree-fock and density functional calculations including hybrid functionals. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 75, p. 205123, 2007.
- 79 HOPPE, R. Effective coordination numbers (ECoN) and mean active fictive ionic radii (MEFIR). **Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials**, v. 150, n. 1-4, p. 23–52, 1979.
- 80 DA SILVA, J. L. F. Effective coordination concept applied for phase change $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ compounds. **Journal of Applied Physics**, v. 109, n. 2, p. 023502, 2011.
- 81 LEJAEGHERE, K.; SPEYBROECK, V. V.; OOST, G. V.; COTTENIER, S. Error estimates for solid-state density-functional theory predictions: An overview by means of the ground-state elemental crystals. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 39, n. 1, p. 1–24, 2014.
- 82 PHILIPSEN, P. H. T.; BAERENDS, E. J. Cohesive energy of 3d transition metals: density functional theory atomic and bulk calculations. **Physical Review B**, v. 54, p. 5326–5333, 1996.
- 83 BLUGEL, S. **Reduced Dimensions I**: Magnetic moment and magnetic structure. [s.n.], 2005. Disponível em: <https://www.fz-juelich.de/SharedDocs/Downloads/PGI/PGI-1/DE/C1_Blugel_pdf.pdf>. Acesso em: 06 de março de 2017.
- 84 MORUZZI, V. L.; MARCUS, P. M. Magnetism in fcc rhodium and palladium. **Physical Review B**, v. 39, p. 471–474, Jan 1989.
- 85 MACKAY, A. L. A dense non-crystallographic packing of equal spheres. **Acta Crystallographica**, v. 15, n. 9, p. 916–918, 1962.
- 86 RAPPS, T.; AHLRICHS, R.; WALD, T. E.; KAPPES, M. M.; SCHOOSS, D. On the structures of 55-atom transition-metal clusters and their relationship to the crystalline bulk. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 52, n. 23, p. 6102–6105, 2013.
- 87 DOYE, J. P. K.; WALES, D. J. Polytetrahedral clusters. **Physical Review Letters**, v. 86, p. 5719–5722, 2001.
- 88 LI, S. F.; ZHAO, X. J.; XU, X. S.; GAO, Y. F.; ZHANG, Z. Stacking principle and magic sizes of transition metal nanoclusters based on generalized wulff construction. **Physical Review Letters**, v. 111, p. 115501, 2013.
- 89 GARZÓN, I. L.; MICHAELIAN, K.; BELTRÁN, M. R.; POSADA-AMARILLAS, A.; ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; SOLER, J. M. Lowest energy structures of gold nanoclusters. **Physical Review Letters**, v. 81, n. 8, p. 1600–1603, 1998.
- 90 BATISTA, K. E. A.; PIOTROWSKI, M. J.; CHAVES, A. S.; DA SILVA, J. L. F. A theoretical investigation of the structural and electronic properties of 55-atom nanoclusters: the examples of Y-Tc and Pt. **The Journal of Chemical Physics**, v. 144, n. 5, p. 054310, 2016.
- 91 DA SILVA, J. L.; KIM, H. G.; PIOTROWSKI, M. J.; PRIETO, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G. Reconstruction of core and surface nanoparticles: The example of Pt_{55} and Au_{55} . **Physical Review B**, v. 82, n. 20, p. 205424, 2010.

-
- 92 REDDY, B.; KHANNA, S. N.; DUNLAP, B. I. Giant magnetic moments in $4d$ clusters. **Physical Review Letters**, v. 70, p. 3323–3326, 1993.
- 93 PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; CÂNDIDO, L.; SILVA, J. L. F. D. The role of electron localization in the atomic structure of transition-metal 13-atom clusters: the example of Co_{13} , Rh_{13} , and Hf_{13} . **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 17242–17248, 2011.
- 94 WANG, L.; JOHNSON, D. D. Predict trends of core-shell preferences for 132 late transition-metal binary-alloy nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 14023–14029, 2009.
- 95 WANG, Y.; FLAD, H.-J.; DOLG, M. Realistic hybrid model for correlation effects in mercury clusters. **Physical Review B**, v. 61, p. 2362–2370, 2000.
- 96 DA SILVA, J. L. F.; BARRETEAU, C.; SCHROEDER, K.; BLÜGEL, S. All-electron first-principles investigations of the energetics of vicinal Cu surfaces. **Physical Review B**, v. 73, n. 12, p. 125402, 2006.
- 97 DA SILVA, J. L. F.; STAMPFL, C.; SCHEFFLER, M. Converged properties of clean metal surfaces by all-electron first-principles calculations. **Surface Science**, v. 600, n. 3, p. 703–715, 2006.
- 98 SINGH-MILLER, N. E.; MARZARI, N. Surface energies, work functions, and surface relaxations of low-index metallic surfaces from first principles. **Physical Review B**, v. 80, p. 235407, 2009.
- 99 BADER, R. F. W. A quantum theory of molecular structure and its applications. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 5, p. 893–928, 1991.
- 100 SLATER, J. C. Atomic radii in crystals. **The Journal of Chemical Physics**, p. 3199–3204, 1964.

APÊNDICE A – APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Diferentes funções de onda eletrônicas devem ser necessariamente ortogonais entre si e devem, também, ser normalizada, então, diz-se essas funções são ortonormalizadas, o que matematicamente é expresso por

$$\int_{-x}^x \chi_m^*(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \chi_n(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) d\mathbf{r} = \delta_{mn}, \quad (\text{A.1})$$

em que δ_{mn} é a função delta de Kronecker, cujo valor é igual a 1 quando $m = n$ e igual a 0 para $m \neq n$. Assim, ao impor a ortonormalidade às funções eletrônicas, a função de onda total pode ser expandida usando-as como base ortonormal, ou seja,

$$\Psi(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) = \sum_m \chi_m(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \psi_m(\{\mathbf{R}\}). \quad (\text{A.2})$$

Substituindo a forma expandida da função de onda total na na equação de Schrödinger total, tem-se que

$$\left[-\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 + \hat{V}_{nn} + \hat{H}_{ele} \right] \sum_m \chi_m(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \psi_m(\{\mathbf{R}\}) = E_{tot} \sum_m \chi_m(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \psi_m(\{\mathbf{R}\}). \quad (\text{A.3})$$

Usando as Equações 2.6 e 2.7 do Capítulo 1, pode-se escrever a equação de Schrödinger como

$$\sum_m \left(-\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 + (E_{ele,m}(\{\mathbf{R}\}) - E_{tot}) \right) \chi_m(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) \psi_m(\{\mathbf{R}\}) = 0. \quad (\text{A.4})$$

Sabe-se que a identidade vetorial do Laplaciano é dada por

$$\nabla^2(fg) = f\nabla^2g + 2\nabla f \cdot \nabla g + g\nabla^2f, \quad (\text{A.5})$$

em que f e g são funções quaisquer utilizadas apenas para representação. Aplicando essa identidade à equação (A.4), multiplicando pelo complexo conjugado $\chi_m^*(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\})$ e integrando no intervalo que satisfaz todas as coordenadas eletrônicas espaciais, obtém-se

$$\left(-\sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 + E_{ele,m}(\{\mathbf{R}\}) \right) \psi_m(\{\mathbf{R}\}) = \left[E_{tot} + \sum_m C_{nm}(\{\mathbf{R}\}, \nabla) \right] \psi_m(\{\mathbf{R}\}), \quad (\text{A.6})$$

em que $C_{nm}(\{\mathbf{R}\}, \nabla)$ é chamado de termo não-adiabático. Este termo pode ser expandido em outros dois termos, dados por $X_{nm}^{(\alpha)}$ e $Y_{nm}^{(\alpha)}$,

$$C_{nm}(\{\mathbf{R}\}, \nabla) = \sum_{\alpha}^M \frac{1}{M_{\alpha}} (X_{nm}^{(\alpha)} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}} + Y_{nm}^{(\alpha)}), \quad (\text{A.7})$$

cuja forma individual de cada um é expressa por

$$\begin{aligned} X_{nm}^{(\alpha)} &= \int \chi_n^*(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \nabla_{\mathbf{R}_\alpha} \chi_n(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) d\mathbf{r}, \\ Y_{nm}^{(\alpha)} &= \frac{1}{2} \int \chi_n^*(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) \nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2 \chi_n(\{\mathbf{r}\}, \{\mathbf{R}\}) d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

Quando o termo $C_{nm}(\{\mathbf{R}\}, \nabla)$ é nulo, é possível escrever a equação de Schrödinger à luz da abordagem de Born-Oppenheimer para cada movimento nuclear, isto é,

$$\left(- \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2 + E_{ele,m}(\{\mathbf{R}\}) \right) \psi_m(\{\mathbf{R}\}) = E_{tot} \psi_m(\{\mathbf{R}\}), \quad (\text{A.9})$$

em que $E_{ele,m}(\{\mathbf{R}\})$ é o potencial efetivo para o movimento nuclear para um conjunto de pontos fixos em $\{\mathbf{R}\}$, definindo uma superfície de energia potencial (SEP). Por sua vez, quando $C_{nm}(\{\mathbf{R}\}, \nabla)$ é não-nulo, diz-se que o sistema é não-adiabático, pois diferentes estados encontram-se acoplados. Esse acoplamento pode ter origem puramente eletrônica, quando há cruzamento entre duas SEP ou origem eletrônica-vibracional quando um estado eletrônico de uma determina SEP acopla com um estado vibracional de outra SEP.

APÊNDICE B – TEOREMAS DE HOHENBERG-KOHN

Primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn

Dentro da abordagem de Hohenberg-Kohn, suponha que o hamiltoniano

$$\hat{H} = \hat{F}_{HK} + \hat{V}_{ext}, \quad (\text{B.1})$$

representa um sistema não-degenerado, em que $\hat{F}_{HK}$ é o operador universal de Hohenberg-Kohn que se preocupa com a parte puramente eletrônica do sistema e $\hat{V}_{ext}$ é o operador de energia potencial que difere de um sistema para outro, pelo fato do potencial externo, $\nu_{ext}(\mathbf{r})$, ser diferente para sistemas distintos.

Dados dois sistemas, a e b , diferentes entre si, mas com mesma quantidade de elétrons, parte-se da premissa de que o potencial externo de cada um desses sistemas, $\nu_{ext}^a(\mathbf{r})$ e $\nu_{ext}^b(\mathbf{r})$ (diferentes entre si além de uma constante aditiva), são gerados a partir da mesma densidade eletrônica no estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$. Pelo princípio varacional, pode-se escrever a desigualdade

$$\begin{aligned} E_{ele,a}^0 &= \langle \Psi_a | \hat{H}_a | \Psi_a \rangle < \langle \Psi_b | \hat{H}_a | \Psi_b \rangle \\ &< \langle \Psi_b | \hat{H}_a - \hat{H}_b | \Psi_b \rangle + \langle \Psi_b | \hat{H}_b | \Psi_b \rangle \\ &< \langle \Psi_b | \hat{V}_{ext}^a - \hat{V}_{ext}^b | \Psi_b \rangle + E_{ele,b}^0, \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

a qual, escrita de forma explícita em do potencial externo e da densidade eletrônica do estado fundamental, é dada por

$$E_{ele,a}^0 < \int [\nu_{ext}^a(\mathbf{r}) - \nu_{ext}^b(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{ele,b}^0. \quad (\text{B.3})$$

Analogamente, realizando o processo inverso, obtém-se a desigualdade dada por

$$E_{ele,b}^0 < \int [\nu_{ext}^b(\mathbf{r}) - \nu_{ext}^a(\mathbf{r})] \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{ele,a}^0. \quad (\text{B.4})$$

Somando as Inequações (B.3) e (B.4), obtém-se a desigualdade

$$E_{ele,a}^0 + E_{ele,b}^0 < E_{ele,b}^0 + E_{ele,a}^0, \quad (\text{B.5})$$

a qual garante que a premissa de que dois potenciais externos podem ser gerados pela mesma densidade eletrônica é absurda. Por conseguinte, é possível inferir que a densidade eletrônica determina univocamente um potencial externo, o qual irá definir um único hamiltoniano e, consequentemente, uma única energia no estado fundamental, podendo esta última ser escrita como um funcional da densidade eletrônica.

Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

Dada uma densidade eletrônica tentativa, $\rho(\mathbf{r})$, que satisfaça os requisitos:

- (a) deve ser necessariamente positiva: $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$;
- (b) deve ser N-representável, isto é, deve estar sujeita ao vínculo do número total de elétrons N por $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$;
- (c) deve ser v -representável, isto é, deve estar associada a um potencial externo, que deve ser único: $\rho(\mathbf{r}) \mapsto \nu_{ext}(\mathbf{r})$.

Pode-se afirmar, pelo princípio variacional da mecânica quântica, que a menor energia, E_0 , de um determinado sistema somente pode ser alcançada se for descrita como um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$, isto é,

$$E_{ele}^0 = E_{ele}[\rho_0(\mathbf{r})] \leq E_{ele}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \nu_{ext}(\mathbf{r}) + F_{HK}[\rho(\mathbf{r})], \quad (\text{B.6})$$

donde se verifica, pela desigualdade matemática, que a densidade eletrônica tentativa, $\rho(\mathbf{r})$, apenas minimiza a energia do sistema quando ela é igual a densidade eletrônica verdadeira do estado fundamental.

APÊNDICE C – ANÁLISE SUPLEMENTAR: RELAÇÃO ENTRE A CARGA DE BADER E O RAIOS METÁLICO

Além da transferência de carga, pretendia-se com esse trabalho verificar se o acúmulo de carga sobre os átomos em regiões distintas teria influência sobre o raio dos átomos. Para isso, houve a necessidade de propor um modelo que estimasse o raio dos átomos presentes nos *nanoclusters* de MT_{55} e nas nanoligas de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ e $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$. Propôs-se, então, usar o modelo de esfera rígida adaptado para esses sistemas finitos e tomando a média aritmética dos átomos de mesma espécie em determinada região, de acordo com a equação

$$R_e^r = \frac{1}{N} \left(\sum_i \frac{d_{av}^i}{2} \right), \quad (\text{C.1})$$

em que e refere-se à espécie metálica em questão (nesse caso, $e = \text{MT}$ ou Pt), r à região em que os átomos de interesse se encontram, N ao número átomos da espécie de interesse situados nessa região. Os raios estimados tanto para *nanoclusters* quanto para as nanoligas, podem ser verificados na Tabela 11. Diante dessa análise, verificou-se que o raio dos átomos de caroço e de superfície dos *nanoclusters* de MT_{55} são ligeiramente menores do que os respectivos sólidos mais estáveis desses MT. Essa diminuição no valor do raio provém do modelo usado para estimá-lo; já que átomos que possuem menor coordenação tendem, também, a apresentar valores menores de d_{av} . A discrepância máxima observada entre *nanoclusters* e sólidos, no entanto, foi de $0,08 \text{ \AA}$, o que, de modo geral, é um valor bastante aceitável para estimar o raio de espécies metálicas, ainda mais por se tratar de um modelo teórico aproximado, já que, mesmo para modelos empíricos, é possível encontrar desvios médios maiores do que este, como, por exemplo, no estudo realizado Slater,¹⁰⁰ em que se veem raios com desvios médios de até $0,12 \text{ \AA}$ para um grande conjunto de dados.

O acúmulo de carga negativa na superfície da maioria das nanoligas, deveria, teoricamente, ter alguma influência sobre o tamanho desses átomos. Para as nanoligas pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ com MT do período $3d$, observou-se que os átomos de MT na região de superfície têm raios ligeiramente maiores do que os átomos de MT dos respectivos *nanoclusters* também na superfície. Como ambas se tratam de partículas finitas, o efeito então pode ser associado a um acúmulo de cargas na superfície. No entanto, essa proposição é bastante discutível, haja vista que o raio dos átomos de Pt, que também estão na superfície deveriam aumentar, porém verifica-se o contrário ao comparar o raio dos átomos de superfície com os de Pt_{55} . Pode-se inferir nesse caso que a estimativa do raio de acordo com o modelo de esferas rígidas não é suficientemente preciso para os sistemas que não possuem ligações homonucleares, como é o caso das nanoligas pGMC de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ que contém Pt distribuídas na superfície. Para as nanoligas de composição $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$, por sua vez, todos os raios estimados para os átomos de Pt na superfície convergem para o mesmo valor da Pt na superfície de Pt_{55} . Essa proposição de que os átomos devem aumentar na superfície

Tabela 11: Raio atômico (em Å) estimado pelo modelo de esferas rígidas para sólidos de MT, *nanoclusters* de MT_{55} e *nanoligas* de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ e $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$ especificados por região – caroço (c) e superfície (s).

MT	Sólido	MT_{55}		$\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$				$\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$			
	R_{MT}	R_{MT}^c	R_{MT}^s	R_{MT}^c	R_{Pt}^c	R_{MT}^s	R_{Pt}^s	R_{MT}^c	R_{Pt}^c	R_{MT}^s	R_{Pt}^s
Fe	1,26	1,24	1,25	1,24		1,27	1,31	1,30			1,33
Co	1,24	1,20	1,22	1,22		1,24	1,28	1,27			1,33
Ni	1,24	1,20	1,22	1,22		1,25	1,27	1,28			1,33
Cu	1,28	1,24	1,26	1,25		1,29	1,28	1,28			1,34
Zn	1,38	1,37	1,30	1,32		1,32	1,29		1,36	1,31	1,34
Ru	1,34	1,31	1,29	1,32		1,29	1,35	1,32			1,36
Rh	1,35	1,32	1,31	1,33		1,32	1,33	1,33			1,36
Pd	1,39	1,37	1,35		1,38	1,35	1,36		1,35	1,35	1,33
Ag	1,47	1,43	1,45		1,41	1,44		1,39		1,42	1,34
Cd	1,57	1,56	1,53	1,49		1,46	1,39		1,36	1,42	1,36
Os	1,36	1,32	1,30	1,33		1,30	1,36	1,33			1,37
Ir	1,37	1,28	1,29	1,28		1,29	1,33				1,37
Pt	1,40	1,34	1,33								
Au	1,47	1,44	1,39		1,40	1,44		1,36		1,40	1,33
Hg	1,77	1,77	1,80		1,40	1,58			1,36	1,45	1,34

Fonte: Autoria Própria

devido ao acúmulo de carga na mesma também falha para as nanoligas de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ com MT do período $4d$ e $5d$, cujos MT na superfície apresentam raios praticamente iguais do que o respectivos átomos na superfície dos nanoclusters de MT_{55} , podendo ser observados casos com aumentos pouco apreciáveis mas contando, ainda, com a exceção do raio de Hg, que aparece com valor muito inferior do que o observado para os *nanoclusters*.