UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS

ANDERSON SILVA CHAVES

**Estudo teórico das propriedades
estruturais, eletrônicas e reatividade de
clusters de metais de transição**

São Carlos, SP

2015

ANDERSON SILVA CHAVES

Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e reatividade de clusters de metais de transição

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, para obtenção do Título de Doutor em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

Versão Corrigida

(Versão original disponível na Unidade que aloja o Programa)

São Carlos, SP

2015

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.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do IFSC,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Chaves, Anderson Silva

Estudo teórico das propriedades estruturais,
eletrônicas e reatividade de clusters de metais de
transição / Anderson Silva Chaves; orientador Juarez
Lopes Ferreira da Silva - versão corrigida -- São
Carlos, 2015.
207 p.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Física Aplicada) -- Instituto de Física de São Carlos,
Universidade de São Paulo, 2015.

1. Clusters de metais de transição. 2. Química
quântica. 3. Teoria do funcional da densidade. I.
Lopes Ferreira da Silva, Juarez, orient. II. Título.

À minha esposa Vanessa e aos meus pais Damião e Catarina

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Juarez, pela oportunidade de trabalhar em seu grupo. Ao longo dos três últimos anos ele demonstrou grande interesse, dedicação e seriedade quanto à minha formação, compartilhando com entusiasmo sua experiência e conhecimento.

Sou muito grato à minha esposa Vanessa, pelo apoio, carinho e amor incondicionais demonstrados durante a realização deste trabalho. Seus olhos verdes alumiam minha vida!

Agradeço enormemente aos meus pais, Damião e Catarina, que sempre me apoiaram e me ensinaram valores preciosos com exemplos vivos de honradez, sabedoria e dedicação ao trabalho. Também agradeço aos meus sogros, Pedro e Ivani, pelo apoio, carinho e conselhos valiosos.

Sou grato à toda minha família; aos meus irmãos, Kátia e Rodrigo; aos meus irmãos-gafanhotos Larissa, Daniel e Welifer e aos meus amigos Sebastião, Fernando Tsutae, Renato Cruz, Antônio Netto, Jeison, Diego Lencione, entre outros, os quais, de alguma forma, tornaram meu caminho menos difícil.

Agradeço grandemente à todos os membros e colaboradores, atuais e antigos, do grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais do IQSC, pela ajuda, discussões e companheirismo. Em especial, agradeço ao Prof. Dr. Maurício J. Piotrowski pela ajuda inicial e discussões; ao Rafael L. H. Freire pela ajuda com os scripts C-shell, Linux, Latex, entre outros; ao Diego G. Sobrinho pelas discussões sobre clusters, nanopartículas e FHI-aims.

Sou grato também aos funcionários e professores do IFSC-USP, sempre prestativos e dispostos. Em especial ao Sílvio, Ricardo, Patrícia, Maria Neusa, Maria Cristina, Ítalo, entre outros; aos professores Djalma M. Redondo, Miled H. Y. Moussa e Lidério C. Ioratti Jr. pelas excelentes e dedicadas aulas de física; aos professores Milton F. de Souza e Sérgio C. Zílio por me incentivarem a matricular no curso de física, inclusive com apoio financeiro; e ao professor Tomaz Catunda que exerceu grande influência na minha formação acadêmica.

Agradeço ao CNPq e Fapesp pelo apoio financeiro; à colaboração USP-Rice, que possibilitou tempo computacional no supercomputador Blue Gene/P; ao CISC por hospedar o cluster de computadores do nosso grupo; ao IQSC-USP pela infraestrutura durante os últimos dois anos deste projeto. Por fim, agradeço a Deus por tudo.

Resumo

CHAVES, A. S. *Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e reatividade de clusters de metais de transição*. 2015. 207 p. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Clusters sub-nanométricos de metais de transição (TM) têm atraído grande atenção devido às suas propriedades físicas e químicas singulares, muito diferentes dos homólogos na fase *bulk*. Estas propriedades incomuns podem variar de acordo com o tamanho, a composição e o estado de carga para clusters em fase gasosa. Uma compreensão aprofundada da evolução das propriedades em função de tais parâmetros é um pré-requisito necessário para potencializar diversas aplicações, desde catálise até armazenamento magnético, bem como para responder questões fundamentais relacionadas com a estabilidade intrínseca desses sistemas. Porém, esse entendimento ainda não é satisfatório. Neste projeto, usando cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade dentro da aproximação de gradiente generalizado na formulação proposta por Perdew-Burke-Ernzerhoff, investigamos as estruturas atômicas, as propriedades eletrônicas e a estabilidade de todos os TM (30 elementos) clusters unários em função do tamanho (2 – 15 átomos). Para estudar a influência da carga, consideramos clusters de Cu_n e Pt_n ($n = 2 - 14$) nos estados catiônico, neutro e aniônico, enquanto os efeitos de composição foram considerados para clusters bimetálicos de Pt_nCu_m com $m = 2, 3, \dots, 14$ e $n = 0, 1, \dots, m$. Nossos resultados sugerem que: (i) Os mecanismos de estabilização para os TM clusters unários baseiam-se na natureza das ligações químicas, em que a ocupação dos orbitais d ligantes ou antiligantes e a hibridização $s - d$ afetam fortemente as propriedades. Por exemplo, a maioria dos TM clusters mágicos são acompanhados por picos de hibridização $s - d$ e momentos de dipolo elétrico nulos. (ii) Diferentes parâmetros afetam as estruturas de TM clusters nesse regime de tamanho, tais como, propriedades do átomo livre, interações magnéticas de troca e efeitos relativísticos. (iii) As propriedades são muito susceptíveis ao estado de carga; em particular, as estruturas tendem a diminuir a coordenação atômica quando um elétron é adicionado ao sistema, o que afeta fortemente a transição 2D-3D. (iv) Energia de excesso negativa foi obtida para a maioria dos Pt–Cu clusters, o que fornece uma forte evidência para a formação de clusters bimetálicos. Além disso, nossas análises sugerem que a formação de estruturas tipo caroço(Cu)-casca(Pt) começa neste regime de tamanho, afim de liberar energia de tensão. (v) O centro de gravidade dos estados d ocupados da liga Pt–Cu varia com a composição, e se aproxima do orbital mais alto ocupado para composições em torno de 50%-50%. Em particular, nossos cálculos sugerem um aumento na energia de adsorção de CO e NO sobre Pt_7Cu_6 em comparação com os clusters unários de Pt_{13} e Cu_{13} . Consequentemente, estes resultados constituem uma base para compreender a formação de partículas maiores bem como para investigar sistemas

mais complexos e realistas, como reações químicas de sistemas moleculares adsorvidos sobre TM clusters estabilizados por ligantes ou suportados.

Palavras-chave: Clusters de metais de transição. Química quântica. Teoria do funcional da densidade.

Abstract

CHAVES, A. S. *Theoretical study of the structural, electronic and reactivity properties of transition-metal clusters*. 2015. 207 p. Tese (Doutorado em Ciências) Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Sub-nanometre sized transition metal (TM) clusters have attracted great attention due to their unique physical and chemical properties, very different from the *bulk* counterparts. These unusual properties can vary with size, composition and state of charge for gas-phase clusters. An in-depth understanding of the properties evolution in function of such parameters is a necessary prerequisite to leverage diverse applications, from catalysis to magnetic storage, as well as to answer fundamental questions related with the intrinsic stability of these systems. However, this understanding is not yet satisfactory. In this project, using first-principles calculations based on density functional theory within the generalized gradient approximation in the formulation proposed by Perdew-Burke-Ernzerhoff, we investigate the atomic structures, electronic properties and stability of all TM (30 elements) unary clusters in function of size (2 – 15 atoms). To study the influence of the charge we considered Cu_n and Pt_n ($n = 2 - 14$) clusters in the cationic, neutral and anionic states, while compositional effects were considered for bimetallic $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ clusters with $m = 2, 3, \dots, 14$ and $n = 0, 1, \dots, m$. Our results suggest that: (i) The stabilization mechanisms for unary clusters are based on the nature of chemical bondings, on which the occupation of the bonding or antibonding d orbitals and the $s - d$ hybridization strongly affect the properties. For example, most magic TM clusters are accompanied by peaks in $s - d$ hybridization and null electric dipole moments. (ii) Different parameters affect TM cluster structures in that size regime, such as, free-atom properties, magnetic exchange interactions and relativistic effects. (iii) The properties are very susceptible to the charge state; in particular, the structures tend to decrease the atomic coordination when one electron is added to the system, which strongly affects the 2D-3D transition. (iv) Negative excess energy was obtained for the most PtCu clusters, which provides a strong evidence for the formation of these bimetallic clusters. Moreover, our analyzes suggest that the formation of core(Cu)-shell(Pt) like structures starts at this size regime, in order to release strain energy. (v) The center of gravity of the occupied d states of the Pt-Cu alloy vary with composition and approaches to the highest occupied molecular orbital for compositions around 50%-50%. In particular, our calculations suggest an increase in the adsorption energy of CO and NO on Pt_7Cu_6 in comparison with Pt_{13} and Cu_{13} unary clusters. Thus, these results form a basis to understand the formation of greater particles as well as to investigate more complex and realistic systems, such as chemical reactions of molecular systems adsorbed on ligand stabilized or supported TM clusters.

Keywords: Transition metal clusters. Quantum chemistry. Density functional theory.

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Energia relativa à configuração de menor energia (0.00 eV) em função do número de diferentes configurações para TM ₁₃ (TM = Pt, Cu, Pt–Cu) clusters neutros.	65
Figura 3.1 – Configurações DFT-PBE de mínimos globais putativos para todos os metais de transição 3d, TM _n ($n = 2 - 15$ átomos).	73
Figura 3.2 – Configurações DFT-PBE de mínimos globais putativos para todos os metais de transição 4d, TM _n ($n = 2 - 15$ átomos).	78
Figura 3.3 – Configurações DFT-PBE de mínimos globais putativos para todos os metais de transição 5d, TM _n ($n = 2 - 15$ átomos).	81
Figura 3.4 – Função de estabilidade relativa para cada elemento TM, separado por grupo, em função do número de átomos no cluster. Os picos representam os clusters mágicos de maior estabilidade.	84
Figura 3.5 – Distância de ligação média, d_{av} , para cada TM cluster de menor energia, discriminado por cada TM grupo, em função do número de átomos.	85
Figura 3.6 – Número de coordenação efetiva, ECN, para cada TM cluster de menor energia, discriminado por cada TM grupo, em função do número de átomos.	86
Figura 3.7 – Índice de hibridização $s - d$ para cada elemento TM, separado por grupo, em função do número de átomos no cluster.	89
Figura 3.8 – Momento de dipolo elétrico para cada elemento TM, separado por grupo, em função do número de átomos no cluster.	90
Figura 4.1 – Configurações DFT-PBE dos mínimos globais putativos para clusters de Cu _n e Pt _n ($n = 2 - 14$) nos estados catiônico, neutro, e aniônico.	96
Figura 4.2 – Distância de ligação média (d_{av}), número de coordenação efetivo (ECN), e raio do cluster (Raio) para as configurações dos mínimos globais putativos dos clusters de Cu _n e Pt _n ($n = 2 - 14$) nos estados catiônico, neutro, e aniônico, em função do número de átomos.	106

Figura 4.3 – Energia de ligação e função de estabilidade relativa para as configurações dos mínimos globais putativos dos clusters de Cu_n e Pt_n ($n = 2 - 14$) nos estados catiônico, neutro, e aniônico, em função do número de átomos.	107
Figura 4.4 – Momento magnético total (m_T), momento de dipolo elétrico, e <i>gap</i> HOMO-LUMO para as configurações dos mínimos globais putativos dos clusters de Cu_n e Pt_n ($n = 2 - 14$) nos estados catiônico, neutro, e aniônico, em função do número de átomos.	108
Figura 4.5 – Centro de gravidade dos estados d ocupados (C_g), <i>largura de banda</i> dos estados d ocupados, e índice de hibridização $s-d$ para as configurações dos mínimos globais putativos dos clusters de Cu_n e Pt_n ($n = 2 - 14$) nos estados catiônico, neutro, e aniônico, em função do número de átomos.	109
Figura 4.6 – Eletroafinidade (DE) e potencial de ionização (IP) para as configurações dos mínimos globais putativos dos clusters de Cu_n e Pt_n ($n = 2 - 14$) nos estados catiônico, neutro, e aniônico, em função do número de átomos. $v\text{DE}$, $v\text{IP}$, $a\text{DE}$, e $a\text{IP}$ são definidos na seção 2.8.2	110
Figura 5.1 – Configurações DFT-PBE dos mínimos globais putativos para os clusters bimetalicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$, onde $m = 2 - 14$ e $n = 1, \dots, m$	113
Figura 5.2 – Energia de excesso por átomo, E_{exc} , para todos os clusters bimetalicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$)	114
Figura 5.3 – Número de coordenação efetiva, ECN, distância de ligação média, d_{av} , e parâmetro de ordem química, σ , para $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$, $m = 7, 14$. As linhas vermelhas conectam os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base <i>tight Tier2</i> , enquanto os quadrados pretos vazios indicam as configurações de mais alta energia. As linhas azuis ligam os resultados para as as configurações de mais baixa energia usando funções de base <i>light Tier1</i>	116
Figura 5.4 – Distribuição atômica radial dos clusters bimetalicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ para $m = 7, 14$. A distância dos átomos são dadas com respeito ao centro de gravidade de cada cluster.	117
Figura 5.5 – Momento magnético total, m_T , em função do número de átomos de Pt nos clusters bimetalicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{7-n}$ e $\text{Pt}_n\text{Cu}_{14-n}$. Quadrados vazios (pretos) indicam m_T para isômeros de mais alta energia, enquanto as linhas contínuas indicam os resultados para as configurações de mais baixa energia (mínimos globais putativos). A linhas vermelhas são para os resultados usando funções de base <i>Tight Tier2</i> , enquanto a linha azul indica os resultados para a base <i>light Tier1</i>	120

Figura 5.6 –	Diferença de energia (<i>gap</i>) entre os estados LUMO e HOMO, HOMO-LUMO, eletroafinidade, DE, e potencial de ionização, IP, em função do número de átomos de Pt nos clusters bimetálicos Pt_nCu_{7-n} e Pt_nCu_{14-n}	121
Figura 5.7 –	Centro de gravidade dos estados <i>d</i> ocupados (valência) em função do número de átomos de Pt para clusters bimetálicos Pt_nCu_{n-m} (onde $m = 2, 3, \dots, 14$ e $n = 0, 1, \dots, m$) de menor energia.	124
Figura 6.1 –	Configurações DFT-PBE mínimas globais putativas para Pt_{13} , Pt_7Cu_6 , e Cu_{13} clusters no estado neutro.	128
Figura 6.2 –	Configurações DFT-PBE mínimas globais putativas para a adsorção de CO, NO e OH sobre Pt_{13} , Pt_7Cu_6 , e Cu_{13} clusters nos estados catiônico, neutro e aniônico.	131
Figura 6.3 –	Energia de adsorção, para a adsorção de CO, NO e OH sobre Pt_{13} , Pt_7Cu_6 , e Cu_{13} clusters nos estados catiônico, neutro e aniônico, em função dos sítios de coordenação. Os correspondentes símbolos sem linha representam as configurações de mais alta energia para cada sistema.	132
Figura 6.4 –	Diferença entre o número de coordenação efetivo (ECN) entre TM clusters antes e depois do processo de adsorção.	135
Figura 6.5 –	Diferença entre o a distância de ligação média (d_{av}) entre TM clusters antes e depois do processo de adsorção.	137
Figura A.1 –	Energia total e momento magnético total de spín para cinco diferentes configurações (A, B, C, D, e E) de Pt_{13} em função do parâmetro de suavização gaussiano dos orbitais de fronteira, usados em cálculos DFT-PBE com o código FHI-aims.	174
Figura A.2 –	Energia total relativa, a partir de cálculos DFT-PBE com o código FHI-aims, para diferentes configurações de Pt_{13} usando funções de base <i>Light Tier 1</i> (indicados por bolas pretas) e <i>Tight Tier 2</i> (indicados por quadrados vermelhos), usando a terminologia do código FHI-aims.	175
Figura A.3 –	Momento magnético total de spin, a partir de cálculos DFT-PBE com o código FHI-aims, para diferentes configurações de Pt_{13} usando funções de base <i>Light Tier 1</i> (indicados por bolas pretas) e <i>Tight Tier 2</i> (indicados por quadrados vermelhos), usando a terminologia do código FHI-aims.	175
Figura B.1 –	Energia de ligação para cada TM cluster de menor energia, discriminado por cada TM grupo, em função do número de átomos.	177

Figura B.2 – Média amostrada sobre todas as estruturas (2 a 15 átomos) de mais baixa energia de cada elemento, para o número de coordenação efetiva (ECN), distância média de ligação (d_{av}), e energia de ligação por átomo.	178
Figura B.3 – HOMO-LUMO <i>gap</i> , HOMO-LUMO, para cada TM cluster de menor energia, discriminado por cada TM grupo, em função do número de átomos.	178
Figura B.4 – Momento magnético total de spín, para cada TM cluster de menor energia, discriminado por cada TM grupo, em função do número de átomos.	179
Figura B.5 – Energia de ligação, do Sc (3 <i>d</i>) ao Re (5 <i>d</i>), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.	179
Figura B.6 – Energia de ligação, do Fe (3 <i>d</i>) ao Hg (5 <i>d</i>), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.	180
Figura B.7 – Distância de ligação média, d_{av} , do Sc (3 <i>d</i>) ao Re (5 <i>d</i>), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.	180
Figura B.8 – Distância de ligação média, d_{av} , do Fe (3 <i>d</i>) ao Hg (5 <i>d</i>), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.	181
Figura B.9 – Número de coordenação efetiva, ECN, do Sc (3 <i>d</i>) ao Re (5 <i>d</i>), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.	181
Figura B.10 – Número de coordenação efetiva, ECN, do Fe (3 <i>d</i>) ao Hg (5 <i>d</i>), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.	182
Figura B.11 – HOMO-LUMO <i>gap</i> , do Sc (3 <i>d</i>) ao Re (5 <i>d</i>), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.	182

- Figura B.12 – HOMO-LUMO *gap*, do Fe (3*d*) à Pt (5*d*), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho. 183
- Figura B.13 – HOMO-LUMO *gap*, do Cu (3*d*) ao Hg (5*d*), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho. 183
- Figura B.14 – Momento magnético total de spín, m_T , do Sc (3*d*) ao Re (5*d*), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho. . 184
- Figura B.15 – Momento magnético total de spín, m_T , do Fe (3*d*) ao Hg (5*d*), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho. . 184
- Figura C.1 – Energia relativa à configuração de menor energia (0.0 eV) em função do número de diferentes configurações para os clusters neutros Cu_{*n*} e Pt_{*n*}, *n* = 3 – 14 átomos. 185
- Figura C.2 – Momento de dipolo, índice hibridização *s* – *d*, e "largura de banda" dos estados *d* ocupados para todas as configurações de clusters de Cu_{*n*} e Pt_{*n*} (estruturas de mínimos globais putativos e isômeros de maior energia) nos estados de carga catiônico, neutro, e aniônico, em função do número de átomos nos clusters, *n*. A linha vermelha indica os resultados para as estruturas de mais baixa energia, enquanto os símbolos vazios indicam os resultados para os isômeros de maior energia. 186
- Figura C.3 – Momento magnético total de spín, HOMO-LUMO *gap*, e centro de gravidade dos estados *d* ocupados para todas as configurações de clusters de Cu_{*n*} e Pt_{*n*} (estruturas de mínimos globais putativos e isômeros de maior energia) nos estados de carga catiônico, neutro, e aniônico, em função do número de átomos nos clusters, *n*. A linha vermelha indica os resultados para as estruturas de mais baixa energia, enquanto os símbolos vazios indicam os resultados para os isômeros de maior energia. 187

Figura C.4 – Distância de ligação média, d_{av} , Número de coordenação efetivo, ECN, e raio do cluster, Raio, para todas as configurações de clusters de Cu_n e Pt_n (estruturas de mínimos globais putativos e isômeros de maior energia) nos estados de carga catiônico, neutro, e aniônico, em função do número de átomos nos clusters, n . A linha vermelha indica os resultados para as estruturas de mais baixa energia, enquanto os símbolos vazios indicam os resultados para os isômeros de maior energia. 188

Figura D.1 – Configurações DFT-PBE dos mínimos globais putativos e dos primeiros isômeros de mais alta energia não-degenerados dos clusters de Cu_n e Pt_n ($n = 2 - 14$) no estado neutro. O número abaixo de cada estrutura, em meV/atom, indica a energia total relativa com respeito à configuração de mais baixa energia (LOW) ($\Delta E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}^i - E_{\text{tot}}^{\text{LOW}}$) 190

Figura D.2 – Distância de ligação média, d_{av} , para todas as configurações dos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$). A linha vermelha indica os resultados para as configurações de mais baixa energia (LOW) usando funções de base *Tight Tier2*, a linha azul indica os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base *Light Tier1* e os símbolos pretos vazios indicam os resultados para os isômeros de maior energia para cada tamanho e composição. 191

Figura D.3 – Número de coordenação médio, ECN, para todas as configurações dos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$). A linha vermelha indica os resultados para as configurações de mais baixa energia (LOW) usando funções de base *Tight Tier2*, a linha azul indica os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base *Light Tier1* e os símbolos pretos vazios indicam os resultados para os isômeros de maior energia para cada tamanho e composição. 192

Figura D.4 – HOMO-LUMO *gap* para todas as configurações dos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$). A linha vermelha indica os resultados para as configurações de mais baixa energia (LOW) usando funções de base *Tight Tier2*, a linha azul indica os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base *Light Tier1* e os símbolos pretos vazios indicam os resultados para os isômeros de maior energia para cada tamanho e composição. 193

Figura D.5 – Momento magnético total de spín para todas as configurações dos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$). A linha vermelha indica os resultados para as configurações de mais baixa energia (LOW) usando funções de base <i>Tight Tier2</i> , a linha azul indica os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base <i>Light Tier1</i> e os símbolos pretos vazios indicam os resultados para os isômeros de maior energia para cada tamanho e composição.	194
Figura D.6 – Parâmetro de ordem química, σ , para todas as configurações dos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$). A linha vermelha indica os resultados para as configurações de mais baixa energia (LOW) usando funções de base <i>Tight Tier2</i> , a linha azul indica os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base <i>Light Tier1</i> e os símbolos pretos vazios indicam os resultados para os isômeros de maior energia para cada tamanho e composição.	195
Figura D.7 – Número de ligações químicas homo- e hetero-atômicas para todas as configurações de mais baixa energia dos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$).	196
Figura D.8 – Número de ligações Cu-Cu para todas as configurações de mais baixa energia dos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$). A linha azul indica os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base <i>Tight Tier2</i> , enquanto os quadrados pretos indicam os isômeros de maior energia para cada tamanho e composição.	197
Figura D.9 – Número de ligações Pt-Pt para todas as configurações de mais baixa energia dos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$). A linha azul indica os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base <i>Tight Tier2</i> , enquanto os quadrados pretos indicam os isômeros de maior energia para cada tamanho e composição.	198
Figura D.10 – Número de ligações Pt-Cu para todas as configurações de mais baixa energia dos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$). A linha azul indica os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base <i>Tight Tier2</i> , enquanto os quadrados pretos indicam os isômeros de maior energia para cada tamanho e composição.	199

Figura D.11 – <i>Largura da banda d</i> em função do número de átomos de Pt para clusters de bimetálicos Pt_nCu_{n-m} (onde $m = 2, 3, \dots, 14$ e $n = 0, 1, \dots, m$) de menor energia.	200
Figura D.12 – Comparação entre curvas de energia de excesso obtidas de cálculos DFT-PBE e DFT-HSE06 (funcional híbrido) para as estruturas de mais baixa energia dos clusters bimetálicos Pt_nCu_{m-n} ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$).	200
Figura D.13 – Comparação entre curvas de HOMO-LUMO <i>gap</i> obtidas de cálculos DFT-PBE e DFT-HSE06 (funcional híbrido) para as estruturas de mais baixa energia dos clusters bimetálicos Pt_nCu_{m-n} ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$).	201
Figura E.1 – Distâncias molécula-cluster (d_{MO-TM}) em função da coordenação dos sítios de adsorção para o processo de adsorção entre as moléculas diatômicas (CO, NO e OH) e os clusters Cu_{13} , Pt_{13} e Pt_7Cu_6 , nos estados de carga catiônico, neutro e aniônico. Os respectivos símbolos interligados indicam as estruturas de mais baixa energia, enquanto que os símbolos sem interligação indicam as configurações de maior energia.	204
Figura E.2 – Comprimentos de ligação de equilíbrio das moléculas adsorvidas (d_0^{MO}) em função da coordenação dos sítios de adsorção para o processo de adsorção entre as moléculas diatômicas (CO, NO e OH) e os clusters Cu_{13} , Pt_{13} e Pt_7Cu_6 , nos estados de carga catiônico, neutro e aniônico. Os respectivos símbolos interligados indicam as estruturas de mais baixa energia, enquanto que os símbolos sem interligação indicam as configurações de maior energia.	205
Figura E.3 – Figura indicando as configurações mais estáveis (A1) e (A2) para os processos de adsorção de moléculas diatômicas de CO e NO, respectivamente, sobre o cluster bimetálico $Pt_7Cu_6^0$, e as respectivas configurações menos estáveis, onde o número embaixo de cada configuração indica a energia de adsorção em <i>eV</i>	206

Lista de Tabelas

Tabela 6.1 – Propriedades das moléculas diatômicas e TM clusters de 13 átomos. Comprimento de ligação de equilíbrio, d_0 (em Å), comprimentos de ligação médios, d_{av} (em Å), frequências vibracionais, ν (em cm^{-1}), número de coordenação efetiva, ECN (em número de vizinhos mais próximos), energia de ligação, E_b (em $eV/\text{átomo}$), e a multiplicidade de spíns, M . Os resultados experimentais(1) são indicados por $\star$ 129

Tabela 6.2 – Propriedades de adsorção de moléculas (MO = CO, NO, e OH) sobre o TM_{13} clusters (Cu_{13} , Pt_7Cu_6 e Pt_{13}) nos estados de carga catiônico, (+), neutro (0), e aniônico (−), para as configurações de menor energia. Energia de adsorção (E_{ad} , em eV), distância MO- TM_{13} de equilíbrio, distância ($d_{\text{MO-TM}}$, em Å), mudanças relativas nos comprimentos de ligação médio de TM_{13} clusters (Δd_{av} , em %), alterações relativas no número de coordenação efetiva (ECN) para TM_{13} clusters (ΔECN , em %), distância de ligação de equilíbrio para CO, NO, OH (d_0 , em Å), e frequência de vibração molecular de CO, NO e OH (ν , em cm^{-1}) 131

Tabela E.1 – Energia de adsorção de CO, NO, e OH sobre Cu_{13} , Pt_7Cu_6 , e Pt_{13} clusters nos estados de carga catiônico (+), neutro (0), e aniônico (−). Para cada sistema, um grande número de configurações foram calculadas para os sítios de adsorção com coordenação 1-fold, 2-fold, 3-fold, e 4-fold. Nesta tabela, é reportado somente a energia de adsorção (em eV) para as configurações de mais baixa energia para cada sítio de adsorção. Os símbolos (∇) indicam todas as configurações instáveis, ou seja, moléculas adsorvidas inicialmente sobre sítios de adsorção particulares que migraram para outros sítios ao longo da otimização da geometria. 203

Tabela E.2 – Análise de Mulliken do processo de adsorção de CO, NO, e OH sobre Cu₁₃, Pt₇Cu₆, e Pt₁₃ clusters nos estados de carga catiônico (+), neutro (0), e aniônico (−). Δq é a variação de carga sobre cada átomo correspondente, onde $\Delta q > 0$ significa perda de carga enquanto $\Delta q < 0$ corresponde a ganho. $\Delta q(M)$ (onde M = C, N, H e O) é a variação de carga total do átomo M, enquanto $\Delta q(M)^s$ e $\Delta q(M)^p$ indicam a variação de carga dos orbitais *s* e *p* do correspondente átomo M. $\Delta q(TM)$ corresponde à variação de carga total do TM cluster. . . . 207

Lista de Siglas

BFGS Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno

BHMC *Basin-Hopping* Monte Carlo

BOLS *bond-order-length-strength*

CG *Conjugate gradient*

CUB Cuboctaedro

DE Eletroafinidade

DEC Decaedro

DFT Teoria do funcional da densidade

FCC Cúbica de face centrada

FHI-aims *Fritz-Haber Institute ab-initio molecular simulations*

GGA Aproximação do gradiente generalizado

HF Hartree-Fock

HK Hohenberg-Kohn

HOMO Orbital molecular mais alto ocupado

HSE06 Heyd-Scuseria-Ernzerhof 2006

ICO Icosaedro

IP Potencial de ionização

KS Kohn-Sham

LDA Aproximação da densidade local

LUMO Orbital molecular mais baixo não ocupado

MAE Energia de anisotropia magnética

MG Mínimo global

MP2 teoria da perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem

NAO Orbitais numéricos centrados nos átomos

NPs Nanopartículas

ORR Reações de oxi-redução

PBE Perdew-Burke-Ernzerhoff

PDF função de distribuição de pares atômicos

Pt-TM Ligas de metais de transição baseadas na Pt

PW91 Perdew-Wang-1991

RBHMC *Basin-Hopping* Monte Carlo revisado

SD *Steepest descent*

SDP *Steepest descent path*

SEP superfície de energia potencial

TF Thomas-Fermi

TFD Thomas-Fermi-Dirac

TM metais de transição

TM clusters clusters de metais de transição

TPTM tabela periódica dos metais de transição

TRM *Trust radius method*

UEG gás de elétrons uniforme

XC troca e correlação

gap HOMO-LUMO Separação de energia entre HOMO e LUMO

Sumário

1	Introdução	27
1.1	Revisão da literatura	31
1.2	Objetivos	38
2	Metodologia Computacional	41
2.1	Introdução	41
2.2	Problema de muitos corpos	42
2.3	Método de Hartree e Hartree-Fock	45
2.4	Teoria do Funcional da Densidade	47
2.4.1	Energia de troca e correlação	52
2.5	Implementação de DFT no código FHI-aims	55
2.6	Características da superfície de energia potencial	58
2.6.1	Problema de otimização local	59
2.6.2	Problema de otimização global	60
2.7	Amostragem randômica do espaço configuracional: Geração das estruturas	62
2.7.1	Geração das estruturas para clusters unários	63
2.7.2	Geração das estruturas para clusters bimetalicos	66
2.7.3	Geração das configurações para adsorção molecular sobre clusters	67
2.8	Análises	67
2.8.1	Análise das propriedades estruturais	67
2.8.2	Análise das propriedades eletrônicas	69
2.8.3	Análise das propriedades energéticas	69
2.8.4	Análise das propriedades de reatividade	70
3	Clusters de Metais de Transição	71
3.1	Introdução	71
3.2	Resultados	72
3.2.1	Propriedades estruturais e estabilidade	72
3.2.2	Propriedades eletrônicas	87
3.2.3	Discussão	91

4	Efeitos de carga em clusters de metais de transição	95
4.1	Introdução	95
4.2	Resultados	97
4.2.1	Propriedades estruturais	98
4.2.2	Propriedades eletrônicas	100
4.3	Discussão	103
5	Efeitos da composição sobre as propriedades de $(\text{PtCu})_n$ clusters .	111
5.1	Introdução	111
5.2	Resultados	112
5.2.1	Energia de excesso	115
5.2.2	Propriedades estruturais	116
5.2.3	Propriedades magnéticas	120
5.2.4	Propriedades eletrônicas	122
5.2.5	Discussão	124
6	Adsorção de moléculas diatômicas sobre TM clusters unários e bi-nários	127
6.1	Introdução	127
6.2	Resultados	128
6.2.1	Sistemas na fase gasosa	128
6.2.2	Moléculas diatômicas adsorvidas sobre TM_{13} clusters	130
6.2.3	Mecanismo de interação	134
6.3	Discussão	136
7	Conclusões	139
	Referências	145
Apêndice A	Testes de convergência para os cálculos DFT-PBE . . .	173
Apêndice B	Clusters de metais de transição	177
Apêndice C	Efeitos de carga em clusters de metais de transição . . .	185
Apêndice D	Efeitos da composição sobre as propriedades de $(\text{PtCu})_n$ clusters	189
Apêndice E	Adsorção de moléculas diatômicas sobre TM clusters unários e binários	203

Capítulo 1

Introdução

Clusters são aglomerados de átomos ou moléculas com dimensões menores do que aproximadamente 2 nm ,^(2, 3) constituindo um estágio embrionário da matéria, situado entre a física atômica e a física da matéria condensada. Dada a forte relação entre os graus de liberdade estruturais e eletrônicos, as propriedades físico-químicas não variam de forma suave ou monotônica, porém, a inclusão ou remoção de um átomo ou um elétron pode causar alterações abruptas.⁽⁴⁾ Por conseguinte, as propriedades físico-químicas dos clusters variam com o tamanho, estados de carga e composição (clusters bimetálicos),⁽⁵⁾ fomentando uma variedade de aplicações tecnológicas⁽²⁾, e ao mesmo tempo, são significativamente diferentes da fase *bulk*. Por exemplo, a formação de estruturas com simetrias quádruplas não-cristalinas, possíveis apenas em sistemas finitos devido à ausência de periodicidade de translação;⁽⁶⁾ alta atividade catalítica de clusters de Au,⁽⁶⁾ enquanto Au *bulk* é inerte e o magnetismo de clusters de Rh,⁽⁷⁾ enquanto Rh *bulk* é paramagnético. No entanto, a explicação para essas propriedades incomuns não é completamente compreendida, principalmente para clusters de metais de transição (TM clusters), devido à falta de um pleno conhecimento da evolução estrutural desses sistemas, com o número de átomos, composição e estados de carga.

A síntese de partículas na escala nano e subnanométrica é desafiadora.⁽²⁾ Basicamente se divide em duas vias principais, que são os métodos *químicos* ou *físicos*. Os métodos *químicos* se valem de técnicas baseadas em nucleação e crescimento em solução através de agentes redutores,⁽⁸⁾ em que as partículas resultantes são passivadas ou suportadas. Partículas passivadas são estabilizadas por ligantes ou adsorbatos específicos, como grupos tióis,⁽⁸⁾ os quais asseguram a estabilidade contra coalescência, limitam e determinam formato e tamanho. Partículas suportadas, geralmente sobre óxidos, podem ser usadas em aplicações realísticas de catálise heterogênea,⁽⁸⁾ onde o suporte também pode influenciar no desempenho das partículas. Os métodos *físicos* concentram experimentos à vácuo semelhantes àquele originariamente proposto por Smalley et al ⁽⁹⁾ para síntese de fulerenos C_{60} através de uma fonte de vaporização à laser pulsado. Essencialmente, um espectrômetro de massa é utilizado para discriminar o tamanho dos clusters em fase gasosa; em especial,

o espectrômetro de massa por tempo de voo é muito utilizado pois permite a investigação simultânea de um largo espectro de tamanhos, reduzindo o tempo de coleta dos dados.(10) Embora inúteis para aplicações químicas cotidianas, clusters na fase gasosa provêm um modelo adequado para o estudo de sistemas mais complexos, como os clusters passivados ou suportados.

Problemas de empacotamento, como a otimização da densidade de objetos que preenchem um determinado volume, constituem uma classe de problemas dentre os mais antigos e persistentes em toda ciência e, particularmente, na matemática. Do mesmo modo, o problema de empacotar um número finito de átomos interagentes formando um cluster tem sido um desafio para a química. Atualmente, as técnicas experimentais disponíveis apenas fornecem resultados indiretos da estrutura de clusters e uma resposta definitiva permanece indisponível até o momento. De fato, a determinação estrutural é o primeiro passo para manipular as propriedades de clusters para fins tecnológicos específicos, bem como para compreender a estabilidade e questões fundamentais interligando propriedades atômicas e macroscópicas. Dentre estas questões, a quantificação e a busca pela universalidade dos efeitos de tamanho são objetivos centrais e desafiadores na área de clusters. Provavelmente, o primeiro a questionar sobre os efeitos de tamanho nas propriedades das partículas foi Lord Kelvin, questionando se a temperatura de fusão de uma pequena partícula dependeria do seu tamanho.(11) Especificamente, a resposta para essa questão é que a temperatura de fusão decai quando a partícula se torna menor. De fato, a questão colocada por Kelvin é uma especificidade de um problema mais geral, ou seja, como as propriedades físico-químicas das partículas variam com o tamanho, ou ainda, qual o tamanho crítico de uma partícula para que possua as propriedades da matéria condensada. Para o regime de tamanho de clusters em que as propriedades variam abruptamente com o número de átomos, em particular, a determinação estrutural, imprescindível para a caracterização e manipulação das propriedades, é um problema desafiador de longa data.(6)

Materiais baseados em metais de transição (TM) tem sido amplamente utilizados como catalisadores. Por exemplo, ferro e rutênio para as reações de Haber-Bosh(12, 13); e cobalto, ferro e rutênio para síntese de Fischer-Tropsch.(14) Em consequência, TM clusters são bons candidatos para uso em catálise pois, adicionalmente, apresentam alta razão superfície/volume. Para TM clusters, o orbital mais alto ocupado (HOMO) está muito próximo ou entre vários orbitais tipo *d* semipreenchidos, o que explica, em parte, a pronunciada atividade química desses sistemas,(15) em que a posição do centro e a *largura da banda d*, fortemente dependentes do tamanho dos clusters, ditam a interação com adsorbatos. Além disso, TM clusters podem também encontrar aplicações como materiais magnéticos, tanto para utilização em imagens médicas quanto para armazenamento de dados (16). Por exemplo, o interesse quanto ao mínimo tamanho de *bit* necessário para o armazenamento de informação clássica.(17) Consequentemente, a compreensão da evolução das propriedades de TM clusters com o número de átomos é fundamental para a sintetização

racional de novos materiais com diferentes propósitos tecnológicos.

Desde a antiguidade, uma das principais vias para o desenvolvimento de materiais metálicos tem sido a sintetização de ligas, onde a combinação e sinergia das propriedades individuais são usadas para obter sistemas com propriedades modificadas, ocasionalmente podendo ser otimizadas. Recentemente, clusters bimetálicos (muitas vezes chamados de *nanoalloys* ou binários) de metais de transição têm atraído grande interesse (2) devido à suas extraordinárias propriedades eletrônicas, magnéticas, e catalíticas, (3, 18) as quais podem ser manipuladas não apenas através da alteração do número de átomos como também da composição (19–21) e, portanto, abre-se a possibilidade de uma vasta gama de aplicações tecnológicas tais como armazenamento magnético, (22–25) catálise heterogênea, (18, 26–29) e muitas outras. Consequentemente, um grande número de estudos experimentais e teóricos têm sido realizados, (30–32) considerando diferentes sistemas, tais como, Pt–Pd, (33, 34) Pd–Ir, (35) Pt–Ni, (36) Pt–Rh, (37) Fe–Rh, (25, 38) e PtCu, (39–43) com o objetivo de compreender as mudanças nas propriedades físicas e químicas em função do número de átomos e da composição. Além disso, no limite molecular, a remoção ou inclusão de apenas um elétron pode causar alterações pertinentes nas propriedades dos clusters, sendo que a questão da estabilidade de clusters unários ou binários carregados é um dos principais assuntos de pesquisa na área de sistemas finitos. Em alguns casos, fissão é causada pela repulsão de Coulomb (explosão Coulômbica) (44) em clusters fortemente carregados e menores do que um determinado tamanho crítico. Experimentos para clusters de Au usando espectroscopia vibracional (45) têm mostrado que com o aumento da carga (clusters aniônicos) a tendência é diminuir a coordenação atômica, devido ao rearranjo eletrônico. Porém, um entendimento claro dos efeitos da carga em TM clusters ainda não é completamente entendido e não foi detalhadamente avaliado.

Em particular, estudos experimentais mostram que nanopartículas (NPs) unárias de Pt têm aplicações como catalisadores para reações eletroquímicas de baixa temperatura em células combustíveis, (46) principalmente devido à estabilidade destes sistemas sob altos potenciais e condições ácidas. No entanto, existem dois grandes obstáculos para a comercialização de células combustíveis que são: o elevado custo dos catalisadores de Pt e a baixa cinética da reação de oxi-redução (ORR) que ocorre no cátodo. (33, 47–49) Para superar esses obstáculos, muitos tipos de catalisadores foram testados. Em particular, NPs bimetálicas baseadas na Pt (Pt–M) onde M = Fe, Co, Cu, Ni, etc, têm sido estudadas tanto experimentalmente quanto teoricamente e, frequentemente, exibem atividades catalíticas significativamente melhoradas para a ORR em reduzidas quantidades de Pt, (47, 48) ou seja, partículas bimetálicas podem apresentar atividades catalíticas melhores com um preço economicamente viável. Por exemplo, recentemente NPs bimetálicas de Pt–Cu com estruturas tipo caroço-casca obtidas por lixiviação seletiva têm atraído grande atenção como eletrocatalisadores apresentando maior atividade para ORR do que NPs de Pt pura. (50, 51) Essa melhoria é creditada à efeitos ligantes (transferência de carga entre os

átomos de Pt e Cu) ou geométricos, devido à tensão causada pelo descasamento estrutural entre as regiões do caroço e casca, que alteram a distância de ligação Pt-Pt afetando a distribuição da população dos estados d .(52) Isso permite a otimização da ligação do oxigênio assim como mostrado por análises de espectroscopia *in situ* de absorção de raios-X em NPs de PtCu sobre carbono.(53) Por sua vez, essas mudanças estruturais e eletrônicas são fortemente relacionadas com a composição e tamanho dessas partículas, no entanto, um entendimento definitivo permanece longe de ser satisfatório. Consequentemente, uma compreensão em profundidade da estrutura e da composição, assim como o mecanismo de crescimento de clusters de PtCu, é de extrema importância para melhor compreensão de sua atividade catalítica.

Portanto, o conhecimento atomístico do mecanismo de formação estrutural dependente do número de átomos, composição e estado de carga, é crucial para melhorar o entendimento de TM clusters unários e binários a fim de manipular propriedades específicas. O primeiro passo para a abordagem teórica do problema estrutural de clusters, por exemplo, através de cálculos *ab initio*, é a consideração de clusters em fase gasosa. Relativamente mais simples do que clusters passivados ou suportados, esse problema é ainda desafiador; principalmente devido à isomeria estrutural intrínseca e a falta de qualquer tendência ou preposição estrutural, visto que nesse regime de tamanho as propriedades podem ser drasticamente diferentes do que na fase *bulk*. Um exemplo clássico é o C_{60} com simetria icosaédrica, que possui ligação química completamente diferente do grafite (hexagonal sp^2) e do diamante (tetraedral sp^3). (54) Consequentemente, o problema teórico de se determinar a estrutura mais estável para um determinado conjunto de átomos é um problema complexo de otimização global, onde há um aumento quase exponencial do número de mínimos locais na superfície de energia potencial (SEP) com o aumento do tamanho do sistema.(55) De fato, mesmo para supercomputadores executando na escala teraFLOP a exigência computacional é alta e essa complicação aumenta ainda mais quando se trata de clusters bimetalicos.(3) Em particular, a abordagem teórica de TM clusters por cálculos *ab initio* é particularmente complicada devido à diversos fatores como: (i) abundância de estados eletrônicos próximos ao HOMO; (ii) complexa natureza dos elétrons de valência localizados e deslocalizados; (iii) ligações metalo-covalentes relacionadas à hibridização $s-d$, que é particularmente importante para estabilização de TM clusters.(56, 57) Por exemplo, para Au, fortes efeitos relativísticos levam à estabilização do orbital $6s^1$ e à desestabilização do orbital $5d^{10}$, deixando-os mais próximos energeticamente, favorecendo a hibridização $s-d$, o que resulta estruturas mais abertas devido ao caráter direcional e anisotrópico do orbital d .(56); (iv) incorporação de efeitos complexos de troca e correlação (XC); (v) possibilidade de múltiplos isômeros, num intervalo pequeno de energia relativa, devido às interações de curto alcance. Outrossim, para garantir a precisão necessária a fim de descrever a complexa natureza das interações TM-TM e, conjuntamente, capturar os efeitos de confinamento quântico inerentes em sistemas finitos, a SEP deve ser estudada por cálculos

quânticos *ab initio*. No entanto, muitas vezes esse estudo é proibitivo do ponto de vista de custo computacional, devido, principalmente, ao crescimento desfavorável da maioria dos métodos com o número de átomos do sistema. Um método comumente utilizado em química teórica que apresenta um bom compromisso entre o custo computacional e a precisão dos cálculos é a teoria do funcional da densidade (DFT).(58, 59) o qual é o método escolhido para este projeto de doutorado.

1.1 Revisão da literatura

A necessidade da determinação estrutural, ou seja, como os átomos se organizam no espaço, corrobora o mantra em ciência dos materiais de que "estrutura determina a função". A história da resolução de estruturas cristalinas, dotada de prêmios Nobel, revela a não-trivialidade desse problema que hoje está bem fundamentado, principalmente depois da percepção de que o controle da fase possuía importância primordial. Existem vários problemas em se determinar experimentalmente a estrutura de partículas na escala nano ou subnanométrica,(60) não apenas relacionado à dimensão mas também à perda de fase e periodicidade; por exemplo, informações estruturais imprecisas são obtidas através de poderosos métodos de imagem como microscopia de tunelamento e microscopia eletrônica de transmissão (61) para clusters suportados, por outro lado, métodos cristalográficos tradicionais (como difração de raios-X, por exemplo) falham para esses sistemas finitos devido à perda de ordenamento em longo alcance, o que ocasiona um apreciável alargamento nos picos de difração.(62) Mesmo métodos avançados baseados em difração de nêutrons ou raios-X por luz síncrotron, determinando a função de distribuição de pares atômicos (PDF),(62) não conseguem resolver isoladamente o problema estrutural em nanoescala (embora possuam resolução sub-Ångstrom), pois os arranjos atômicos são bem ordenados apenas localmente e os dados de PDF apresentam distância de ligação entre dois átomos com alta precisão, porém sem qualquer orientação ou presença do terceiro átomo, tornando a reconstrução da estrutura extremamente complicada computacionalmente.(63)

De fato, até o momento não existe um único método experimental que diretamente determine a estrutura atômica e eletrônica de clusters e nanopartículas; é necessário o uso de informações complementares de diferentes experimentos ou correlacionar experimentos e simulações computacionais, através de cálculos *ab initio*. Por exemplo, (i) experimentos de mobilidade de íons(64) revelam o tamanho e a seção de choque transversal dos clusters em fase gasosa mas não a estrutura interna. Correlações com resultados de cálculos de estrutura eletrônica, como DFT, levaram à resolução parcial da estrutura de clusters de Cu, Ag e Au.(64) (ii) Espectroscopia fotoeletrônica permite a determinação da estrutura eletrônica, com solução indireta da estrutura atômica. A comparação entre a densidade de estados experimental e teórica, resultou na solução parcial de estruturas de clusters de Au.(65) (iii) Espectroscopia vibracional mapeia as forças interatômicas e possivelmente resolve a

estrutura de clusters. A correlação entre espectros vibracionais obtidos por espectroscopia no infravermelho distante ($140\text{-}450\text{ cm}^{-1}$),⁽⁶⁶⁾ e espectros obtidos via DFT, é uma área ativa para determinação estrutural de clusters na fase gasosa, além de potencializar a escolha de parâmetros para os cálculos, como por exemplo a escolha do funcional de troca e correlação para DFT.⁽⁶⁷⁾ Cabe ressaltar que a maioria dos experimentos em fase gasosa consideram clusters carregados pela facilidade experimental (manipulação e guiamento), embora, recentemente, experimentos como espectroscopia no infravermelho distante⁽⁴⁵⁾ tem sido propostos para investigação de clusters neutros.

Em particular, a análise da distribuição do tamanho dos clusters advindos dos espectros de massa pode prover critérios fundamentais para as tendências estruturais e energéticas. Em 1984, Knight et al ⁽⁶⁸⁾ encontraram picos bem definidos no espectro de massa de clusters de Na em fase gasosa, especificamente, para clusters com 2, 18, 20, 34, 40, 58,... átomos.⁽⁶⁸⁾ Esses picos referem-se à maior abundância e estabilidade desses tamanhos em relação aos demais, os quais foram chamados *clusters mágicos* ou clusters com *números mágicos* de átomos. A ocorrência desses clusters mágicos foi atribuída à efeitos de preenchimento de camadas eletrônicas, em que a combinação entre o espectro de estados quantizados e o princípio de exclusão de Pauli resulta em efeitos de camada, comum em sistemas finitos de férmions como elétrons em átomos ou prótons e nêutrons em núcleos atômicos.⁽⁶⁹⁾ Posteriormente, os efeitos eletrônicos foram confirmados através de curvas do potencial de ionização.⁽⁷⁰⁾ Esses mecanismos apresentam analogia com o modelo de camadas em física nuclear⁽⁶⁹⁾ (similaridade que beneficia o estudo de clusters metálicos) *, principalmente clusters neutros em que forças eletrostáticas de longo alcance se anulam e os elétrons de valência são ligados por interações de troca e correlação de curto alcance.

O modelo quântico de Jellium, ⁽⁷⁰⁾ adaptado da física nuclear, foi usado com sucesso para explicar a ocorrência desses clusters mágicos, onde se considera que os elétrons deslocalizados ficam restritos a moverem dentro de uma esfera, cujo raio é dado pelo raio do cluster, sob um potencial determinado por um fundo de carga positivo deformável sem estrutura iônica definida. Os elétrons se associam formando novos níveis eletrônicos (*orbitais super-atômicos*): 1S, 1P, 1D, 2S, 1F, 2P,..., os quais podem ser totalmente preenchidos para um determinado número de elétrons de valência. Isso leva a uma estrutura completamente fechada, o que aumenta a energia de ligação do cluster ocasionando a ocorrência dos números mágicos, por exemplo, para clusters de metais alcalinos como o sódio.^(68, 71) Estudos posteriores indicaram que clusters que possuíam valências parecidas com átomos, também apresentavam propriedades eletrônicas semelhantes. Por exemplo, um cluster de Al_{13}^- com 40 elétrons de valência distribuídos nas camadas do cluster em $1S^2\ 1P^6\ 1D^{10}\ 1F^{14}\ 2S^2\ 2P^6$, apresentou uma afinidade eletrônica próxima de um átomo halogênio (Cl). ⁽⁷²⁾ Essas similaridades levaram Khanna, Jena e Castleman ^(20, 73) à

* Outra similaridade está relacionada com as oscilações de dipolo coletivas, plasma de Mie para clusters metálicos e ressonância gigante de dipolos em núcleos.⁽⁶⁹⁾

proposição de que estes clusters estáveis poderiam ser considerados como super-átomos formando uma terceira dimensão para a tabela periódica. Recentemente, ampliou-se o conceito de super-átomos para espécies magnéticas (74), em que elétrons d localizados em um sítio do metal fornecem o momento magnético, enquanto os outros elétrons de valência s deslocalizados do átomo de metal de transição (ou de um metal alcalino, se presente) ocupam estados super-atômicos difusos S e P.

Para clusters em que os elétrons de valência não suportam esse mecanismo de estabilização, ou seja, em sistemas abertos ou semipreenchidos, uma maior densidade de estados é encontrada próximo ao (HOMO), o que é energeticamente desfavorável. O preenchimento dos *orbitais super-atômicos*, os quais se espalham sobre múltiplos átomos (como elétrons itinerantes), é afetado por dois fatores concorrentes(75): A regra de Hund e o efeito de Jahn Teller. A regra de Hund, comum em átomos, favorece estados com maximização de spin, estabilizados por forte acoplamento de troca; enquanto que o mecanismo de deformação de Jahn-Teller,(76) quebra espontaneamente a simetria por distorções estruturais, resultando sistemas relativamente mais estáveis com menor degenerescência. Em casos em que o ganho de energia por distorção de Jahn-Teller é maior, o preenchimento dos orbitais do super-átomo não segue a regra de Hund de maximizar o spin, resultando em sistemas não-magnéticos; da mesma forma, em casos em que o ganho por Jahn-Teller é muito pequeno, a regra de Hund pode prevalecer.

A ocorrência de clusters mágicos também pode ser consequência do preenchimento de camadas geométricas ou poliédricas. Nesse caso o preenchimento é realizado pelos átomos e não é uma propriedade eletrônica. A estabilização está relacionada com o aumento da coordenação e redução da energia superficial quando há o preenchimento de camadas geométricas e a formação de um poliedro perfeito. Diferentes poliedros ou famílias estruturais, como icosaedros (ICO), decaedros (DEC), cuboctaedros (CUB), etc., definem o tipo de evolução de clusters com o número de átomos; uma assinatura também pode ser obtida através dos picos no espectro de massa,(77) onde a sequência de crescimento icosaedrico ocorre para 13, 55, 147,... átomos. É comum encontrar estruturas tipo icosaedricas para clusters pequenos ($n < 100$ átomos), fato estritamente relacionado com o aumento no número de ligações e a minimização da energia superficial devido à estruturas quase esféricas envoltas por facetas [111]. No entanto, efeitos de tensão são induzidos na parte central desses clusters, onde as distâncias de ligação são aproximadamente 5% menores do que para os átomos na região superficial. Essa tensão é uma propriedade volumétrica que aumenta diretamente com o número de átomos na região central do cluster e se torna insustentável para partículas maiores (nanopartículas). Consequentemente, se torna cada vez mais rara a obtenção de estruturas icosaedricas estáveis para partículas maiores. Em particular, Baletto et al (78) investigou a mudança estrutural de ICO para DEC para estruturas baseadas na estrutura de *bulk*, por exemplo, fragmentos com estrutura cúbica de face centrada (FCC), em função do crescimento de TM clusters.

Portanto, há uma competição intrincada entre os mecanismos eletrônicos e geométricos de estabilização, fortemente dependente do tamanho do cluster e do elemento químico, isto é, da interação entre os átomos constituintes. Por exemplo, aglomerados de gases nobres ligados por fracas ligações de van der Waals se estabilizam principalmente através da minimização da energia superficial. Por outro lado, efeitos eletrônicos são muito importantes para clusters pequenos com poucos elétrons, por exemplo, o preenchimento de camadas para clusters cuja ligação por elétrons livres tipo s são proeminentes. No entanto, esta é uma questão em aberto na área de clusters, ou seja, não há uma tendência clara que correlaciona cada elemento químico com o mecanismo de estabilização ou a preferência para a formação de estruturas mais compactas (e.g., ICO) ou estrutura mais abertas (e.g., planares).

Para clusters de metais de transição (TM clusters) a ocorrência de clusters mágicos não pode ser inferida diretamente pelo modelo simples de Jellium devido aos elétrons s deslocalizados desempenharem apenas um papel limitado.(79) De fato, para TM clusters a estabilização por efeitos eletrônicos é mais complexa e não possui ainda uma tendência evidente devido à hibridização $s-d$ que forma ligações metalo-covalentes ou covalentes. Algumas proposições foram feitas,(80) por exemplo, afirmando que clusters com maior temperatura de fusão e maior densidade de estados próximo ao HOMO (e.g. TM clusters) possuam clusters mágicos relacionados à fatores geométricos devido ao maior empacotamento. É consenso esperar que TM clusters geralmente prefiram geometrias compactas a fim de maximizar a interação $d-d$ entre esses orbitais relativamente mais localizados,(6) porém, está ausente na literatura um estudo extensivo e sistemático sobre a preferência estrutural de todos os TM clusters assim como a evolução de suas propriedades com o número de átomos e a ocorrência de TM clusters mágicos.

Para compreender a formação de partículas bimetálicas de TM, em particular a segregação, a mistura e a ordem química,(18, 81) diferentes fatores e mecanismos têm sido sugeridos que podem competir para estabilização, por exemplo,(32, 81, 82) (i) força relativa das ligações químicas homo ou hetero-atômicas; quando a força da ligação hetero é maior do que a ligação homo, os clusters tendem a formar uma estrutura com maior número de ligações hetero, favorecendo misturas. (ii) Elementos com maior energia superficial ou maior energia de coesão tendem a se localizar na região central das partículas. (iii) Elementos com menor raio atômico (geralmente, dado em função do raio de Wigner-Seitz) tendem a se aglomerar mais próximos do centro geométrico dos clusters bimetálicos para aliviar tensões e dissipar a energia de deformação, muitas vezes levando a estruturas do tipo caroço-casca,(81) em que estruturas icosaédricas são comumente encontradas. (iv) Efeitos eletrônicos, tais como fechamento eletrônico de camadas podem contribuir para aumentar a estabilidade de clusters com tamanhos e composições particulares em relação aos seus respectivos vizinhos.(69) Porém, nem sempre os clusters possuem um número preciso de elétrons de valência para satisfazer tal condição. De fato, a compreensão dos

mecanismos mais importantes e primários para estabilização de clusters bimetálicos não é satisfatória, assim como a investigação da estabilidade em função da composição, do número de átomos e dos elementos constituintes não é bem compreendida, por exemplo, entender se a formação da liga é favorável para determinados elementos, dados composição e número de átomos.

O estudo do magnetismo em TM clusters interliga o comportamento de átomos livres com a fase macroscópica. Estudos experimentais da evolução do magnetismo em clusters são baseados em experimentos tipo Stern-Gerlach,(83) o que permite estudar clusters de forma isolada, eliminando efeitos perturbativos de substratos ou ligantes. A combinação desses resultados com resultados teóricos através de cálculos *ab initio*, tem enriquecido o entendimento do nanomagnetismo. Para TM átomos, a regra de Hund estabelece elevados momentos orbitais (m_L) compatível com alta multiplicidade de spins (m_S), enquanto que para a fase *bulk*, m_L e m_S são atenuados devido à formação da banda e deslocalização.* Consequentemente, o estudo de TM clusters possibilita o entendimento de como estas mudanças ocorrem, ou seja, como a hibridização, a deslocalização, a formação da banda evoluem, influenciando m_L e m_S .(86) Por exemplo, já para pequenos clusters ($n \leq 3$) os valores de m_L são reduzidos em relação aos átomos livres devido à perda de simetria rotacional.† Experimentos e cálculos eletrônicos recentes envolvendo clusters suportados mostram que m_L é 2 – 5 vezes maior nesses sistemas do que em sólidos correspondentes.(87) Enquanto que resultados experimentais para clusters de Fe, Co e Ni com até 1000 átomos(83) mostram um aumento no momento magnético de spin em relação aos correspondentes *bulks*. Somente quando a razão superfície/volume diminui, os valores de m_T convergem aos valores na fase *bulk*.

Portanto, o estudo do magnetismo em TM clusters é motivado pela importância fundamental do magnetismo em baixa dimensionalidade, onde a miniaturização de materiais magnéticos ou paramagnéticos pode levar a efeitos fascinantes e surpreendentes, e.g., o surgimento de ordenamento magnético para clusters constituídos de metais de transição paramagnéticos na fase *bulk*. Resultados experimentais para clusters de Rh e Mn indicam um comportamento ferromagnético para ambos,(7, 88) embora Rh *bulk* seja paramagnético e Mn *bulk* seja antiferromagnético. Em parte, a explicação para estes fenômenos está relacionada com o confinamento quântico e diminuição da coordenação atômica, que reduz a sobreposição de funções de onda aumentando a localização dos elétrons e o momento magnético de spins. Além disso, a ausência de simetria translacional aumenta ainda mais a localização eletrônica em clusters, o que justifica a tendência de tratar as interações de troca do modo proposto por Heisenberg preferivelmente ao modo proposto por Stoner.

* Particularmente m_L é quase totalmente anulado,(84) (parcialmente restaurado pela interação spín-órbita em menos do que 5% do valor atômico)(85) principalmente devido aos efeitos do campo cristalino e à perda de simetria esférica dos centros atômicos.

† Porém, esses valores são ainda maiores do que na fase bulk devido aos efeitos do campo cristalino serem mais fracos por causa da menor coordenação.(87)

Portanto, se os momentos orbitais são considerados desprezíveis, a obtenção de números inteiros para os momentos magnéticos dos TM clusters é plausível.

Potenciais aplicações tecnológicas, como mídias para armazenamento magnético de alta densidade,(16) tem atraído grande atenção. Em princípio, quanto maior m_L maior a energia de anisotropia magnética (MAE), que é uma consequência do acoplamento spin-órbita,(87) responsável pela orientação do momento magnético ao longo de um eixo cristalográfico, que é um pré-requisito necessário para armazenamento de informação.(86) De fato a questão fundamental é a estabilidade da direção de magnetização,(86), em que a MAE deve ser alta o suficiente para evitar orientação aleatória devido à efeitos térmicos (limite superparamagnético) ou tunelamento quântico. Para dímeros de metais de transição, a MAE é alta, da ordem de 1 – 10 meV(17) os quais apresentam potencial para aplicações. No entanto, estudos sobre a evolução de m_L são bastante escassos, sendo que a maioria dos estudos teóricos se concentram nas contribuições de spin, o que pode levar à divergências quando comparados com resultados experimentais. Portanto, é de grande interesse o entendimento de como modificar as características magnéticas de clusters, em particular, a magnetização de saturação e a MAE, como tem sido feito em sólidos.(25) Tal fato permitiria projetar novas nanoestruturas a partir de um ponto de vista microscópico. Por exemplo, em clusters com átomos $3d$, o fraco acoplamento spin-órbita faz com que a MAE permaneça relativamente pequena (embora seja ordens de grandeza maior do que em sólidos) mesmo que o tamanho do sistema seja variado. Esta é também uma das motivações para o estudo de TM clusters bimetalícos constituídos por elementos $3d$ e $5d$, pois os elementos mais pesados estão sujeitos a fortes interações spin-órbita, aumentando a MAE. Consequentemente, devido a essas características contrastantes, espera-se que clusters de liga $3d-5d$ sejam interessantes tanto do ponto de vista estrutural quanto eletrônico e magnético.

A definição do caráter metálico para *bulks* como sendo a ausência de *gap* no nível de Fermi não se aplica diretamente para clusters. Consequentemente, o caráter metálico para clusters é determinado por outros fatores como (i) a eficiência de blindagem devido à campos externos; relacionado com a deslocalização eletrônica onde os elétrons se rearranjam para blindar perturbações externas; medidas de polarizabilidade têm mostrado que clusters de metais alcalinos possuem boa eficiência de blindagem (69) e são considerados *metálicos*.(89) Devido aos estados d localizados esse parâmetro pode não ser útil para determinar o caráter metálico de TM clusters, por exemplo, clusters de Nb apresentam altos momentos de dipolo elétrico.(90) Esse fenômeno, no entanto, pode não ser análogo a sistemas moleculares, em que a estabilização do octeto ocorre devido às correlações e localização eletrônica, mas pode estar relacionado com efeitos mais complexos como a supercondutividade.(90) (ii) O espaçamento entre os níveis (gap^* de Kubo) é dado aproximadamente por $\delta E =$

* É comum atribuir a estabilidade química de clusters a altos valores do *gap* HOMO-LUMO. Esta relação é medida pelo índice químico conhecido como dureza.

$(4 \times E_F)/(3 \times N)$, (91) em que N é o número de átomos e E_F é a energia de Fermi do sólido. O caráter metálico de clusters está, em parte, relacionado com o espaçamento dos níveis suficientemente pequeno próximo ao HOMO, o que, em princípio, pode levar à criação de pares elétrons-buracos e possível condução de corrente devido a pequenas perturbações do potencial externo ou ativação térmica (clusters maiores). Portanto, há na literatura a argumentação de que clusters com um *gap* HOMO-LUMO relativamente pequeno devem ser mais polarizáveis, apresentando melhor condutividade elétrica. (92, 93) O fato é que, quanto menor a partícula, maior será o espaçamento entre os níveis e portanto, maior a temperatura requerida para possível condução (80) (ao passo que pequenas partículas se fundem mais rapidamente do que partículas maiores). Consequentemente, se um cristal metálico for gradualmente dividido em minúsculas partículas, é plausível que em algum ponto haja uma transição metal-isolante, uma vez que de fato um átomo livre não pode ser considerado um metal. Estendendo este conceito para metais de transição, devido à maior densidade de estados próximo ao HOMO, é provável que TM clusters possuam caráter metálico para partículas menores do que materiais descritos por elétrons de valência tipo s (metais alcalinos, por exemplo).

A dependência do *gap* HOMO-LUMO com o tamanho de clusters abre possibilidades para aplicações tecnológicas, ao mesmo tempo que permite investigar importantes questões fundamentais, por exemplo, transições metal-isolante (TMI). (89) De fato, TMI na matéria condensada tem sido objeto de estudo de longa data. Em 1936, Mott e Jones (94) propuseram uma relação entre o *gap* da banda e o parâmetro de rede de metais bivalentes (como metais alcalino-terrosos e metais voláteis). Quando a constante de rede é grande há um *gap* entre a banda ocupada s e a banda vazia p , e as ligações são descritas por interações de van der Waals devido exclusivamente aos elétrons de valência s^2 . Quando o parâmetro de rede é diminuído, o *gap* da banda também diminui devido à hibridização $s-p$, caracterizando a transição para um caráter metálico. Similarmente, para clusters metálicos bivalentes, o caráter metálico surge da hibridização $s-p$ com o aumento do tamanho, por exemplo, para clusters de Hg a *banda* $s-p$ surge entre 80–100 átomos. (95) Essas ideias estão relacionadas com o modelo de Bloch-Wilson considerando um gás de átomos qualquer, (89) o que explica alguns fenômenos interessantes, como o caráter metálico de alguns elementos semicondutores, como Ge e Si, quando fundidos (96) ou quando sob altas pressões. (97) Esse modelo simples tem se mostrado útil na descrição de TMI de inúmeros sistemas, incluindo TM clusters, (89) onde embora a densidade de átomos permaneça quase constante, é a mudança no número de coordenação efetiva que causa hibridização e traz um caráter metálico para o cluster em algum tamanho específico. Consequentemente, efeitos emergentes podem ser obtidos, por exemplo, a possibilidade de se obter clusters binários tipo caroço-casca com o caroço metálico e a casca isolante. (80) Em particular, alguns problemas intrínsecos na determinação de TMI em clusters estão relacionados ao tamanho finito desses sistemas, por exemplo, a condutividade de clusters suportados pode

ser drasticamente afetada pelo substrato. Por outro lado, é quase impossível medir a condutividade elétrica de clusters em fase gasosa.(80)

1.2 Objetivos

Os principais objetivos desta tese de doutorado compreendem a abordagem das questões em aberto para TM clusters discutidas anteriormente, empregando uma investigação teórica através de cálculos *ab initio* usando a teoria do funcional da densidade (DFT) dentro da aproximação do gradiente generalizado para o funcional de troca e correlação. Os principais objetivos estão resumidos como seguem:

1. Investigar a evolução das propriedades físico-químicas de clusters unários e neutros de metais de transição do bloco d , assim como pós-metais de transição (totalizando 30 elementos) em função do número de átomos ($2 - 15$ átomos), para as estruturas de mais baixa energia para cada tamanho e elemento e seus respectivos isômeros de maior energia. Correlacionar as propriedades para todos elementos químicos. As propriedades englobam a estrutura atômica e suas respectivas análises, a saber, o número de coordenação efetiva e distância de ligação média; a ocorrência de TM clusters mágicos; os momentos magnéticos de spin; a hibridização $s-d$; os momentos de dipolo elétrico; os *gaps* HOMO-LUMO e as respectivas energias de ligação.
2. Investigar os efeitos de carga (ou seja, adicionando ou removendo um elétron) sobre a evolução das propriedades físico-químicas de TM clusters unários, usando como modelos Cu_n ($3d$) e Pt_n ($5d$), ($n = 2 - 14$ átomos), considerando as estruturas de mais baixa energia e os correspondentes isômeros de maior energia. As propriedades compreendem a estrutura atômica e suas respectivas análises (número de coordenação efetivo e distância de ligação média), momentos magnéticos de spin, *gaps* HOMO-LUMO, hibridização $s-d$, centro de gravidade e *largura de banda* dos estados d ocupados, eletroafinidade, potencial de ionização, energias de ligação e a ocorrência de clusters mágicos.
3. Estudar a evolução das propriedades de TM clusters bimetálicos neutros em função do número de átomos e da composição, afim de compreender os mecanismos primários de estabilização e formação estrutural, usando como modelo clusters $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2, 3, \dots, 14$ e $n = 0, 1, \dots, m$), onde m é o número total de átomos. As propriedades envolvidas são: estruturais (número de coordenação efetivo, distância de ligação média, ordem química e distribuição radial em relação ao centro de gravidade), eletrônicas (momentos magnéticos de spin, centro de gravidade e *largura de banda* dos estados d ocupados, *gaps* HOMO-LUMO, eletroafinidade e potencial de ionização) e energéticas (energia de excesso).

4. Avaliar as propriedades de reatividade (energia de adsorção) de TM clusters unários, binários, neutros ou carregados, usando como modelo o processo de adsorção de moléculas diatômicas (CO, NO e OH) sobre TM clusters com tamanhos fixos, a saber, $\text{Cu}_{13}^{(+,0,-)}$, $\text{Pt}_{13}^{(+,0,-)}$ e $\text{Pt}_7\text{Cu}_6^{(+,0,-)}$, os quais são clusters importantes para catálise heterogênea. Analisar o mecanismo de interação e as diferenças entre clusters unários e binários assim como a influência da carga sobre o processo de adsorção.

A tese está organizada em sete capítulos. No capítulo 2 introduzimos brevemente a metodologia empregada, ou seja, o problema de estrutura eletrônica (especialmente DFT), a metodologia para a geração das estruturas e equações para algumas análises realizadas. Os resultados dos itens 1., 2., 3. e 4. estão organizados nos capítulos 3,* 4 (adaptado da referência CHAVES et al (98)), 5 (adaptado da referência CHAVES et al (99)) e 6†, respectivamente. Em cada capítulo de resultados há uma contextualização inicial que apresenta brevemente a literatura e as motivações mais específicas; e uma discussão ao final de cada capítulo, resumizando os resultados. No capítulo 7 estão as conclusões gerais apontando sucintamente os principais resultados e contribuições.

* Adaptado de CHAVES, A. S.; DA SILVA, J. L. F. Structural and electronic properties evolution of subnanometer sized transition-metal clusters. Não submetido.

† Adaptado de CHAVES, A. S.; SOBRINHO, D. G.; DA SILVA, J. L. F. The alloying effect on the molecular adsorption process on small transition-metal clusters. Não submetido.

Capítulo 2

Metodologia Computacional

2.1 Introdução

A química teórica se preocupa com o desenvolvimento de modelos capazes de racionalizar e interpretar resultados experimentais e, possivelmente, prever novos fenômenos. O primeiro passo nesta direção foi dado através do desenvolvimento da mecânica quântica, e especificamente, a formulação da equação não-relativística de Schrödinger, que é a base da teoria da estrutura eletrônica dos materiais. Outro passo importante foi a inclusão dos efeitos relativísticos por Dirac, através da equação de Dirac e aproximações, incluindo naturalmente efeitos outrora não suportados pela equação não-relativística de Schrödinger, permitindo cálculos cada vez mais precisos e com melhor ajuste a dados espectroscópicos. Combinados com o surgimento de supercomputadores, a química teórica está cada vez mais relacionada com a ciência computacional dos materiais, em que o desafio é obter soluções cada vez mais precisas para problemas cada vez mais complexos e realísticos. Porém, o problema principal é que, em quase todos os casos, a equação de Schrödinger ou Dirac é muito complexa para permitir tal solução.⁽¹⁰⁰⁾ Durante décadas a solução da equação de Schrödinger tem sido aproximada através de métodos baseados na função de onda, como os métodos de Hartree e Hartree-Fock,⁽¹⁰¹⁾ os quais demonstraram capacidade de prever as propriedades da matéria em escala microscópica. Porém, um fator limitante tem sido o tempo (custo) computacional, principalmente, para sistemas maiores do que pequenas moléculas.

De fato, encontrar a estrutura mais estável de um conjunto de átomos (e.g., TM clusters), não é um problema trivial. O número de mínimos locais sobre a superfície de energia potencial aumenta exponencialmente com o número de átomos e, presumivelmente, determinar o mínimo global envolve considerar todos os mínimos locais e conseqüentemente o custo computacional também aumenta exponencialmente com o número de átomos. Portanto, é necessário amostrar os mínimos locais de forma eficiente, por exemplo, considerando uma grande quantidade de configurações iniciais candidatas ao mínimo global da

superfície de energia potencial (SEP). É importante ressaltar também que a imposição de restrições de simetria na relaxação de clusters metálicos leva a resultados incorretos,(102) por exemplo, não permite distorções estruturais necessárias para a restauração da colinearidade de momentos magnéticos em clusters de Fe.(103) Outrossim, para garantir a precisão necessária a fim de descrever a complexa interação TM-TM (principalmente baseada nas interações dos orbitais semipreenchidos $d-d$ e na hibridização de estados deslocalizados s e localizados d), além de capturar os efeitos de confinamento quântico inerentes aos sistemas finitos, a SEP deve ser estudada por cálculos quânticos *ab initio*, o que muitas vezes é proibitivo do ponto de vista de custo computacional, devido, principalmente ao crescimento desfavorável da maioria dos métodos com o número de átomos no sistema, N . Por exemplo, a teoria da perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2)(104) cresce com $O(N^5)$, rapidamente tornando-o inviável. Embora o problema estrutural continue sendo muito difícil, um progresso contínuo tem sido feito ao longo dos anos. Avanços na potência computacional e nos métodos de cálculos de energia, e o progresso em metodologias de amostragem levaram a um grande número de previsões bem sucedidas. Um método alternativo que apresenta um bom compromisso entre o custo computacional ($O(N^3)$) e a precisão dos cálculos é a teoria do funcional da densidade (DFT),(58, 59) um método que tem sido comumente utilizado em química teórica nos últimos anos. Baseado na densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, ou seja, $\rho(\mathbf{r})$ é utilizada como variável chave para a determinação da estrutura eletrônica, este método trata o problema de correlação eletrônica negligenciado pelos métodos de Hartree e Hartree-Fock, sendo relativamente mais adequado para tratar sistemas constituídos de metais de transição. DFT foi o método escolhido para este projeto de doutorado e será brevemente descrito neste capítulo.

2.2 Problema de muitos corpos

Definida pela equação de Schrödinger, a função de onda Ψ de um conjunto de partículas contém todas as informações físicas do sistema. O elemento chave para a equação de Schrödinger é o Hamiltoniano $\hat{H}$ que é o operador da energia total (E) e define a dinâmica das interações.* Desconsiderando-se a evolução temporal, campos magnéticos externos e efeitos relativísticos, a equação de Schrödinger para um conjunto de n elétrons nas posições $\{\mathbf{r}_i\} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$;[†] na presença de N núcleos de números atômicos Z_α e massas M_α nas posições $\{\mathbf{R}_\alpha\} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$; é dada por:

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

* Este trabalho adota o sistema de Hartree para as unidades atômicas, onde espaço, tempo e massa são redefinidos: $\hbar = e = m_e = 4\pi\epsilon_0 = 1$. Distância é expressa em bohrs (1 bohr = 0.529177249Å); energia em hartree (1 hartree = 2 rydbergs = 627.51 kcal/mol = 2625.5 kJ/mol).

[†] Neste capítulo, usamos a notação em que variáveis em **negrito** correspondem à vetores.

onde o Hamiltoniano $\hat{H}$ é dado por:

$$\hat{H} = \hat{T}_{nucl} + \hat{T}_e + \hat{U}_{nucl} + \hat{V}_{ext} + \hat{U}_{ee} , \quad (2.2)$$

$\hat{T}_{nucl}$ é o operador de energia cinética dos núcleos,

$$\hat{T}_{nucl} = \sum_{\alpha=1}^N -\frac{1}{2} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^N \frac{1}{M_{\alpha}} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}^2} , \quad (2.3)$$

$\hat{T}_e$ é o operador de energia cinética dos elétrons,

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^n -\frac{1}{2} \nabla_i^2 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}_i^2} , \quad (2.4)$$

$\hat{U}_{nucl}$ é o operador de interação nuclear (repulsão Coulômbica),

$$\hat{U}_{nucl} = \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^N \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} , \quad (2.5)$$

$\hat{V}_{ext}$ é o potencial externo (neste caso, o potencial nuclear sobre os elétrons) que acopla os movimentos eletrônico e nuclear,

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i=1}^n \hat{v}_i = \sum_{i=1}^n \underbrace{\left(\sum_{\alpha=1}^N \frac{-Z_{\alpha}}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}|} \right)}_{\hat{v}_i} , \quad (2.6)$$

$\hat{U}_{ee}$ denota repulsão entre os elétrons,

$$\hat{U}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} . \quad (2.7)$$

O primeiro passo para se resolver a equação de Schrödinger é fazer a aproximação de Born-Oppenheimer,(105) a fim de desacoplar os movimentos eletrônico e nuclear. Essa aproximação é baseada nos seguintes argumentos: *i*) Os núcleos possuem massas M_{α} muito maiores do que a massa do elétron (m_0) (razão próton/elétron: $M_{\alpha}/m_0 = 1836,1$). *ii*) Consequentemente, o tempo de resposta de movimento dos núcleos é esperado ser muito maior do que àquele associado com o movimento eletrônico e a função de onda ajusta-se adiabaticamente, onde o movimento dos elétrons e núcleos são desacoplados, ou seja, para cada configuração nuclear os elétrons se rearranjam. Assim a função de onda pode ser separada como segue:

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \chi(\{\mathbf{R}_\alpha\}) , \quad (2.8)$$

de forma que as coordenadas nucleares aparecem nas funções de onda eletrônicas ψ de forma paramétrica. Consequentemente, para os elétrons a equação de Schrödinger fica:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{-Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right) \psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_i(\mathbf{R}_\alpha) \psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) . \quad (2.9)$$

Para os núcleos, considera-se o movimento nuclear sujeito à um campo médio gerado pelos elétrons, onde a energia eletrônica $E_i(\mathbf{R}_\alpha)$ passa a atuar como uma energia potencial para o problema nuclear:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - E_i(\mathbf{R}_\alpha) \right) \chi(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E \chi(\{\mathbf{R}_\alpha\}) . \quad (2.10)$$

Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, a energia cinética dos núcleos pode ser considerada desprezível e os núcleos podem ser tratados como partículas clássicas e pontuais fixas no espaço. Portanto, para uma dada configuração nuclear, somente os elétrons são tratados quanticamente sendo que um valor constante da interação núcleo-núcleo (U_{nucl}) é adicionado à posteriore, resultando em um problema relativamente mais simples do que anteriormente

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^n \sum_{\alpha=1}^N \frac{-Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + U_{nucl} \right) \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) . \quad (2.11)$$

Uma vez conhecida a função de onda Ψ , a correspondente energia do sistema pode ser calculada através do valor esperado do hamiltoniano $\hat{H}$:

$$E = \frac{\int \int \cdots \int \Psi^*(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \hat{H} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) d\{\mathbf{r}_i\}}{\int \int \cdots \int \Psi^*(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) d\{\mathbf{r}_i\}} = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} , \quad (2.12)$$

usando o princípio variacional(101):

$$E = \frac{\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \geq E_0 = \frac{\langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle}{\langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle} , \quad (2.13)$$

onde a energia E é igual à energia do estado fundamental, E_0 , somente se Ψ for equivalente a função de onda do estado fundamental, Ψ_0 .

Porém, a solução analítica da equação de Schrödinger dentro da aproximação de Born-Oppenheimer (equação 2.11) ainda é impossível para sistemas de muitos elétrons. Para amenizar esse problema, foi proposto ao longo dos anos uma série de métodos e aproximações baseadas em problemas de um único elétron (ou partícula independente), (101) tais como o método de Hartree e Hartree-Fock (HF). Estes métodos, em princípio, mapeiam o problema de muitos corpos para problemas de um único elétron se movendo em um potencial efetivo $V_{eff}(r)$. Antes de uma abordagem mais profunda sobre DFT apresentaremos brevemente o método de Hartree e HF.

2.3 Método de Hartree e Hartree-Fock

O método de Hartree foi uma das primeiras abordagens para o tratamento do problema eletrônico. Baseado no Princípio variacional, uma função de onda tentativa (Ψ_H) extremamente simples seria o produto dos orbitais monoelétrônicos ϕ_i

$$\Psi_H(\{\mathbf{r}_i\}) = \prod_i \phi_i(\mathbf{r}_i) . \quad (2.14)$$

Tendo a função de onda, a energia total pode ser calculada através do valor esperado do Hamiltoniano. Por sua vez, o Hamiltoniano é dado pela soma do termo cinético com um potencial efetivo, o qual é constituído pela soma do potencial externo (potencial dos núcleos sobre os elétrons, $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$) com um termo médio aproximado da interação elétron-elétron (termo de Hartree, $\hat{V}_H(\mathbf{r})$). Consequentemente, substituindo (2.14) em (2.9) temos que

$$\begin{aligned} E_H = \langle \Psi_H | \hat{H} | \Psi_H \rangle &= \sum_i \int \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) \right) d^3\mathbf{r} \\ &+ \sum_{i,j} \int \int d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') , \end{aligned} \quad (2.15)$$

onde o último termo advém do potencial de Hartree e é chamado de integral de Coulomb (J_{ij}). Através do método variacional, a minimização do valor esperado do Hamiltoniano para cada função de onda eletrônica é dado por equações de uma única partícula:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) , \quad (2.16)$$

onde ϵ_i são os multiplicadores de Lagrange para a condição de normalização dos orbitais monoelétrônicos $\phi_i(\mathbf{r})$, em que $\hat{V}_{eff}(\mathbf{r})$ é dado por:

$$\hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) = \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H(\mathbf{r}) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} + \sum_i \int \frac{|\phi_i(\mathbf{r})|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.17)$$

em que $\hat{V}_{eff}(\mathbf{r})$ depende de todos os outros orbitais e a solução do problema é obtida de

forma auto-consistente. A escolha de Hartree para a função de onda não é adequada para férmions pois não é antissimétrica sob a troca das coordenadas eletrônicas.* Consequentemente, os efeitos eletrônicos de troca e correlação são ignorados, resultando superestimação das interações entre os elétrons dado pelo potencial de Hartree.

Em 1927, independentemente, Fock e Slater propuseram uma solução parcial para o método de Hartree,(101) propondo o uso de uma função de onda antissimetrizada de Ψ_H . A antissimetria da função de onda pode ser obtida através de um determinante de Slater em função dos orbitais atômicos ϕ_i ,

$$\Psi_{HF}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_2) \\ \phi_1(\mathbf{r}_3) & \phi_2(\mathbf{r}_3) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_3) \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \\ . & . & . & . \\ \phi_1(\mathbf{r}_n) & \phi_2(\mathbf{r}_n) & \cdots & \phi_n(\mathbf{r}_n) \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

O determinante de Slater satisfaz o princípio de exclusão de Pauli e inclui o termo de troca eletrônico. Substituindo 2.19 na Equação 2.9, obtemos

$$\langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle = \sum_i H_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} (J_{ij} - K_{ij}) , \quad (2.20)$$

onde H_i é a contribuição 1-elétron,

$$H_i = \int d^3\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{1}{2} \nabla_r^2 + \sum_I \frac{Z_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|} \phi_i(\mathbf{r}) , \quad (2.21)$$

J_{ij} é a integral de Coulomb do método de Hartree,

$$J_{ij} = \int \int d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_i^*(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_j^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') , \quad (2.22)$$

e K_{ij} é o termo de troca exato,

$$K_{ij} = \int \int d^3\mathbf{r}' d^3\mathbf{r} \phi_i(\mathbf{r}) \phi_j^*(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \phi_i^*(\mathbf{r}') \phi_j(\mathbf{r}') \delta_{\sigma_i \sigma_j} . \quad (2.23)$$

A partir da minimização do valor esperado do Hamiltoniano com relação aos orbitais,

* Para férmions:

$$\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i+1}, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{i+1}, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.18)$$

sob a condição de normalização, são obtidas as equações de HF de uma partícula:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + \hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) + \left[-\sum_j \int \frac{\phi_i^*(\mathbf{r}')\phi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) , \quad (2.24)$$

onde $\hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) = \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H(\mathbf{r})$. Comparando com as equações 2.16 do método de Hartree, as equações para HF apresentam um termo adicional que é o termo de troca, porém, assim como o método de Hartree, as equações HF devem ser resolvidas auto-consistentemente devido ao potencial efetivo, $\hat{V}_{eff}(\mathbf{r})$ depender de todos os outros orbitais. Em geral, os orbitais de HF superestimam a repulsão eletrônica de elétrons com spins opostos o que leva à uma energia maior quando comparado com a energia real de um sistema. Essa diferença de energia é a energia de correlação eletrônica. Das equações acima, quando $i = j$ o termo de Coulomb cancela o termo de troca exatamente, $K_{ii} = J_{ii}$.

2.4 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do funcional da densidade* (DFT)(58, 59, 100, 106, 107) é uma das mais bem sucedidas ferramentas em química quântica, capaz de simular as propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais.(107) Comparado com a maioria dos métodos baseados na função de onda, DFT possui relativo baixo custo computacional pois se baseia apenas na densidade eletrônica do sistema, $\rho(\mathbf{r})$, o que a torna uma ferramenta competitiva para abordar grandes sistemas moleculares.(108) Além disso, DFT permite abordar o problema da correlação eletrônica, inicialmente omitido pelo método de HF convencional. A primeira tentativa de se usar a densidade eletrônica como variável chave em vez da função de onda foi introduzida por Thomas e Fermi.(109, 110) Eles consideraram um modelo estatístico quântico para um gás de elétrons uniforme não interagente. Como as interações núcleo-elétron e elétron-elétron podem ser escritas diretamente em função da densidade eletrônica, Thomas e Fermi derivaram uma relação para a energia cinética em termos de $\rho(\mathbf{r})$, o que levou ao modelo de Thomas-Fermi (TF). Mais tarde, Dirac[†] adicionou a contribuição de troca(112)

$$E_X[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int [\rho(\mathbf{r})]^{\frac{4}{3}} d\mathbf{r} \quad (2.25)$$

resultando no modelo de Thomas-Fermi-Dirac (TFD). Embora os modelos de TF e TFD não descrevam com precisão sistemas atômicos ou moleculares (principalmente devido à pobre descrição do funcional da energia cinética), eles são lembrados como a primeira versão de DFT, onde a energia foi totalmente expressa em termos de $\rho(\mathbf{r})$.

* Neste trabalho exporemos brevemente a teoria do funcional da densidade através de uma abordagem não spin-polarizada. Extensões podem ser encontradas na literatura.(106)

[†] Embora Bloch tenha calculado a contribuição de troca pela primeira vez em 1929(111)

Os teoremas de Hohenberg-Kohn (HK)(58) propostos em 1964 fundamentam a DFT. Eles demonstraram que *o potencial externo, V_{ext} , para qualquer sistema de elétrons, é determinado unicamente, exceto por uma constante, pela densidade do estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$* . Isso demonstra que qualquer observável de um sistema quântico estacionário (incluindo a energia total), pode ser calculado, em princípio exatamente, a partir da densidade eletrônica do estado fundamental, ou seja, todo observável pode ser escrito como um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental, tal como:

$$E[\rho] = T_e[\rho] + V_{ext}[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (2.26)$$

ou de outra forma:

$$E[\rho] = V_{ext}[\rho] + F_{HK}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \quad (2.27)$$

onde o funcional F_{HK} pode ser considerado um funcional universal pois sua forma não depende do sistema sob consideração. A prova desse teorema é baseada no *reduction ad absurdum*,(58) como segue:

1. Inicialmente, assuma que a densidade do estado fundamental é dada por $\rho(\mathbf{r})$;
2. Também, assuma que a densidade do estado fundamental é não-degenerada, ou seja, existe apenas uma única função de onda Ψ para este estado,
3. Suponha que para a densidade $\rho(\mathbf{r})$ haja dois possíveis potenciais externos: $\hat{V}_{ext}$ e $\hat{V}'_{ext}$, os quais produzem dois diferentes hamiltonianos: $\hat{H}_{el}$ e $\hat{H}'_{el}$, respectivamente. Por sua vez, ambos hamiltonianos resultam duas diferentes funções de onda para o estado fundamental: Ψ e Ψ' , respectivamente, correspondendo às energias: $E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ e $E'_0 = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle$, respectivamente.
4. A partir do valor esperado da energia para Ψ' e para o hamiltoniano $\hat{H}$ temos:

$$E_0 < \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \overbrace{\langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle}^{E'_0} + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] d\mathbf{r} \quad (2.28)$$

5. E a partir do valor esperado da energia para Ψ e para o hamiltoniano $\hat{H}'$, temos:

$$E'_0 < \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \underbrace{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}_{E_0} + \langle \Psi | H' - H | \Psi \rangle = E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] d\mathbf{r} \quad (2.29)$$

6. Adicionando as equações (2.28) e (2.29) obtemos:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0 \quad (2.30)$$

que leva a uma contradição.

Portanto, verificou-se que a densidade do estado fundamental é, em princípio, suficiente para obter todas as propriedades de interesse. Porém, como se pode ter certeza de que uma certa densidade é realmente a densidade do estado fundamental? A indicação formal de como este problema deve ser abordado é providenciada pelo segundo teorema de HK,(58) o qual prova que *a densidade eletrônica do estado fundamental pode ser calculada, em princípio exatamente, usando o método variacional envolvendo somente a densidade eletrônica*. Isso demonstra que um funcional universal da energia, $E[\rho]$, pode ser definido em termos da densidade, válido para qualquer potencial externo, V_{ext} , onde o estado fundamental do sistema é determinado pelo valor do mínimo global deste funcional. Assim, em princípio, o funcional universal da energia pode ser usado univocamente para determinar a densidade e a energia do estado fundamental, E_0 . Para uma densidade tentativa $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ v -representável(106) tal que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ e para o qual $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$,

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] , \quad (2.31)$$

onde $E[\tilde{\rho}]$ é o funcional de energia. Em outras palavras, se alguma densidade representa o número correto de elétrons N (N -representável) e seja também v -representável(106), ou seja, possivelmente esteja associada com o estado fundamental não-degenerado de um dado potencial local externo, a energia total calculada desta densidade tentativa não pode ser menor do que a energia do estado fundamental. A prova é baseada no princípio variacional da função de onda. Qualquer densidade tentativa define seu próprio Hamiltoniano e também sua própria função de onda; tomando $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ para um Hamiltoniano gerado a partir de um potencial externo qualquer, temos:

$$\tilde{\rho} \rightarrow \hat{H}_{el} \rightarrow \tilde{\Psi}; \quad \langle \tilde{\Psi} | H | \tilde{\Psi} \rangle = E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho_0] \equiv E_0 , \quad (2.32)$$

onde $\rho_0(\mathbf{r})$ é a densidade do estado fundamental do sistema real.

Introduzindo os multiplicadores de Lagrange μ e impondo que $E[\rho]$ seja diferenciável ao mesmo tempo que a integral da densidade eletrônica seja igual ao número total de elétrons, o princípio variacional requer que a equação de Euler-Lagrange seja satisfeita:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta F_{HK}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.33)$$

Os teoremas de HK garantem um mapeamento biunívoco entre densidade do estado fundamental, potencial externo e energia do estado fundamental; porém, esses teoremas não fornecem qualquer orientação sobre como construir esses funcionais. O método de Kohn-Sham (KS) proposto em 1965(59) resolve este problema tornando os teoremas de HK práticos e úteis. Kohn e Sham sugeriram uma alternativa para abordar o funcional

universal de HK, F_{HK} , percebendo que o principal problema era a determinação de um funcional para energia cinética de um sistema interagente. Por outro lado, essa dificuldade poderia ser superada calculando-se a energia cinética a partir da função de onda, se esta fosse conhecida. Consequentemente, eles propuseram um método que combina a função de onda e a teoria baseada na densidade eletrônica. Baseado no primeiro teorema de HK, Kohn e Sham subdividiram o funcional de energia total (Eq. 2.27) da seguinte forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_0[\rho(\mathbf{r})] + \int [\hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] , \quad (2.34)$$

em que $V_H(\mathbf{r})$ é o termo de Hartree (Equação 2.17), ou seja, o potencial clássico de Coulomb da interação elétron-elétron, reescrito aqui em função da densidade eletrônica:

$$\hat{V}_H(\mathbf{r}) = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' , \quad (2.35)$$

em que a energia deste potencial é o termo de Coulomb (Equação 2.22), reescrito em função da densidade:

$$E_{cl}[\rho] = \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}')\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' , \quad (2.36)$$

este termo inclui auto-interação explicitamente, ou seja, há interação do elétron com ele mesmo, uma vez que, ao contrário do método HF, este termo não cancela exatamente com o termo de troca exato. $\hat{V}_{ext}(\mathbf{r})$ é o potencial externo, o potencial proveniente dos núcleos sobre os elétrons:

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{\alpha} \frac{-Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} . \quad (2.37)$$

O último funcional da expressão 2.34, $E_{xc}[\rho]$, é a energia de troca-correlação que será discutido de forma mais detalhada na Seção 2.4.1. Considere, por hora, que $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ seja conhecido exatamente.

$T_0[\rho]$ é a energia cinética dos elétrons em um sistema não-interagente que possui a mesma densidade $\rho(\mathbf{r})$ que o sistema interagente. Um fato importante é que a energia cinética não é propriamente um funcional da densidade eletrônica de forma direta. Porém, $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ é expresso em função dos chamados orbitais de Kohn-Sham ($\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$), de um sistema não-interagente com densidade $\rho(\mathbf{r})$, satisfazendo a correspondente densidade total:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 . \quad (2.38)$$

com $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$ para qualquer $\mathbf{r}$, portanto:

$$T_0[\rho(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS} | \nabla_i^2 | \phi_i^{KS} \rangle . \quad (2.39)$$

Uma vez que os orbitais $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$ são funcionais de $\rho(\mathbf{r})$, $T_0[\rho(\mathbf{r})]$ é um funcional implícito da densidade. Os orbitais de Kohn-Sham podem ser obtidos minimizando o funcional da energia total do sistema, em relação à densidade eletrônica, sendo que os orbitais $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$ devem obedecer ao vínculo de ortonormalidade, que é equivalente à conservação do número de partículas. Portanto, pode-se aplicar o princípio variacional (segundo teorema de HK) à equação 2.34 e obter:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.40)$$

que pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\mu = \frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + \hat{V}_{eff}(\mathbf{r}), \quad (2.41)$$

sendo

$$\hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) = \hat{V}_{ext}(\mathbf{r}) + \hat{V}_H(\mathbf{r}) + \hat{V}_{xc}(\mathbf{r}), \quad (2.42)$$

em que o potencial de troca e correlação, $\hat{V}_{xc}(\mathbf{r})$, é definido como a derivada funcional da energia de troca e correlação:

$$\hat{V}_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.43)$$

De fato, a forma da Eq. (2.41) é similar àquela dada pela Eq. (2.33), sendo que a solução são equações de Schrödinger para partículas não interagentes:

$$\underbrace{\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) \right]}_{\hat{h}^{KS}} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r})^{KS}, \quad (2.44)$$

onde o potencial efetivo, $\hat{V}_{eff}(\mathbf{r})$, é o mesmo para todos os elétrons e os orbitais ocupados de Kohn-Sham, $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$, são usados para calcular a densidade eletrônica total $\rho(\mathbf{r})$, que por sua vez é usada para calcular um novo potencial efetivo e a energia total a partir da Eq. (2.34), de forma que $\hat{V}_{eff}(\mathbf{r})$

$$V_{eff}[\rho] = \int \hat{V}_{eff}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.45)$$

levando a um ciclo auto-consistente.

Na prática, a energia total é calculada a partir das autoenergias ϵ_i de KS (Eq. (2.44)), da seguinte forma(106):

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' - \int \hat{V}_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho] \quad (2.46)$$

2.4.1 Energia de troca e correlação

A utilidade da teoria exata de DFT está baseada na qualidade da aproximação dos funcionais de troca e correlação, $E_{xc}[\rho]$. Este funcional inclui: (i) as contribuições de troca e correlação eletrônicas, (ii) a diferença entre a energia cinética do sistema não-interagente, $T_0[\rho]$, e a energia cinética do sistema interagente, $T_e[\rho]$, ou seja, $\Delta T = T_e - T_0$.^{*} e (iii) a correção para auto-interação introduzida pelo potencial de Coulomb clássico (potencial de Hartree). De fato, há uma busca incessante para encontrar melhores aproximações para $E_{xc}[\rho]$. Uma analogia comum em DFT é que as aproximações para os funcionais escalarium a escada de Jacó até atingir o funcional exato ou divinal.(113) No entanto, essa busca tem se tornado cada vez mais impraticável devido à falta de um procedimento sistemático. Aproximações muito complexas para $E_{xc}[\rho]$ podem levar a resultados melhores ao passo que DFT pode perder a simplicidade intrínseca advinda da ideia original, uma característica fundamental para o sucesso de DFT.

Uma grande quantidade de novos funcionais tem sido propostos, sejam os chamados funcionais *empíricos* ou *não-empíricos*. Os funcionais *empíricos* são baseados na ideia de parametrização a partir da interpolação de resultados experimentais (por exemplo, calores de reações) e cálculos de primeiros princípios de elevada precisão. Por outro lado, os funcionais *não-empíricos* são baseados em imposições de restrições físicas exatas do problema de troca e correlação, por exemplo: (i) a regra da soma para o buraco de troca e correlação (XC) exatos, (ii) melhor descrição possível do buraco de XC exato, (iii) propriedades assintóticas do potencial de XC, entre outras.(106, 114)

No *primeiro degrau* da escada de Jacó está o método HF convencional que não descreve o efeito de correlação eletrônica dinâmica ou estática. Consequentemente, a energia de correlação eletrônica em um dado conjunto de funções de base é a diferença entre a energia exata do sistema e a energia calculada pela teoria de HF. A correlação dinâmica é uma quantidade de curto alcance relacionada com o movimento intrínseco dos elétrons. Essa quantidade não é incluída na teoria de HF porque o termo de Coulomb é incluído apenas de forma média o que leva à superestimação da repulsão de Coulomb entre os orbitais HF com spin anti-paralelos. A correlação estática surge do fato de se representar um sistema molecular por um único determinante de Slater, o que pode não representar corretamente a simetria do sistema, principalmente em sistemas que são degenerados ou quasi-degenerados. A consideração de métodos massivos pós-HF, via configuração de interações,(101) levando em conta um grande número de determinantes de Slater é simultaneamente muito preciso e extremamente dispendioso computacionalmente, ou seja, cresce com $O(N!)$, onde N é número de funções de base. No *segundo degrau* da escada de Jacó estão os funcionais da primeira geração para cálculos DFT, que são mais adequados pois incorporam os efeitos

^{*} ΔT é positivo, ou seja, os elétrons não-interagentes se movem *mais lentamente* do que elétrons reais interagentes

XC em sistemas de muitos elétrons através da aproximação da densidade local (LDA); e mais precisamente, através da aproximação do gradiente generalizado (GGA), ao mesmo tempo que crescem com $O(N^3)$, ou seja, o custo computacional é apenas moderado.

Aproximação da densidade local (LDA) O primeiro funcional de troca e correlação, introduzido por Kohn e Sham em 1965(59), é baseado na LDA para um sistema hipotético de um gás de elétrons uniforme (UEG). A razão de se usar UEG é bastante pertinente, pois é o único sistema em que a forma do funcional de troca pode ser determinado analiticamente enquanto que a correlação pode ser determinada através da interpolação de resultados de Monte Carlo quântico para baixas ou altas densidades de UEG. Pode-se escrever E_{xc} de uma forma muito simples:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} , \quad (2.47)$$

em que ϵ_{xc} é a energia de troca e correlação por partícula de um UEG com densidade $\rho(\mathbf{r})$, sendo que a multiplicação de ϵ_{xc} por $\rho(\mathbf{r})$ garante que existe um elétron naquela posição do espaço. E_{xc} é dividido nas contribuições de troca e de correlação,

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] , \quad (2.48)$$

sendo o funcional de troca o mesmo funcional de troca de Dirac para o modelo de TFD (início da Seção (2.4)), porém, para a parte de correlação, não há tal expressão explícita. Simulações numéricas de UEG através de cálculos de Monte-Carlo quântico a partir do trabalho de Ceperley e Alder em 1980(115), deram base para a determinação do termo de correlação através de sofisticados esquemas de interpolação. Os trabalhos de Vosko, Wilk e Nusair em 1980(116) e também os trabalhos de Perdew e Wang em 1992(117) são os mais conhecidos e usados em DFT para o termo de correlação na aproximação LDA. Os funcionais LDA funcionam razoavelmente bem, principalmente devido ao fato que eles subestimam substancialmente a energia de troca e superestimam a energia de correlação em valores absolutos, cancelando parcialmente os erros. Em geral LDA é conhecido por superestimar a energia das ligações químicas.

Aproximação do gradiente generalizado (GGA) A aproximação LDA apresenta uma precisão apenas moderada, o que muitas vezes é insuficiente para diversas aplicações em química. A lógica para a melhoria desse funcional seria incluir mais parâmetros físicos no problema, como a aproximação por expansão de gradientes em que informações sobre o gradiente da densidade eletrônica são usadas a fim de incluir a não-homogeneidade da verdadeira densidade eletrônica. Em outras palavras, LDA seria como o primeiro termo de uma expansão de Taylor da densidade uniforme,

estendendo a série com termos menores em função do gradiente da densidade. Consequentemente, o que se espera são melhores aproximações para o funcional de XC em relação ao LDA, porém, isso não ocorreu para a grande maioria dos casos principalmente devido à perda da regra da soma e uma péssima descrição do buraco de troca e correlação.

Este problema foi resolvido impondo que esses funcionais pós-LDA obedecessem as regras para um buraco de XC exato. Assim, as aproximações que incluem o gradiente da densidade eletrônica bem como as regras da soma são chamados de aproximação do gradiente generalizado (GGA)(118). A expressão geral para GGA é dada por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} = \int \rho \epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} . \quad (2.49)$$

Na literatura há diversos tipos de funcionais GGA, os quais são construídos levando em consideração os parâmetros para o potencial de XC. Um dos mais populares funcionais GGA foi proposto por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE)(119) em 1996, que é usado neste projeto de doutorado. Este funcional baseia-se no funcional PW91 de Perdew e Wang(120), porém a forma do funcional PBE é uma simplificação negligenciando termos energeticamente irrelevantes. Voltando à equação 2.48, com a energia de troca (E_x) e a energia de correlação (E_c), escritos da seguinte forma

$$E_x(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_x^{\text{LDA}}(\rho(\mathbf{r})) \mathbf{F}_x(\mathbf{s}_\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \quad (2.50)$$

$$E_c(\rho) = \int \rho(\mathbf{r}) [\epsilon_c^{\text{LDA}}(\mathbf{r}_\rho(\mathbf{r})) + \mathbf{H}(\mathbf{r}_\rho(\mathbf{r}), \mathbf{t}_\rho(\mathbf{r}))] d\mathbf{r} , \quad (2.51)$$

em que ϵ_x e ϵ_c são, respectivamente, as densidades da energia de troca e da energia de correlação do UEG, $r_\rho(\mathbf{r}) = (\frac{4}{3}\pi\rho(\mathbf{r}))^{-\frac{1}{3}}$ é o raio de Wigner-Seitz, $s_\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{\frac{1}{3}}} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{\frac{4}{3}}}$ é o termo do gradiente de densidade reduzida (adimensional), $t_\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{4(3\pi^{-1})^{\frac{1}{6}}} \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{\frac{7}{6}}}$ é o gradiente de correlação, F_x é o chamado fator de intensificação, e H é a contribuição gradiente para a energia de correlação. Enquanto ϵ_x possui uma expressão analítica simples dado pela equação 2.25, ϵ_c deve ser aproximado. Para LDA, o valor de F_x é 1 e $H = 0$. Para o funcional PBE temos:

$$F_x(s) = 1 + \frac{\mu s^2}{1 + \mu \nu^{-1} s^2}$$

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

com

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

sendo os valores dos parâmetros $\mu \simeq 0.21951$, $\nu \simeq 0.804$, $\theta = \pi^{-2}(1 - \ln 2)$ e $v = 3\pi^{-2}\mu$, derivados de argumentos teóricos.(119)

Tipicamente, GGA resulta em melhores energias de ligação comparados ao LDA. Além disso, o uso de funcionais GGA são essenciais para a abordagem de sistemas magnéticos ou sistemas compostos por metais de transição, por exemplo, cálculos LDA resultam uma estrutura não-magnética hexagonal para o Fe *bulk* ao invés de uma estrutura ferromagnética de corpo centrado, assim como obtido experimentalmente e através de cálculos GGA.(121) Outros exemplos da melhoria através do funcional GGA sobre cálculos LDA estão relacionados com o Cr. Cálculos LDA para o Cr *bulk* resultam em um sistema paramagnético ao invés de um sistema antiferromagnético;(122) para o dímero Cr₂, cálculos LDA resultam em uma distância de ligação muito curta (1,47 Å)(123) resultando maior hibridização e momento magnético nulo; para cálculos GGA a distância de ligação é maior (1,59 Å)(123) e a interação de troca de Coulomb domina, resultando em um sistema magnético. Essa tendência para Cr₂ se estende para outros clusters maiores como Cr₄ e Cr₆.(123) Portanto, cálculos DFT-GGA possuem um custo computacional razoavelmente baixo com precisão superior aos cálculos DFT-LDA.

2.5 Implementação de DFT no código FHI-aims

Diversas implementações DFT estão disponíveis em diferentes códigos, onde o objetivo central é resolver a equação de KS (Eq. 2.44). A resolução é auto-consistente devido à não-linearidade do problema e os orbitais de KS são usualmente expandidos em funções de base(124)

$$\phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^n C_{ki} \chi_k(\mathbf{r}) , \quad (2.52)$$

em que a energia total (Eq. 2.46) é minimizada variacionalmente através dos coeficientes de expansão C_{ki} ,

$$\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta C_{ki}} = 0 . \quad (2.53)$$

Utiliza-se as equações de Roothan-Hall(125, 126), transformando equações integro-diferenciais em equações matriciais mais simples de implementar. Essas equações podem ser obtidas inserindo a Eq. 2.52 na Eq. 2.44 e multiplicando por χ_i ,

$$\sum_i h_{ij} c_{jl} = \epsilon_l \sum_i s_{ij} c_{jl} , \quad (2.54)$$

sendo h_{ij} a matriz hamiltoniana e s_{ij} a matriz de sobreposição,

$$h_{ij} = \int d\mathbf{r} [\chi_i(\mathbf{r}) \hat{h}^{KS} \chi_j(\mathbf{r})] , \quad (2.55)$$

$$s_{ij} = \int d\mathbf{r} [\chi_i(\mathbf{r}) \chi_j(\mathbf{r})] , \quad (2.56)$$

em que o hamiltoniano $\hat{h}^{KS}$ é o operador de Kohn-Sham dado pela Eq. 2.44.

A escolha de um bom conjunto de funções de base é essencial para balancear a precisão dos cálculos e o tempo computacional gasto. Sejam ondas planas(127) ou funções localizadas (e.g., combinações lineares de funções gaussianas(128)), em geral, um maior conjunto de funções de base leva à soluções melhores com um custo computacional mais elevado devido ao aumento do tamanho das matrizes. Uma forma de amenizar este problema é considerar a forma das funções de base, por exemplo, é sabido de longa data que uma base mínima constituída de estados ligados do átomo livre é uma boa escolha inicial para o cálculo variacional de funções de onda moleculares. De fato, um conjunto menor de funções de base cuja forma é mais apropriada para o problema específico leva à soluções precisas com um menor custo relativo. Alguns exemplos mais comuns são os orbitais de Slater(129) e os orbitais numéricos centrados nos átomos (NAO).(130, 131)

Neste trabalho, foi utilizado o código *Fritz-Haber Institute ab-initio molecular simulations* (FHI-aims),(132, 133) que utiliza como funções de base um conjunto de NAO, que assumem o seguinte formato

$$\chi_k(\mathbf{r}) = \frac{u_k(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \phi) \quad (2.57)$$

sendo $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ harmônicos esféricos e $u_i(r)$ uma função radial numericamente determinada a partir da equação radial de Schrödinger, dada por

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v_k(r) + v_{cut}(r) \right] u_k(r) = \epsilon_k u_k(r) , \quad (2.58)$$

em que $v_k(r)$ é o potencial (atômico, iônico ou hidrogenóide) que modela a função radial e $v_{cut}(r)$ é o potencial de confinamento que garante um decaimento suave para zero das funções de base e suas derivadas, dado por

$$v_{cut}(r) = \begin{cases} 0 & r \leq r_{onset}, \\ s \times \exp\left(\frac{w}{r-r_{onset}}\right) \times \frac{1}{(r-r_{cut})^2} & r_{onset} < r < r_{cut}, \\ \infty & r \geq r_{cut}, \end{cases} \quad (2.59)$$

sendo que $v_{cut}(r)$ começa a crescer gradualmente depois de um determinado raio (r_{onset}) até um raio de corte (r_{cut}) a partir do qual se torna infinito; $w = (r_{cut} - r_{onset})$ é a extensão de atuação do potencial de confinamento e s é um parâmetro de crescimento global, onde $s = 200$ Ha e $w = 2.0$ Å são valores pré-definidos.(132) A estrita localização das funções de base permite ao FHI-aims complexidade computacional próxima de $O(N)$.(133) Em particular, o potencial $v_k(r)$ fornece flexibilidade e variedade de formas para as funções de base, o que torna possível obter: (i) *funções de base dependentes do elemento químico*. Mesmo considerando todos elétrons explicitamente, como é feito no FHI-aims, incluindo a

base mínima para cada átomo livre o formato dos orbitais nas proximidades de cada núcleo do sistema continua sendo bem descrito. Além disso, a base mínima diminui drasticamente o erro de superposição de funções de base.(132) (ii) *Funções de base além de uma base mínima*. Isso permite descrever apropriadamente orbitais moleculares mais difusos ou polarizados, particulamente estados de Rydberg. (iii) *Controle da convergência e do nível de precisão até meV*. Isso é possível acrescentando hierarquicamente mais funções radiais; a primeira melhoria é chamada *Tier 1* dentro da terminologia do FHI-aims(132) e pode ser utilizada para pré-relaxações rápidas ou pesquisas estruturais com custo computacional apenas moderado. Adicionando funções radiais extras (*Tier 2*, *Tier 3*) obtemos uma precisão significativamente melhor, porém com maior custo. Em geral, um número menor do que 50 funções de base por átomo é suficiente para uma precisão de *meV* por átomo (0.023 Kcal por átomo).(131, 132)

O uso de NAO requer um método numérico de integração ao contrário da integração analítica como feito para funções de base gaussianas ou orbitais de Slater. A integração numérica no FHI-aims, por exemplo, da matriz hamiltoniana ou da atualização da densidade eletrônica, é baseada em métodos de discretização via funções de base,(131) onde a integral é particionada sobre os átomos α que compõem o sistema, semelhante ao esquema de Hirshfeld,(134) usando uma quadratura sobre os pontos $\mathbf{r}_{i\alpha}$ de integração discretos,

$$\int d\mathbf{r} f(\mathbf{r}) \approx \sum_{\alpha} \sum_{r_{i\alpha}} w_{r_{i\alpha}} f(r_{i\alpha}) , \quad (2.60)$$

sendo $w_{r_{i\alpha}}$ um peso baseado na densidade eletrônica do átomo livre assim como proposto por Delley (131). Consequentemente, os integrandos são calculados sobre grades radiais 3D sobrepostas. Cada grade radial centrada sobre cada átomo α possui N_r círculos concêntricos, sendo que em cada círculo contém N_{ang} pontos de integração angular segundo a grade de Lebedev.(135) A grade radial escolhida, ou seja, as posições dos círculos concêntricos, foi proposta por Baker (136),

$$r(s) = r_{outer} \frac{\log(1 - [\frac{s}{N_r+1}]^2)}{\log(1 - [\frac{N_r}{N_r+1}]^2)} \quad (2.61)$$

sendo $r_{outer} = 0.7 \text{ \AA}$. A densidade dos círculos concêntricos é maior na região central do que na região intersticial afim de capturar mais precisamente as fortes oscilações confinadas na proximidade dos núcleos. Além disso, N_r cresce com a carga nuclear Z .(136) Consequentemente, a extensão radial de cada função de base (Eq.(2.57)) pode ser variada usando um raio de corte de 5 $\text{\AA}$ ou 6 $\text{\AA}$ para as configurações *light* ou *tight*, respectivamente, definindo o número de pontos para a integração numérica.(132) Todos os cálculos de energia total relatados neste trabalho foram feitos através de uma primeira aproximação usando funções de base *light Tier 1*. Algumas estruturas mais estáveis foram

recalculadas utilizando funções de base *Tight Tier 2*. Testes de convergência (apêndice A) mostram que a utilização de funções de base *Tight Tier 2* garante uma convergência com nível de precisão da ordem de *meV* e um razoável tratamento spin-polarizado. Ou seja, critérios de convergência mais rigorosos não mudam a ordem energética dos isômeros mais estáveis mas, como esperado, garantem valores inteiros para a multiplicidade de spins para pequenos TM clusters.

2.6 Características da superfície de energia potencial

A determinação de estruturas mais estáveis de clusters e NPs metálicas é um problema desafiador de longa data.(6) Essa tarefa consiste em encontrar o mínimo global (MG) da superfície de energia potencial (SEP) definida dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Pontos estacionários que compreendem o MG, os mínimos locais, os máximos e os pontos de sela definem a topologia da SEP, correlacionando propriedades estruturais, dinâmicas e termodinâmicas.(137) Por exemplo, mínimos locais definem estruturas estáveis;(137) os caminhos entre os mínimos, ou seja, a conectividade da SEP incluindo as barreiras de energia, relacionam a dinâmica das transições ou reações químicas através da teoria do estado de transição;(138) e as propriedades termodinâmicas podem ser conectadas, por exemplo no *ensemble canônico* através da energia livre de Helmholtz, a qual é determinada pela função de partição dependente explicitamente das posições, mais precisamente a integral configuracional, que é uma função da SEP.(139) Particularmente, a exploração efetiva da SEP para análise das propriedades estruturais é feita em termos da determinação dos mínimos locais. Devido à alta dimensionalidade da SEP, uma eficiente amostragem configuracional é necessária, o que envolve o *problema de otimização global* e a otimização local da geometria,(137) ou seja, o mínimo local mais próximo de uma dada configuração inicial.

A primeira e a segunda derivadas da energia com relação aos parâmetros geométricos podem ser usadas para construir uma aproximação quadrática local para a SEP:(140)

$$E(\mathbf{x}) = E(\mathbf{x}_0) + \mathbf{g}_0^T \Delta \mathbf{x} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{x}^T \mathbf{H}_0 \Delta \mathbf{x} , \quad (2.62)$$

em que $\mathbf{g}_0$ é o vetor gradiente ($dE/d\mathbf{x}$) em $\mathbf{x}_0$, $\mathbf{H}_0$ é a matriz de Hessian ($d^2E/d\mathbf{x}^2$) em $\mathbf{x}_0$, e $\Delta \mathbf{x} = \mathbf{x} - \mathbf{x}_0$. Em particular, o gradiente da energia (negativo do vetor das forças sobre os átomos no cluster) e a matriz de Hessian podem ser usados para caracterizar os mínimos e os estados de transição. Por exemplo, para uma configuração ser caracterizada como mínimo, o gradiente deve ser zero e todos os autovalores da matriz de Hessian devem ser positivos, resultando que as frequências vibracionais do cluster, proporcionais à raiz quadrada dos autovalores de Hessian, sejam números reais.

2.6.1 Problema de otimização local

Alguns esquemas de otimização local, por exemplo, o método simplex(141), não necessitam do cálculo das derivadas da energia, porém são métodos menos eficientes, principalmente quando o número de graus de liberdade aumenta.(141) Outros esquemas mais eficientes se baseiam no gradiente da energia, por exemplo, o método de descida mais íngreme (*steepest descent* - SD)(142) ou métodos do gradiente conjugado (*conjugate gradient* - CG).(143, 144) O método SD repetidamente avança na direção oposta à direção dada pelo gradiente local da SEP

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n - k_n \nabla f(\mathbf{x}_n) . \quad (2.63)$$

O tamanho do passo avançado é ajustado em cada iteração usando um procedimento de minimização de energia na direção do passo

$$k_n = \arg \min_k (f(\mathbf{x}_n - k \nabla f(\mathbf{x}_n))) , \quad (2.64)$$

o que garante a convergência para o mínimo local mais próximo. Um problema intrínseco do método SD é o caminho tipo zig-zag resultante sobre a SEP, o que causa demora para convergência quando a configuração está muito próxima do mínimo. Este problema não ocorre para o método CG que possui uma performance melhor. Este esquema se utiliza da história do gradiente para decidir a melhor direção do próximo passo:

$$\mathbf{x}_{n+1} = \mathbf{x}_n - k_n \mathbf{h}_n , \quad (2.65)$$

sendo

$$\mathbf{h}_n = \nabla f(\mathbf{x}_n) + \gamma_n \mathbf{h}_{n-1} , \quad (2.66)$$

em que γ_n pode ser dado por diferentes métodos, tais como Fletcher-Reeves(143)

$$\gamma_n = \frac{|\nabla f(\mathbf{x}_n)|^2}{|\nabla f(\mathbf{x}_{n-1})|^2} , \quad (2.67)$$

ou Polak-Ribiere(144):

$$\gamma_n = \frac{(\nabla f(\mathbf{x}_n) - \nabla f(\mathbf{x}_{n-1}))^T \nabla f(\mathbf{x}_n)}{|\nabla f(\mathbf{x}_{n-1})|^2} . \quad (2.68)$$

Outros esquemas de otimização local requerem a segunda derivada da energia, a matriz de Hessian, o que melhora ainda mais a eficiência da convergência ao passo que aumenta o custo e a memória computacionais. Alguns expoentes desses esquemas são os métodos de Newton-Raphson ou métodos quasi-Newton.(137) Baseado na aproximação quadrática

local, Equação 2.62, a diferenciação com respeito às coordenadas é nula quando se atinge um ponto estacionário. Portanto, o deslocamento para o mínimo da função quadrática é dado por

$$\Delta \mathbf{x} = -\mathbf{H}_0^{-1} \mathbf{g}_0 , \quad (2.69)$$

que é conhecido como passo de Newton-Raphson.(137) Para os métodos de Newton-Raphson a matriz de Hessian é calculada analiticamente em cada ponto. Por outro lado, a matriz de Hessian é aproximada nos métodos quasi-Newton e atualizada a cada passo da otimização, diminuindo o custo computacional. Existem diferentes maneiras de se atualizar a matriz de Hessian, por exemplo, atualizações propostas por Murtagh-Sargent,(145) Davidon-Fletcher-Powell(146) e Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS).(147) Particularmente, a proposta de BFGS é largamente utilizada em cálculos de estrutura eletrônica principalmente porque garante que a matriz de Hessian seja positiva definida. A atualização BFGS é dada por:

$$\Delta \mathbf{H}^{BFGS} = \frac{\Delta \mathbf{g} \Delta \mathbf{g}^T}{\Delta \mathbf{g}^T \Delta \mathbf{x}} - \frac{\mathbf{H}^{old} \Delta \mathbf{x} \Delta \mathbf{x}^T \mathbf{H}^{old}}{\Delta \mathbf{x}^T \mathbf{H}^{old} \Delta \mathbf{x}} , \quad (2.70)$$

sendo $\Delta \mathbf{g} = \mathbf{g}(\mathbf{x}^{new}) - \mathbf{g}(\mathbf{x}^{old})$ e $\Delta \mathbf{x} = (\mathbf{x}^{new} - \mathbf{x}^{old})$. Métodos quasi-Newton requerem uma estimativa inicial para a matriz de Hessian; a matriz identidade pode ser suficiente em alguns casos, mas uma melhor estimativa pode ser dada por cálculos semi-empíricos.(148) É importante salientar que a aproximação quadrática para a SEP é satisfatória somente para uma pequena região local, usualmente definida por um raio de confiança, τ . Consequentemente, o controle do tamanho do passo de Newton-Raphson deve ser considerado, o que pode ser feito através do método do raio confiável (*trust radius method* - TRM).(140)

2.6.2 Problema de otimização global

Como discutido e derivado por Stillinger,(149) o número de mínimos locais na SEP aumenta exponencialmente com o número de átomos no cluster, ao passo que a amostragem de todos os mínimos se torna impraticável e a complexidade do problema aumenta drasticamente para clusters maiores, fato que foi evidenciado através do estudo computacional de clusters de Lennard-Jones.(150) Suponha que um sistema com N átomos seja dividido em M subsistemas equivalentes, cada qual com N/M átomos. O número de configurações localmente estáveis, n_s , pode ser dado por(149)

$$n_s(N) = n_s^M(N/M) , \quad (2.71)$$

considerando que os subsistemas sejam suficientemente grandes e possuam configurações estáveis independentes. A solução para a equação 2.71 é

$$n_s(N) = e^{\alpha N} , \quad (2.72)$$

sendo α uma constante. De fato, a determinação do MG da SEP é considerado um problema *NP-difícil* (151) na terminologia de complexidade computacional; é suposto que não haja um algoritmo capaz de achar o MG num tempo hábil que varie polinomialmente com o número de átomos. Além disso, tentativas de reduzir a força do crescimento exponencial diminuindo α se mostraram incapazes devido ao *no free lunch theorem* provado por Wolpert and Macready. Esse teorema força a uniformidade de performance entre todos os algoritmos independentemente da SEP, justificando a impossibilidade de se achar um algoritmo extremamente eficiente para todas as situações ou sistemas.(152)

Para clusters bimetalicos, o problema de identificar o MG putativo é ainda mais complicado, pois, além da isomeria estrutural intrínseca para cada tamanho, deve ser considerado a isomeria composicional e permutacional. Isto é, para uma mesma estrutura, a isomeria composicional se refere às diferentes possibilidades estequiométricas, enquanto que, para uma mesma estrutura e mesma composição, a isomeria permutacional se refere às diferentes possibilidades de átomos dissimilares se arranjamem no cluster. Essas diferentes possibilidades permutacionais são chamadas *homotops*.(3) Em geral, o número total de *homotops* $N(n,m)$ associados à uma dada geometria de um cluster bimetalico que contém n átomos de um tipo e m átomos de outro é dado por(3):

$$N(n,m) = \frac{(n+m)!}{n!m!} . \quad (2.73)$$

Por exemplo, para $n = 7$ e $m = 6$, $N(n,m) = 1716$. Assim como enfatizado por Jellinek,(3) o número de *homotops* inequivalentes pode ser drasticamente reduzido considerando a simetria do problema, por exemplo, um cluster com 13 átomos que possui simetria icosaédrica, para $n = 7$ e $m = 6$, $N(n,m) = 30$. Porém, a priori, o grupo de simetria de um determinado cluster bimetalico é desconhecido e esta redução na complexidade do problema não é perceptível.

O conceito de caminho de descida mais íngreme (*steepest descent path* – SDP) direcionado pelo gradiente da energia, leva ao mínimo local quando o gradiente se anula, assim como descrito na Subseção 2.6.1 para o método de otimização local SD. Um conjunto de pontos na SEP definido como *basin* de atração possui o mesmo SDP e, portanto, qualquer otimização leva para o mesmo mínimo local. Sequências monotônicas de *basins* de atração decrescentes em energia (funil) levam à um mínimo relativamente mais estável,(153, 154) ocasionalmente definindo o MG. A determinação do MG não é favorável quando a topologia da PES possui regiões de múltiplos "funis" separados por grandes barreiras de energia. Neste cenário, possíveis configurações mais estáveis competem entre si e a otimização global se torna mais difícil. A ideia de funil ou múltiplos funis determinando a topologia global da SEP denota uma tendência energética em direção ao mínimo global e é válida para diversos sistemas onde o crescimento exponencial dos mínimos locais cresce com os graus de liberdade. Isso sugere que a relaxação para o mínimo global não é aleatória,

ou seja, conformações metaestáveis não estão dispostas de maneira aleatória no espaço configuracional,(153, 154) antes possuem diferentes pesos estatísticos no *ensemble* termodinâmico. Em geral, isso explica porque clusters atingem o mínimo global dentro do tempo do experimento, assim como uma proteína se enovela ao estado nativo em microsegundos, resolvendo o paradoxo de Levinthal.(155)

Diversos algoritmos de otimização global têm sido implementados com o intuito de determinar o mínimo global de clusters e nanopartículas (NPs). Diferentemente de métodos de otimização locais, os operadores que manipulam as posições atômicas devem ser mais robustos a fim de alterar significativamente a configuração, por exemplo, um operador que disponha aleatoriamente as posições atômicas. Em alguns desses métodos, como o método estocástico de *Basin-Hopping* Monte Carlo (BHMB) (55) ou BHMC *revisado* (RBHMC),(156) o algoritmo de Metrópolis (157) é usado como método de aceitação/rejeição partindo de uma única configuração. Porém, em métodos baseados no Algoritmo genético (54), parte-se de uma população de clusters gerados aleatoriamente, em que o princípio Darwinista (ou melhor, Lamarckista) é usado para procurar os mínimos locais e o MG. Uma discussão mais detalhada sobre diferentes implementações para algoritmos de otimização global pode ser encontrada em excelentes revisões.(4, 54, 55, 139, 155, 158–162)

2.7 Amostragem randômica do espaço configuracional: Geração das estruturas

No presente projeto de doutorado, o método de amostragem para o problema configuracional foi baseado em métodos simples de busca estrutural randômica, estratégia baseada em desenhos estruturais guiados por critérios físicos e químicos do problema, a fim de se obter um conjunto confiável de configurações atômicas iniciais. Os passos da abordagem para a exploração global utilizada neste trabalho serão detalhados abaixo e podem ser justificados pelos seguintes argumentos(163): (i) Cada sistema possui características particulares, ou seja, os critérios químicos sobre os sistemas em estudo são de grande importância, por exemplo, a distância e a coordenação aproximada das ligações químicas. Além disso, configurações impróprias são desprezadas, e.g., regiões da SEP em que os átomos estão em situações fisicamente impossíveis não possuem mínimos locais, por exemplo, átomos extremamente próximos aumentam a repulsão de curto alcance. (ii) As *basins* de atração estão normalmente dispostas de tal modo que, movendo-se de uma *basin* para outra há uma maior probabilidade de que a nova *basin* possua energia menor caso a barreira entre elas seja pequena. Essa suposição está relacionada com o princípio de Bell-Evans-Polanyi, que estabelece que reações altamente exotérmicas possuem baixas energias de ativação.(164) (iii) Outra implicação do princípio de Bell-Evans-Polanyi é que *basins* de atração de baixa energia estão próximas à outras *basins* de atração de baixa

energia(164) (iv) Estudos têm mostrado que *basins* de atração de baixa energia tendem a possuir maiores hiper-áreas do que *basins* de atração com energias mais altas.(161) (v) Configurações de mínimos locais de energia muito alta e isômeros de mais baixa energia apresentam estruturas altamente simétricas. Essa característica tem sido suportada por cálculos(165, 166) e correlaciona com o princípio da parcimônia de Linus Pauling,(167) que estabelece que o número de constituintes essencialmente diferentes em um cristal tende a ser pequeno.

Uma vantagem importante da presente abordagem é que um conjunto hierárquico de estruturas (mínimos locais) é obtido, de onde é possível obter a estrutura de mais baixa energia, enquanto algoritmos de otimização global mais rebuscados(4, 54, 158, 159) foram concebidos para obter somente o mínimo global putativo e não os demais isômeros de mais alta energia. Na área de clusters, efeitos entrópicos e dinâmicos precisam ser considerados e portanto, não apenas a estrutura de mais baixa energia possui relevância prática mas também isômeros de mais alta energia.(4) Devido às pequenas diferenças energéticas entre esses isômeros, a determinação teórica da possível estrutura mais estável se torna difícil, por exemplo, atuais funcionais para a troca e correlação em DFT podem não ser suficientemente precisos para decidir qual isômero é o mais estável.(168) Portanto, a comparação dos resultados teóricos com experimentais é imprescindível, quando possível. Por outro lado, a síntese dos clusters pode produzir múltiplos isômeros devido à falta de controle total de todos os parâmetros experimentais envolvidos.(168) Por exemplo, por causa de efeitos cinéticos o experimento pode favorecer estruturas metaestáveis.(168) Com isso, a determinação dos isômeros de mais alta energia são imprescindíveis para a comparação com resultados experimentais,(4) o que demonstra uma vantagem do método escolhido sobre outros algoritmos de otimização global disponíveis.

2.7.1 Geração das estruturas para clusters unários

A estratégia para a geração das estruturas para os clusters unários baseia-se nos seguintes passos:

1. Um conjunto inicial de diferentes configurações fisicamente possíveis foi gerado para clusters unários de Pt_n e Cu_n ($n = 2 - 15$ átomos) no estado neutro utilizando os resultados da literatura,(21, 169) resultando um diversificado conjunto de estruturas, isto é, bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D); estruturas altamente simétricas ou amorfas. Esse passo engloba os argumentos (i) e (v) da Seção 2.7.
2. Este conjunto de estruturas foi incrementado com configurações obtidas a partir do algoritmo RBHMC(156) usando potenciais empíricos tipo Sutton-Chen,(170) além de novas estruturas projetadas utilizando o software Avogadro.(171)
3. Todas as configurações foram otimizadas usando a teoria do funcional da densi-

dade (DFT) spin-polarizada dentro da aproximação do gradiente generalizado(120) proposto por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE).(119) Para resolver as equações de Kohn-Sham (KS), utilizamos o código FHI-aims(132, 133) em que todos os elétrons são descritos escalar relativisticamente dentro da aproximação de ordem zero, *atomic ZORA*.(172) Além disso, testes foram realizados utilizando a abordagem *scalar ZORA*, no entanto, os resultados diferem apenas ligeiramente. Os orbitais de KS são expandidos em orbitais numéricos centrados nos átomos,(130, 173) que foram hierarquicamente construídos a partir da base mínima até o nível de meV para a convergência da energia total.(132)

Buscando minimizar o custo computacional, os cálculos foram realizados em duas etapas: (i) Relaxação das configurações atômicas usando um menor conjunto de funções de base, ou seja, *light-Tier1* (de acordo com a terminologia do código FHI-aims) que é a primeira melhoria a partir da base mínima, adicionando mais funções radiais com um raio de corte de $5,0 \text{ \AA}$. O parâmetro de suavização de $0,10 \text{ \AA}$ foi usado, enquanto a convergência da energia total foi de 10^{-4} eV ; e a configuração de equilíbrio foi encontrada quando as forças atômicas são menores do que $0,10 \text{ eV/\AA}$. (ii) As otimizações finais foram realizadas utilizando uma base maior, ou seja, *tight-Tier2*, agora usando um raio de corte de $6,0 \text{ \AA}$, um parâmetro de suavização de $0,001 \text{ eV}$, uma convergência para energia total de 10^{-5} eV ; e a configuração de equilíbrio é alcançada uma vez que as forças atômicas são menores do que $0,010 \text{ eV/\AA}$ em todos os átomos. Para otimização local das estruturas foi usado o algoritmo de otimização local BFGS conjuntamente com o método TRM(132) como implementado no código FHI-aims.

4. Uma permutação entre as estruturas DFT-PBE de mais baixa energia obtidas para um determinado elemento (conjunto supracitado) foi realizado. Por exemplo, a configuração de menor energia identificada para um cluster Pt_{10}^0 foi usada como estrutura inicial para Cu_{10}^0 , e vice-versa. Este procedimento está relacionado com os argumentos (ii), (iii) e (iv) da Seção 2.7.
5. A fim de obter um conjunto menor e representativo de estruturas, uma análise de similaridade foi realizada para eliminar estruturas equivalentes. Neste projeto, usamos uma abordagem baseada na métrica Euclidiana modificada para identificar similaridade estrutural entre duas configurações A e B , que é dada por:

$$\Delta S_{A,B} = \frac{\sum_{i=1}^N (\mathbf{d}_i^A - \mathbf{d}_i^B) \cdot (\mathbf{d}_i^A - \mathbf{d}_i^B)}{\sum_{i=1}^N (\mathbf{d}_i^A \cdot \mathbf{d}_i^A + \mathbf{d}_i^B \cdot \mathbf{d}_i^B)}, \quad (2.74)$$

em que N indica o número de átomos, $\mathbf{d}_i^A$ é um vetor N -dimensional que contém as distâncias de todos os átomos até o centro de gravidade do cluster A . Em geral,

consideramos as configurações A e B similares quando $\Delta S_{A,B} < 400 \cdot 10^{-6}$, o que foi confirmado simultaneamente visualizando as estruturas no programa de visualização VESTA. É importante salientar que é possível obter estruturas diferentes porém degeneradas em energia (isto é, diferença de energia menor do que 1 meV).

6. Um conjunto de configurações de mínimos locais no estado neutro foi obtido (por exemplo, $4n$, sendo n = número de átomos no cluster; cerca de 56 configurações para $m = 14$) para os clusters de Pt e Cu. A partir da energia relativa (ver um exemplo para clusters de 13 átomos na figura 2.1 e para todos os tamanhos na figura C.1) é possível obter a estrutura de mais baixa energia para cada tamanho.
7. Esse conjunto apreciável de estruturas obtido para Pt e Cu foi usado como configurações iniciais para os demais elementos de TM e pós-TM, totalizando mais do que 10.000 cálculos DFT-PBE. Portanto, um conjunto hierárquico de estruturas foi obtido para cada tamanho ($n = 2 - 15$ átomos) e elemento TM (30 elementos), sendo possível determinar o mínimo global putativo para cada sistema.
8. Somente para Pt e Cu clusters, a totalidade do conjunto de configurações foi reotimizada para os estados catiônicos e aniônicos e, portanto, sendo possível obter a estrutura de mais baixa energia para cada tamanho ($n = 2 - 14$ átomos) e estado de carga.

Figura 2.1 – Energia relativa à configuração de menor energia (0.00 eV) em função do número de diferentes configurações para TM_{13} (TM = Pt, Cu, Pt-Cu) clusters neutros.

Fonte: Elaborada pelo autor

2.7.2 Geração das estruturas para clusters bimetálicos

Para os clusters bimetálicos, a estratégia é similar àquela para clusters unários e baseia-se na observação de que a estrutura atômica de um sistema binário é, na maioria dos casos, derivada a partir dos correspondentes clusters unários. Isto é proveniente de ideias anteriores válidas para clusters bimetálicos constituídos de Ni (grupo da Pt) e Ag (grupo do Cu), em que o espectro de absorção UV-visível desses pequenos clusters bimetálicos são semelhantes aos respectivos clusters unários de Ag ou Ni.(174, 175) Portanto, as estruturas desses clusters binários são semelhantes aos homólogos unários. Para os clusters PtCu bimetálicos considerados neste trabalho, essa aproximação foi parcialmente utilizada, onde as seguintes etapas foram realizadas:

1. Partiu-se do conjunto de estruturas obtido para os clusters unários de Pt_n e Cu_n ($n = 2 - 14$ átomos), descrito na Seção 2.7.1.
2. As configurações que compreendem os isômeros de mais baixa energia e seus respectivos primeiros isômeros de mais alta energia obtidos para Pt_m e Cu_m clusters (figura D.1 no apêndice D) foram utilizadas como sementes para gerar um conjunto de cerca de $7m$ configurações binárias para cada composição (por exemplo, 70 configurações para Pt_6Cu_4), substituindo átomos da estrutura unária correspondente por átomos de Cu ou de Pt. Assim, relaxações a partir de diferentes estruturas permitem mapear uma porção maior do espaço de configurações, o que não seria possível se tivéssemos considerado apenas geometrias de cluster unários de mais baixa energia.
3. Configurações iniciais com grande semelhança estrutural, definidas a partir da análise de similaridade (como descrito acima na Seção 2.7.1), foram removidas do conjunto e substituídas por novas configurações geradas usando nossa implementação de RBHMC com potencial empírico Sutton-Chen.(156)
4. Um conjunto inicial de modelos atômicos foi obtido para a Pt_nCu_{m-n} clusters, $m = 2, 3, \dots, 14$ e $n = 0, 1, \dots, m$, em que m indica o número total de átomos no cluster bimetálico, ou seja, diferentes composições foram estudadas para o mesmo número de átomos, tais como Pt_4Cu_9 e Pt_8Cu_5 , resolvendo a isomeria composicional. Além disso, consideramos a isomeria permutacional, levando em conta todos os *homotops* possíveis para uma dada geometria e composição. Em torno de 7.000 estruturas foram consideradas como configurações iniciais para a amostragem desses clusters bimetálicos.
5. Todas essas configurações iniciais foram otimizadas através de cálculos DFT-GGA-PBE usando os mesmos critérios dos cálculos para os clusters unários descritos na Seção 2.7.1 e o algoritmo modificado BFGS-TRM para otimização local da geometria, assim como implementado no código FHI-aims.(147)

6. Um conjunto hierárquico de configurações de mínimos locais no estado neutro foi obtido para os clusters bimetálicos de $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$, $m = 2, 3, \dots, 14$ e $n = 0, 1, \dots, m$, onde m indica o número total de átomos no cluster bimetálico. Através da energia total relativa (ver, por exemplo, a figura 2.1) é possível obter a estrutura de mais baixa energia para cada tamanho e composição.

2.7.3 Geração das configurações para adsorção molecular sobre clusters

Em contraste com superfícies de metais de transição com baixo índice de Miller, onde o número de sítios de adsorção de alta simetria é muito pequeno e claramente definidos, a saber, sítios com coordenação unitária (1-fold), dupla (2-fold), tripla (3-fold) e quádrupla (4-fold), (176, 177) o número de sítios de adsorção sobre clusters é muito maior, devido, principalmente, à maioria dos átomos expostos na região de vácuo serem não-equivalentes por causa da baixa simetria. Consequentemente, é um desafio a realização de um estudo sistemático da adsorção molecular sobre clusters, pois é necessário a consideração de todos os sítios de adsorção possíveis, ou seja, todos os sítios 1-fold, 2-fold, 3-fold e 4-fold disponíveis para adsorção. Neste projeto consideramos o estudo da adsorção molecular de CO, NO e OH sobre clusters Cu_{13} , Pt_{13} e Pt_7Cu_6 (capítulo 6). Em particular, esses TM clusters são as estruturas de menor energia determinadas anteriormente (Seção 2.7.1 e Seção 2.7.2). Sobre cada TM cluster, aproximadamente 20 sítios de adsorção não-equivalentes foram considerados. A partir da otimização geométrica realizada para cada configuração através de cálculos DFT-PBE e otimização local BFGS-TRM (usando os mesmos critérios dos cálculos para os clusters unários descritos na Seção 2.7.1, com exceção de que um conjunto de funções de base *tight-tier3* foi utilizado para os átomos de C, O, N, e H.) obteve-se um conjunto hierárquico de estruturas (configurações de mínimos locais) e um modelo representativo de menor energia para cada sistema.

2.8 Análises

Uma vez determinadas as estruturas para cada sistema, é preciso analisar as propriedades. Nesta seção, exporemos sucintamente a descrição de algumas das principais análises realizadas para entender os resultados, ou seja, análise das propriedades estruturais, eletrônicas, energéticas e de reatividade de clusters de metais de transição. Essas análises suportam as conclusões e discussões dos resultados.

2.8.1 Análise das propriedades estruturais

A análise das propriedades estruturais de clusters unários ou bimetálicos, neutros ou carregados, foi realizada através da análise do número de coordenação efetiva (ECN) e

comprimento de ligação médio (d_{av}) a partir do conceito de coordenação efetiva.(178) A presente abordagem baseia-se em diferentes pesos para diferentes comprimentos de ligação entre um átomo i e um átomos j circundantes, d_{ij} , ou seja, considera-se que grandes (curtos) comprimentos de ligações contribuem para pesos menores (maiores) para a coordenação. O comprimentos de ligação ponderados, d_{av} , devem ser calculados para cada átomo i

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]} . \quad (2.75)$$

O valor de d_{av}^i deve ser obtido auto-consistentemente, sendo que a menor distância de ligação entre o átomo i e o átomo circundante j é usada como valor inicial para d_{av}^i . Após algumas iterações, o valor final de d_{av}^i é usado para calcular o número de coordenação efetivo (ECN) para cada átomo i

$$\text{ECN}_i = \sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right] . \quad (2.76)$$

Os valores médios para o ECN e d_{av} são dados somando-se todos os valores de ECN_i e d_{av}^i como segue:

$$\text{ECN} = \frac{1}{N} \sum_i \text{ECN}_i , \quad (2.77)$$

e

$$d_{av} = \frac{1}{N} \sum_i d_{av}^i , \quad (2.78)$$

em que N é o número de átomos no cluster.

Para clusters bimetálicos, embora ECN e d_{av} possam ser muito úteis, eles não podem fornecer informações sobre o número de ligações homo- e hetero-atômicas. Para obter essa informação, foi calculado o parâmetro de ordem química, σ , (179) que é definido como:

$$\sigma = \frac{N_{A-A} + N_{B-B} - N_{A-B}}{N_{A-A} + N_{B-B} + N_{A-B}} , \quad (2.79)$$

sendo que N_{A-A} , N_{B-B} e N_{A-B} são os números de ligação A-A, B-B e A-B, respectivamente. A partir de uma simples análise, pode ser visto que σ é positivo para sistemas segregados; o limite $\sigma = 1$, indica a formação de ligações homo-atômicas A-A e B-B, e por conseguinte, não há formação de binários. σ é negativo para a mistura das espécies, enquanto que um valor mínimo de $\sigma = -1$ é obtido para configurações sem ligações A-A e B-B. Assim, $\sigma = -1$ depende fortemente da composição de A e B.

2.8.2 Análise das propriedades eletrônicas

Para as propriedades eletrônicas, foram calculadas a eletroafinidade, DE, ($DE = E_{tot}^{TM_n^0} - E_{tot}^{TM_n^-}$) e o potencial de ionização, IP, ($IP = E_{tot}^{TM_n^+} - E_{tot}^{TM_n^0}$). Para os cálculos sem relaxação dos clusters TM_n^+ e TM_n^- , ou seja, usando a mesma configuração de mais baixa energia, TM_n^0 , para todos os estados de carga, DE e IP são chamados de DE vertical (vDE) e IP vertical (vIP). Para o caso em que os efeitos de relaxação são levados em conta, as quantidades são chamadas DE adiabático (aDE) e IP adiabático (aIP). A mesma análise pode ser estendida para o caso de clusters bimetalícos. Essas quantidades são calculadas utilizando as seguintes equações,

$$DE = E_{tot}(A_nB_{m-n})^0 - E_{tot}(A_nB_{m-n})^- , \quad (2.80)$$

$$IP = E_{tot}(A_nB_{m-n})^+ - E_{tot}(A_nB_{m-n})^0 , \quad (2.81)$$

onde $E_{tot}(A_nB_{m-n})^0$, $E_{tot}(A_nB_{m-n})^+$ e $E_{tot}(A_nB_{m-n})^-$ são as energias totais dos clusters neutro, catiônico, e aniônico, respectivamente.

A hibridização ou mistura entre os estados deslocalizados s e os estados localizados d leva à ligação metalo-covalente, que afeta a energia de ligação, em particular, para sistemas pesados.(56) A hibridização $s-d$ pode ser acessada pelo índice de hibridização, tal como definido por Häkkinen,(56) em que a hibridização $s-d$ para um dado cluster com N átomos é dada por:

$$H_{s-d} = \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^{occ} w_{i,s}^{(I)} w_{i,d}^{(I)} , \quad (2.82)$$

sendo $w_{i,s}^{(I)}$ ($w_{i,d}^{(I)}$) a projeção de i -ésimo orbital de KS sobre os harmônicos esféricos $s(d)$ centrados no átomo I , integrado sobre uma esfera de raio específico. Esta análise fornece apenas uma caracterização qualitativa das contribuições desses orbitais à ligação química.

2.8.3 Análise das propriedades energéticas

Para análise das propriedades energéticas dos clusters unários, calculamos a energia de ligação por átomo (E_b) que correlaciona a energia total com a energia dos átomos livres através das seguintes equações para os estados catiônico, neutro e aniônico:

$$E_b^{TM_n^+} = (E_{tot}^{TM_n^+} - (n-1)E_{tot}^{TM_1^0} - E_{tot}^{TM_1^+})/n , \quad (2.83)$$

$$E_b^{TM_n^0} = (E_{tot}^{TM_n^0} - nE_{tot}^{TM_1^0})/n , \quad (2.84)$$

$$E_b^{TM_n^-} = (E_{tot}^{TM_n^-} - (n-1)E_{tot}^{TM_1^0} - E_{tot}^{TM_1^-})/n , \quad (2.85)$$

em que $E_{tot}^{TM_n^{+/0/-}}$ e $E_{tot}^{TM_1^{+/0/-}}$ são as energias totais dos clusters TM_n e dos átomos livres, respectivamente, nos estados catiônico, neutros e aniônico. A função de estabilidade (ΔE^2) que relaciona a energia total de um determinado cluster (TM_n) com seus respectivos vizinhos (TM_{n-1} e TM_{n+1}), medindo a estabilidade relativa e possíveis clusters mágicos de alta estabilidade, é calculada da seguinte forma:

$$\Delta E_n^2 = E_{tot}^{TM_{n-1}} + E_{tot}^{TM_{n+1}} - 2E_{tot}^{TM_n} , \quad (2.86)$$

sendo $E_{tot}^{TM_x}$ as energias totais dos respectivos TM clusters com x átomos. A equação para ΔE^2 pode ser aplicada para os três estados de carga.

A medida da estabilidade relativa dos sistemas binários com respeito aos compostos precursores unários é um dos principais parâmetros energéticos, e pode ser avaliada utilizando a energia de excesso, E_{exc} , (19, 82)

$$E_{exc} = \frac{1}{m} \left(E_{tot}^{A_n B_{m-n}} - \frac{n}{m} E_{tot}^{A_m} - \frac{m-n}{m} E_{tot}^{B_m} \right) , \quad (2.87)$$

sendo m o número total de átomos nos clusters binários e unários; n e $m - n$ os números totais de átomos A e B no cluster binário, respectivamente. E_{tot} é a energia total do respectivo sistema. Para $n = 0$ e $n = m$, $E_{exc} = 0.0$ eV, por definição. Enquanto um valor negativo indica uma mistura energeticamente favorável de A e B, um valor positivo indica o oposto, isto é, é improvável a formação de um cluster binário em comparação com a energia dos correspondentes clusters unários.

2.8.4 Análise das propriedades de reatividade

Para melhor compreensão das interações molécula-cluster (MO- TM_n), calculamos a energia de adsorção, E_{ad} , que mede a magnitude da energia de ligação da espécie molecular com o cluster. E_{ad} é dada por

$$E_{ad} = E_{tot}^{(MO/TM_n)^{+/0/-}} - E_{tot}^{(TM_n)^{+/0/-}} - E_{tot}^{MO} , \quad (2.88)$$

em que $E_{tot}^{(MO/TM_n)^{+/0/-}}$ e $E_{tot}^{(TM_n)^{+/0/-}}$ são as energias totais dos sistemas MO/ TM_n e TM_n nos estados de carga catiônico, neutro e aniônico, respectivamente, enquanto E_{tot}^{MO} é a energia total da espécie molecular no estado de carga neutro.

Capítulo 3

Clusters de Metais de Transição

3.1 Introdução

Modelos estruturais obtidos a partir de abordagens teóricas confiáveis podem ser utilizados para orientar a interpretação dos resultados experimentais. No entanto, para TM clusters esta é uma tarefa extremamente exigente. De fato, a consideração de TM clusters maiores por cálculos *ab initio* geralmente é realizada considerando apenas configurações de alta simetria (e.g., ICO) ou usando potenciais empíricos, com descrição apenas simplificada das interações interatômicas. Consequentemente, uma adequada exploração da natureza complexa da superfície de energia potencial destes sistemas não é realizada. Assim, a exploração global de TM clusters sem restrições de simetria (ao invés de assumir estruturas pré-definidas), é de extrema importância para estes sistemas; clusters não apresentam simetria translacional e podem sofrer relaxações estruturais em fase gasosa, ao passo que as restrições simétricas não podem incluir distorções de Jahn-Teller. Para TM clusters, o comportamento localizado dos orbitais d semipreenchidos domina e está refletido em suas propriedades, por exemplo, TM clusters não possuem efeitos de camadas descritos pelo modelo de Jellium, (6) e é aceito que TM clusters apresentam estruturas compactas a fim de incorporar interações $d - d$. (6) Por exemplo, a estrutura icosaédrica* é comumente encontrada para TM clusters, principalmente devido à maximização no número de ligações. No entanto, a riqueza nas propriedades estruturais dos TM clusters leva a dúvidas na aceitação desta declaração. Exemplos contrários à esta compactação inerente para TM clusters foram observados anteriormente para clusters $4d$ com 13 de átomos; (169, 180) obtenção de uma estrutura biplanar estabilizada por alta hibridização $s - d$; ou ainda clusters de Au apresentam estruturas planares para clusters pequenos ($n < 13$), relacionados com efeitos relativísticos diretos. De fato, as distâncias interatômicas típicas em TM clusters são contraídas em comparação com os valores macroscópicos, e, por conseguinte, espera-se que os efeitos de hibridização sejam mais relevantes neste regime de

* Estrutura com quintuplos eixos de simetria, que é possível apenas em sistemas finitos devido à ausência de periodicidade de translação

tamanho podendo contribuir para a estabilização de estruturas tensionadas, tais como ICO ou políedros de Kasper.(181)

A abordagem teórica e experimental de TM clusters tem sido realizada na literatura para todos os elementos TM e pós-TM, ou seja, Sc,(182) Ti,(183, 184) V,(185–188) Cr,(123, 189) Mn,(102, 190–192) Fe,(103, 193, 194) Co,(195–198) Ni,(199–202) Cu,(203–206) Zn,(207–209) Y,(210) Zr,(211–213) Nb,(185, 214–217) Mo,(218) Tc,(169) Ru,(169, 219, 220) Rh,(169, 180, 221–225) Pd,(226–229) Ag,(230, 231) Cd,(232) Lu,(233, 234) Hf,(235, 236) Ta,(237–239) W,(240–242) Re,(169) Os,(243) Ir,(244, 245) Pt,(246–251) Au,(56, 65, 252, 253) e Hg.(254, 255) No entanto, um estudo detalhado e comparativo sobre a compreensão da ligação química, da estabilidade e das tendências estruturais por trás da evolução do número de átomos e da ocupação dos estados d para uma análise de todos os clusters $3d$, $4d$ e $5d$, ainda não foi realizada. Neste capítulo, está disponibilizado nossos resultados para as propriedades da estrutura atômica, propriedades eletrônicas e energéticas de todos os TM clusters TM_n ($n = 2 - 15$) onde TM é dado pelos elementos $3d$, $4d$, e $5d$ (30 sistemas). Através do emprego de cálculos de primeiros princípios (DFT-PBE) um conjunto de configurações atômicas para cada tamanho e elemento foi obtido, o qual foi classificado pela energia total para identificar a estrutura de mais baixa energia. Consequentemente, este trabalho oferece um dos mais completos conjuntos de configurações de menor energia para clusters $3d$, $4d$ e $5d$ de 2 à 15 átomos.

3.2 Resultados

3.2.1 Propriedades estruturais e estabilidade

Usando a metodologia para geração das estruturas descrita na seção 2.7.1, obtivemos as estruturas de mais baixa energia putativas para TM clusters $3d$, $4d$ e $5d$ e pós-TM (Zn, Cd e Hg) clusters, as quais são mostradas nas figuras 3.1, 3.2 e 3.3. Uma sequência de clusters com números mágicos de átomos, apresentando alta estabilidade em comparação com seus respectivos vizinhos, foram obtidos para cada elemento. A curva para a função de estabilidade (ou comumente chamada de segunda diferença de energia), assim como descrita na seção 2.8.3, em função do número de átomos é mostrada na figura 3.4. A seguir, é feita uma comparação cuidadosa entre as estruturas e os clusters mágicos obtidos e a literatura disponível, destacando as diferenças e semelhanças a fim de obter modelos estruturais confiáveis para fundamentar uma base de entendimento das principais tendências das propriedades de TM clusters.

Estruturas de mais baixa energia e clusters mágicos

Grupo 3B: Sc, Y e Lu Clusters de Sc preferem estruturas mais compactas, assemelhando-se aos mínimos globais do potencial de Lennard-Jones, isto é, estruturas baseadas em

Figura 3.1 – Configurações DFT-PBE de mínimos globais putativos para todos os metais de transição 3d, TM_n ($n = 2 - 15$ átomos).

Fonte: Elaborado pelo autor

ligações tetraédricas, favorecendo bipirâmides pentagonais e policosaedros. Por exemplo, obtivemos um icosaédro de Mackay para Sc_{13} como estrutura de mais baixa energia. Encontramos novas estruturas supostamente de mais baixa energia para Sc_{11} , Sc_{12} e Sc_{15} , que são, respectivamente, cerca de 23, 4 e 15 meV/átomo mais estáveis do que as configurações previamente relatadas a partir de cálculos DFT-GGA-BPW.⁽¹⁸²⁾ Análises anteriores da segunda diferença de energia (função de estabilidade) têm mostrado que nuclearidades compostas por 4, 5, 7, 10 e 13 átomos são mais estáveis do que os seus

respectivos vizinhos.(182) No entanto, obtivemos picos na função de estabilidade apenas para Sc_4 , Sc_7 e Sc_{13} .

O padrão para o crescimento de clusters de Y também é baseado em estruturas tipo bipirâmide pentagonal com capeamento tetraédrico, isto é, clusters de Y preferem crescimento tetraédrico muito compacto para clusters menores, tais como, Y_4 e Y_5 . Para Y_6 a estrutura favorecida é tipo octaédrica, enquanto que para Y_7 até Y_{15} as estruturas são baseados em estruturas tipo bipirâmide pentagonal incluindo átomos adicionais em sítios tetraédricos. Para Y_{13} o ICO é preferido, que também se baseia em composições de estruturas tipo bipirâmide pentagonal. Nossas estruturas estão de acordo com cálculos DFT-GGA anteriores,(210) porém obtivemos um antiprisma distorcido com dois átomos em sítios tetragonais para Y_{10} em vez de um antiprisma perfeito.(210) Nossa estrutura para Y_{12} é obtida colocando um átomo no sítio tetraedral de Y_{11} , a qual é derivada a partir de Y_{10} ; esta estrutura é degenerada em relação a um antiprisma pentagonal.(210) Nossa análise mostra que a função de estabilidade é maior para Y_7 e Y_{13} , característica do padrão de crescimento pentagonal, porém uma estabilidade incomum também foi obtida para Y_{11} , um antiprisma tetragonal, em concordância razoável com trabalho anterior.(210)

Nossos clusters de Lu também são estruturas compactas, formados pela combinação de padrões de crescimento tetraédrico e octaédrico. Na comparação com clusters compactos de Sc e Y, observa-se que os clusters de Lu não apresentam o mesmo crescimento policosaédrico perfeito, como sugerido anteriormente.(233) No entanto, estruturas politetraedrais e polioctaedrais distorcidas são formadas, por exemplo, permitindo a formação de uma estrutura icosaédrica distorcida para Lu_{13} . Nossos resultados concordam com o trabalho de Zhao et al (234), com exceções para Lu_{12} e Lu_{14} , para o qual obtivemos estruturas, respectivamente, 12 e 10 meV/átomo mais estáveis do que um antiprisma pentagonal e um icosaedro tampado distorcido. A análise da segunda diferença de energia mostrou maior estabilidade para clusters de 4, 6, 8, 11 e 13 átomos, de acordo com trabalhos anteriores.(234)

Grupo 4B: Ti, Zr e Hf As estruturas putativas de mais baixa energia encontradas para clusters de Ti são compactas com padrões de crescimento pentagonal ou icosaédrico, baseados principalmente em ligações tetraédricas, de acordo com trabalhos anteriores.(183, 184) Em particular, foi encontrada uma estrutura degenerada para Ti_{15} em comparação com os resultados de Kumar et al (183) A característica compacta de clusters Ti tem sido atribuída à natureza deslocalizada das ligações dos orbitais *d*.(184) A análise da segunda diferença de energia a partir de cálculos e experimentos de dissociação induzida por colisão mostraram maior estabilidade para Ti_7 e Ti_{13} ,(79, 183) que concorda exatamente com os nossos resultados.

O padrão para o crescimento de clusters de Zr também se baseia no crescimento icosaédrico, isto é, estruturas muito compactas. Essa compactação também foi atribuída

à deslocalização dos elétrons $4d$ e orbitais antiligantes vazios.(212) De fato, a partir de Zr_7 (uma bipirâmide pentagonal), as estruturas tendem formar compactos fragmentos da estrutura ICO de Mackay, até chegar à essa estrutura para Zr_{13} . Zr_{14} e Zr_{15} também formam estruturas compactas icositetraedrais incluindo átomos no cluster ICO de Zr_{13} . Estes resultados estão de acordo com resultados anteriores.(211–213) Da mesma forma que clusters de Ti, Sc e Y, encontramos clusters mágicos baseados no crescimento icosaédrico para Zr_7 e Zr_{13} , de acordo com espectroscopia de massa por tempo de voo.(79)

Para clusters de Hf há raros trabalhos experimentais relacionados, destacam-se a medição de frequências vibracionais para Hf_2 e Hf_3 , (256, 257) ou o resfriamento radiativo de grandes clusters de Hf.(258) Além disso, poucos trabalhos teóricos foram feitos para esses sistemas,(235, 236) no entanto, nossas estruturas compactas de Hf, também com base em ligações tetraédricas e padrões icosaédricos, estão de acordo com um estudo realizado por Zhao et al, (236) com apenas duas exceções para Hf_8 e Hf_9 , onde obtivemos um octaédrico com dois átomos ligados em vez de uma bipirâmide pentagonal com um átomo ligado para Hf_8 (diferença de energia dentro de 81 meV/átomo) e um prisma com três átomos ligados, em vez de duas bipirâmides pentagonais fundidas para Hf_9 (diferença de energia dentro de 4 meV/átomo). Essas diferenças podem ser atribuídas à escolha para os funcionais de troca-correlação, enquanto utilizamos a aproximação GGA, Zhao et al (236) usou um funcional híbrido B3LYP, em princípio, permitindo uma melhoria na descrição dos sistemas de Hf, como a obtenção de clusters mágicos para Hf_4 e Hf_9 que foi negligenciado pelos nossos cálculos. No entanto, os nossos clusters mágicos putativos para 7, 10 e 12 átomos também foram relatados por estes cálculos B3LYP.

Grupo 5B: V, Nb e Ta As estruturas para clusters de V crescem com um padrão icosaédrico distorcido para 7 – 14 átomos, em um bom acordo com resultados *Tight binding*.(187) Entretanto, para V_{15} encontramos uma estrutura tipo bcc-*bulk* assemelhando à fase macroscópica do V, indicando uma possível transição estrutural. Encontramos novas estruturas de mais baixa energia para V_9 e V_{15} , que são, respectivamente, em torno de 8 e 40 meV/átomo mais estáveis do que as configurações estabelecidas por cálculos *Tight binding*.(187) O dímero V_2 apresenta a maior energia de ligação dos nossos sistemas TM, o que afeta diretamente o arranjo estrutural de pequenos clusters (até 6 átomos). Esses clusters apresentam efeitos de dimerização, ou seja, as estruturas de menor energia seguem um padrão de crescimento baseado em dímeros com comprimento de ligação muito curto.

Nossos resultados para clusters de Nb apresentam razoável concordância com resultados experimentais obtidos por espectroscopia de dissociação por múltiplos fótons para clusters de 5 a 9 átomos,(217) bem como em comparação com outros estudos teóricos.(185, 214–216) O padrão de crescimento para clusters de Nb apresenta semelhanças em relação ao V, por exemplo, o crescimento baseado em ligações tetraédricas, com clusters maiores apresentando padrão de crescimento icosaédrico distorcido. Uma característica interessante

é uma estrutura ICO sem um átomo central para Nb_{12} , o que destaca que icosaédros perfeitos não são estabilizados para Nb devido aos efeitos de tensão. Além disso, o cluster mágico Nb_{10} possui a mesma estrutura que o cluster mágico V_{10} ao passo que Nb_{15} apresenta a mesma estrutura tipo *bcc-bulk* obtida para V_{15} . No entanto, não encontramos efeitos de dimerização para clusters de Nb. Nossos clusters mágicos: Nb_4 , Nb_8 e Nb_{10} também foram identificados por outros cálculos DFT-GGA(216), além de experimentos que mostraram baixa reatividade desses clusters com hidrogênio, nitrogênio(259) e monóxido de carbono(260) além de experimentos que mediram potenciais de ionização.(261)

Como V e Nb, a maioria das estruturas de clusters de Ta apresentam uma sequência de crescimento politetraedral até 14 átomos, com Ta_{15} possuindo uma estrutura tipo *bcc-bulk*; o mesmo que foi obtido para Nb_{15} e V_{15} . Além disso, também obtivemos os mesmos picos para a função de estabilidade para os três homólogos (figura 3.4). Estes resultados estão de acordo com a suposição anterior, com base em espectros vibracionais,(239) de que existe um mecanismo comum de crescimento para clusters de V, Nb e Ta. Em particular, a tendência estrutural e as geometrias dos clusters de V, estão de acordo ao que foi obtido anteriormente,(237, 238) incluindo a estrutura ICO sem um átomo central para Ta_{12} (o mesmo que Nb) e uma estrutura ICO distorcida para Ta_{13} , mostrando que as estruturas não preferem ICO perfeitos.

Grupo 6B: Cr, Mo e W O padrão de crescimento de clusters de Cr baseia-se, principalmente, em ligações tipo tetraédricas, sendo que clusters maiores (com mais de 12 átomos) possuem um padrão icosaédrico distorcido, enquanto Cr_{15} prefere uma estrutura maior do tipo *bcc*. O dímero de Cr, que tem sido estudado intensivamente,(262, 263) apresenta um comprimento de ligação muito curto porque as interações $d-d$ são dominantes.(263) No entanto, a sua energia de ligação não é tão alta quando comparada com os demais sistemas TM (ver figura B.1 no apêndice B), mesmo que possua ligação sêxtupla. Encontramos um comprimento de ligação de 1,59 Å para Cr_2 , de acordo com outros resultados DFT-GGA(123), no entanto, menor do que o resultado experimental de 1,67 Å (263) Assim como para pequenos clusters de V, encontramos efeitos de dimerização para Cr_3 , Cr_6 , Cr_7 , Cr_8 , Cr_9 , Cr_{10} e Cr_{11} clusters. Para os demais clusters, nossas estruturas de mais baixa energia não são baseadas nos efeitos de dimerização como esperado, por exemplo, para Cr_4 encontramos um quadrado distorcido com 2,35 Å de lado, esta estrutura é 43meV/átomo menor em energia do que configurações baseadas no crescimento por dímeros. Os efeitos de dimerização para clusters de Cr foi observado por Cheng et al (189) baseado em cálculos LDA dentro da formulação de Vosko-Wilk e Nusair. Além disso, Ruiz-Díaz et al (123) realizaram cálculos sem restrições de spin permitindo arranjos não-colineares de spin usando funcionais LDA e GGA; eles encontraram efeitos de dimerização até Cr_6 . Nossas estruturas são distorcidas em relação àquelas obtidas por Ruiz-Díaz. É importante mencionar que nossos cálculos são baseados no magnetismo colinear, o que não deve ser

preciso o suficiente para incorporar complexos efeitos de spin para alguns sistemas de Cr.

Existem apenas estudos limitados sobre clusters de Mo, porém nossos resultados estão de acordo com os resultados de Zhang et al (218), principalmente para clusters menores (até 9 átomos). Nossos clusters de Mo são baseados no crescimento tetraédrico e octaédrico distorcidos. Para Mo_5 obtivemos uma bipirâmide triangular distorcida e para Mo_6 obtivemos uma estrutura octaédrica distorcida, que constitui a base para aglomerados maiores, até 10 átomos. Por exemplo, Mo_7 é um octaédro distorcido com um átomo ligado, Mo_8 é um octaédro distorcido com dois átomos ligados, Mo_9 é baseado em dois octaédros fundidos compartilhando 3 átomos, enquanto Mo_{10} baseia-se em dois octaédros fundidos compartilhando apenas 2 átomos — esta estrutura é cerca de 10 meV/átomo menor em energia do que a estrutura proposta por Zhang et al. (218) Clusters maiores do que 10 átomos apresentam um padrão desordenado, baseados em ligações tetraédricas distorcidas, enquanto que a estrutura para Mo_{13} é degenerada com relação à estrutura ICO distorcida proposta por Zhang et al (218), semelhante à estrutura obtida para Nb_{13} .

Nossos resultados para clusters de W concordam parcialmente com trabalhos teóricos anteriores, com divergências encontradas principalmente para clusters maiores.(240–242) Da mesma forma que os clusters de Mo, as estruturas para W são baseados principalmente em ligações octaédricas e tetraédricas distorcidas. W_6 é um fragmento estrutural proeminente que baseia alguns clusters maiores, principalmente clusters com número ímpar de átomos. Por exemplo, octaédro com um átomo ligado para W_7 e dois, três e quatro octaédros fundidos e ligeiramente distorcidos para W_9 , W_{11} e W_{13} , respectivamente. Para W_8 e W_{10} obtivemos, respectivamente, uma bipirâmide pentagonal distorcida com um átomo ligado e um prisma com quatro átomos ligados, enquanto que para W_{12} encontramos uma estrutura semelhante a W_9 com três átomos ligados à sítios triangulares formando ligações tetraédricas. Além disso, para W_{14} e W_{15} obtivemos uma mistura entre ligações octaédricas e tetraédricas resultando um padrão desordenado. Em geral, não encontramos efeitos de dimerização para Mo e W clusters assim como encontrado para clusters de Cr.

Grupo 7B: Mn, Tc e Re O dímero de Mn se liga muito fracamente devido à configuração $3d^5 4s^2$ do átomo Mn, resultando um grande comprimento de ligação, sendo que obtivemos 2,71 Å. As estruturas de clusters de Mn são compactas, com base na estrutura bipirâmide pentagonal ou crescimento icosaédrico para sistemas maiores, com uma estrutura ICO para Mn_{13} . Com poucas exceções, nossas estruturas estão em boa concordância com trabalhos anteriores.(102, 190–192) Por exemplo, obteve-se uma estrutura ICO com dois átomos ligados para Mn_{15} , que é cerca de 40 meV/átomo menor em energia do que uma estrutura tipo bcc encontrada anteriormente.(192) Nossa análise da função de estabilidade têm mostrado um padrão zig-zag, com maior estabilidade para clusters com número par de átomos, por exemplo, Mn_{14} possui o maior valor da função de estabilidade.

Contrário às tendências estruturais obtidas para clusters de Mo, com base no cresci-

Figura 3.2 – Configurações DFT-PBE de mínimos globais putativos para todos os metais de transição 4d, TM_n ($n = 2 - 15$ átomos).

Fonte: Elaborado pelo autor

mento tetraédrico e octaédrico distorcidos, para Tc (vizinho do Mo), os padrões tetraédricos e octaédricos são mais estabilizados e apresentam menos distorções. Para clusters de Tc menores, o padrão de crescimento preferido é baseado em pirâmides quadradas até 10 átomos, sem grandes distorções. De Tc₁₁ à Tc₁₂, a formação de estruturas mais abertas baseadas em bicamadas desordenadas é mais favorável. Para Tc₁₃ e Tc₁₄, uma estrutura bicamada hexagonal e uma estrutura bicamada hexagonal com um átomo ligado são favorecidas, respectivamente. Estas estruturas também são baseadas em ligações tetraédricas assim como o padrão estrutural observado para clusters de Co. Para 15 átomos de Tc, a

estrutura formada está relacionada com uma estrutura tipo *bcc-bulk* distorcida, ainda que Tc prefira *hcp* na fase *bulk*.

Para clusters de Re, a formação de estruturas hexagonais de duas camadas (baseadas em ligações tetraédricas) começa a ser favorecida para 9 átomos (anterior ao Tc) se estendendo até 15 átomos. Para clusters de Re menores também obtivemos estruturas com base na pirâmide quadrada assim como para clusters de Tc. Comparando os clusters de Mn com Tc e Re, observamos diferentes tendências estruturais, em que clusters de Mn são mais compactos. Em geral, foi encontrada alta similaridade entre clusters de Tc e Re, como pode ser visto a partir da análise da função de estabilidade, em que são obtidos os mesmos números mágicos para TM_4 , TM_6 , TM_{10} e TM_{13} . A comparação destes resultados com a literatura é muito complicada, principalmente porque há raras reportações relacionadas com clusters de Tc e Re.

Grupo 8B: Fe, Ru e Os Nossas estruturas para clusters de Fe são compactas, com base na ligação tetraédrica para clusters menores e um padrão icosaédrico para clusters maiores. Este resultado está de acordo com trabalhos anteriores (103, 193, 194), com poucas diferenças para Fe_9 e Fe_{10} , onde nossas estruturas são 5 e 2 meV/átomo mais baixas em energia.(103) Além disso, nossa estrutura para Fe_{15} é degenerada com relação à estrutura relatada por Rollmann et al (103) A análise da função de estabilidade mostra que o cluster de Fe_{13} é particularmente mais estável do que os seus vizinhos, fato que está relacionado com efeitos geométricos devido ao fechamento da estrutura ICO. Este resultado está de acordo com espectroscopia de massa por tempo de voo (79) e experimentos de dissociação induzida por colisões.(264)

Nossos clusters de Ru mostram uma preferência para o padrão de crescimento cúbico simples, ao invés de um padrão octaédrico como apresentado por seu vizinho Tc. De fato, quando a geometria cúbica simples é formada, alta estabilidade é adquirida, por exemplo, um cubo para Ru_8 e um cubóide formado a partir de dois cubos empilhados para Ru_{12} ; estes são claramente clusters mágicos com alta estabilidade. Assim, os clusters de Ru apresentam uma tendência inversa em relação aos clusters formados por elementos TM do lado esquerdo da tabela periódica, ou seja, há uma tendência para minimizar a coordenação atômica em vez de maximizá-la. Nossos resultados para a tendência estrutural de clusters de Ru estão de acordo com estudos anteriores.(169, 219, 220)

Da mesma forma que Ru, clusters de ósmio tendem a formar estruturas mais abertas com base em cubos e prismas, atingindo alta estabilidade para estruturas simétricas ou quase simétricas, como Os_8 e Os_{12} , onde um cubo e um cubóide ligeiramente distorcido são formados. Também pudemos observar que outros clusters com número par de átomos apresentam maior estabilidade do que os seus vizinhos, por exemplo, um quadrado para Os_4 , um prisma para Os_6 , a conjunção de um prisma e um quadrado para Os_{10} . Esta tendência estrutural para formar estruturas cúbicas mais abertas também foi encontrada

por Takahashi et al (243) Portanto, enquanto clusters de Fe tendem a formar estruturas compactas, Ru e Os favorecem estruturas mais abertas.

Grupo 9B: Co, Rh e Ir Encontramos que clusters de Co preferem estruturas em camadas com empilhamento hexagonal, em vez de estruturas icosaédricas compactas, assim como proposto anteriormente.(265) Esta tendência, baseada em ligações tetraédricas, está em consonância com trabalhos anteriores,(195–197) por exemplo, resultados para Co_{19} , em que os autores argumentam que esta preferência incomum pode ser estendida entre 15 a 20 átomos de Co e é impulsionada por ganho na energia magnética e efeitos de hibridização $s - d$. Pequenas diferenças em comparação com a literatura ocorre para Co_{10} , Co_{11} e Co_{14} , em que as nossas estruturas são 50, 16, 24 meV/átomo mais estáveis do que uma bipirâmide pentagonal com três átomos ligados para Co_{10} , (198) uma estrutura hexagonal 4,7 distorcida para Co_{11} , (198) e uma estrutura em camadas perfeitamente hexagonal para Co_{14} , (196) respectivamente.

Para clusters de Rh, obteve-se uma competição entre os padrões de crescimento cúbico simples e octaédrico/tetraédrico. Por exemplo, até 6 átomos, o padrão de crescimento octaédrico/tetraédrico é preferido, enquanto o fechamento geométrico da estrutura cúbica simples leva a alta estabilização de clusters de Rh semelhantemente ao Ru. Exemplos claros ocorrem para os clusters mágicos Rh_8 , Rh_{10} e Rh_{12} . Para os casos em que o fechamento geométrico de camadas das estruturas cúbicas simples não é preenchido pelo número de átomos, o padrão de crescimento octaédrico/tetraédrico é mais favorável, por exemplo, para Rh_9 , Rh_{11} , Rh_{14} e Rh_{15} , que apresentam a mesma tendência do que os clusters de Co com empilhamento hexagonal. De fato, estas estruturas possuem quase a mesma coordenação atômica que os clusters de Co com número par de átomos. Consequentemente, do mesmo modo que clusters de Ru, a tendência para minimizar a coordenação atômica é observada para clusters de Rh. Nossos resultados não concordam plenamente com reportações anteriores,(221–224) em que nossos resultados sempre apresentam estruturas mais estáveis, enquanto que resultados experimentais são freqüentemente encontrados apenas para clusters carregados.(225) No entanto, a tendência para formar clusters de Rh com geometrias mais abertas não usuais foi sugerido anteriormente para clusters com 13 átomos.(169, 180) Do nosso conhecimento, novas estruturas de mais baixa energia foram obtidas para Rh_9 , Rh_{10} , Rh_{11} , Rh_{12} , Rh_{14} e Rh_{15} .

Assim como para Rh, Ru e Os, clusters de Ir também tendem a formar estruturas mais abertas com padrão de crescimento cúbico simples, tendendo a minimizar a coordenação atômica para obter alta estabilidade, por exemplo, todos esses sistemas possuem números mágicos para clusters com mesmo número de átomos, ou seja, clusters com 4, 6, 8, 10 e 12 átomos, que são estruturas mais abertas. Os resultados para as estruturas de Ir estão em boa concordância com trabalhos anteriores, que também relataram um padrão de crescimento cúbico.(244, 245)

Figura 3.3 – Configurações DFT-PBE de mínimos globais putativos para todos os metais de transição $5d$, TM_n ($n = 2 - 15$ átomos).

Fonte: Elaborado pelo autor

Grupo 10B: Ni, Pd e Pt O padrão de crescimento para clusters de Ni é mais complexo, baseado em tetraédros e octaédros, formando bipirâmides triangulares ou quadradas. Por exemplo, Ni_4 é um tetraédro, Ni_5 é uma pirâmide quadrada, Ni_6 é um octaédro ou uma bipirâmide quadrada, Ni_7 é uma bipirâmide quadrada com um átomo ligado, Ni_8 é uma bipirâmide quadrada com dois átomos ligados, Ni_9 é formada a partir da conjunção de três

pirâmides quadradas, Ni_{10} é uma pirâmide triangular perfeita. Do Ni_{10} até Ni_{15} obtivemos estruturas baseadas em politetraédros. Nossas estruturas concordam parcialmente com o trabalho de Song,(201) com divergências principais ocorrendo de 12 a 15 átomos, em que há muitos trabalhos que relatam o crescimento de clusters de Ni baseado em estruturas ICO.(201, 202) Por exemplo, nossa estrutura para Ni_{13} é cerca de 23 meV/átomo menor em energia do que a estrutura ICO de Mackay. Nossa análise da função de estabilidade mostra que Ni_6 e Ni_{10} são particularmente mais estáveis do que os seus respectivos vizinhos, o que está de acordo com outros trabalhos,(199, 201) contudo, nossos resultados não indicam que Ni_{13} é um cluster mágico conforme relatado anteriormente.(199, 200)

Clusters de Pd apresentam estruturas mais compactas do que o seu vizinho Rh, favorecendo estruturas tipo tetraédricas. Pd_7 é uma bipirâmide pentagonal, em que se baseiam clusters maiores, tendência similar àquela encontrada para clusters de Cu, como veremos, que pode estar relacionado com os estados d^{10} preenchidos. No entanto, a bipirâmide quadrada para Pd_6 é usada para formar um antiprisma trigonal duplo para Pd_9 , que é cerca de 17 meV/átomo mais estável do que duas bipirâmides pentagonais fundidas.(227) Nossos resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Aguilera-Granja et al (228) até 8 átomos. Para clusters maiores, alguns autores (226–229) também encontraram o padrão de crescimento com base na bipirâmide pentagonal, porém, diferente do padrão reportado no presente trabalho, por exemplo, eles obtiveram a estrutura ICO para Pd_{13} , que é cerca de 19 meV/átomo maior em energia do que a estrutura reportada aqui.

Clusters de Pt preferem estruturas planares até 9 átomos, característica que pode estar relacionada com efeitos relativísticos diretos, com uma transição estrutural clara entre 9 e 10 átomos. De 10 a 15 átomos, os clusters de Pt baseiam-se, principalmente, no crescimento tetraédrico e octaédrico (assim como clusters de Ni), com algumas estruturas, Pt_{12} e Pt_{13} , apresentando estruturas mais abertas baseadas em prismas. Clusters mágicos, Pt_6 e Pt_{10} , possuem mesmas nuclearidades que os clusters mágicos de Ni, no entanto, os clusters de Pd possuem diferentes números mágicos, isto é, para 4, 6, 9 e 12 átomos. Esta diferença pode estar relacionada com as diferenças dos estados de valência, ou seja, enquanto Pd é d^{10} , Ni e Pt possuem estados d vazios. Uma discussão mais detalhada sobre as estruturas de clusters de Pt pode ser encontrada na seção 4.

Grupo 11B: Cu, Ag e Au Os elementos do Grupo 11B também são conhecidos como metais nobres ou metais de cunhagem. Eles possuem os orbitais d preenchidos e um elétron no orbital s , que fortemente interfere nas propriedades dos clusters, como será discutido posteriormente. Nossos clusters de Cu preferem estruturas planares até 6 átomos, com uma transição 2D-3D ocorrendo entre 6 a 7 átomos, isto é, Cu_6 é um triângulo planar enquanto Cu_7 é uma bipirâmide pentagonal. Clusters maiores de Cu são baseados na estrutura de Cu_7 , formando estruturas politetraédricas, no entanto, o padrão de crescimento icosaédrico

não é favorável para clusters de Cu, por exemplo, a estrutura ICO de Mackay para o cluster com 13 átomos é de 78 meV/átomo maior em energia do que a nossa estrutura. Mais informações e comparação com a literatura podem ser encontradas na seção 4.

Em geral, as estruturas obtidas para Ag são idênticas às aquelas reportadas para clusters de Cu (em concordância com outros trabalhos (230, 231)), com pequenas diferenças para TM_8 e TM_{15} . Para Cu_8 obtivemos um octaédrio com dois átomos ligados enquanto que para Ag_8 uma bipirâmide triangular com três átomos ligados é a estrutura preferida. Para Cu_{15} obteve-se uma estrutura composta por duas bipirâmides pentagonais, enquanto que para Ag_{15} a estrutura favorecida é mais aberta, com base em prismas e estruturas octaédricas. Além disso, a estrutura ICO de Mackay para clusters de 13 átomos é cerca de 100 meV/átomo mais elevado em energia do que nossa estrutura para Ag_{13} .

Notavelmente, para clusters de Au nossos resultados mostram que as estruturas planares são favorecidas até 13 átomos, um resultado notável e bem conhecido,(56, 65, 252) relacionado com efeitos relativísticos diretos, ou seja, a contração do orbital $6s$ e a desestabilização indireta do orbital $5d$. A discussão sobre o número exato de átomos, onde ocorre a transição 2D-3D é, hoje em dia, ainda um tema de debate. Por exemplo, encontramos uma estrutura 3D degenerada (diferença dentro de 1 meV/átomo) para o cluster Au_{13} . Cálculos recentes além-DFT, através da aproximação de fase randômica, demonstraram que esta transição ocorre entre 11 e 12 átomos.(253) Além disso, a mesma assinatura dos números mágicos foi obtida por Cu, Ag e Au, ou seja, clusters com número par de átomos são particularmente mais estáveis do que os seus vizinhos, o que pode ser diretamente relacionado com o efeito de emparelhamento dos elétrons s , que influencia fortemente todas as propriedades dos clusters deste grupo.

Grupo 12B: Zn, Cd e Hg As estruturas para clusters de Zn são baseadas no crescimento tetraédrico até Zn_8 . Para clusters maiores encontramos um grande número de estruturas baseadas em pirâmides quadradas em torno de um prisma regular. Nossas estruturas para Zn estão de acordo com os cálculos MP2/LANL2DZ para clusters com 2 a 12 átomos,(209) com exceção do Zn_8 , o qual obtivemos uma estrutura de 32 meV/átomo menor em energia. Nossas estruturas para Zn_{12} e Zn_{13} são idênticas às aquelas apresentadas por Gutsev et al (266) Os picos na função de estabilidade para Zn_4 , Zn_7 e Zn_{10} são muito bem correlacionados com trabalhos anteriores.(207, 208) Em particular, o aumento da energia de ligação de Zn_3 para Zn_4 , como mostrado na figura 3.4, também foi observado anteriormente,(207–209) e é atribuído à contribuição do orbital $4p$ para a força de ligação.(209)

As estruturas encontradas para clusters de Cd são muito semelhantes às aquelas reportadas para clusters de Zn, com pequenas diferenças para Cd_8 e Cd_{10} , ou seja, a preferência para a ligação tetraédrica para os clusters de Cd é ainda mais evidente. Por exemplo, Cd_8 é formado pela fusão de quatro tetraédros enquanto Cd_{10} é uma bipirâmide triangular

Figura 3.4 – Função de estabilidade relativa para cada elemento TM, separado por grupo, em função do número de átomos no cluster. Os picos representam os clusters mágicos de maior estabilidade.

Fonte: Elaborado pelo autor

perfeita formada por ligações tetraédricas. Em geral o nosso trabalho não está de acordo com estudos anteriores que relatam estruturas compactas para clusters de Cd.(232) Esta ideia seria plausível tendo em vista que clusters conectados por ligações de van der Waals preferem estruturas mais compactas, no entanto, nossos cálculos mostram que a estrutura ICO de Mackay é, definitivamente, desfavorável para clusters de Cd e Zn com 13 átomos; as estruturas ICO são 144 e 49 meV/átomo maior em energia do que as nossas estruturas para Zn_{13} e Cd_{13} , respectivamente. Além disso, Cd_4 , Cd_7 e Cd_{10} apresentam maior estabilidade do que os seus vizinhos, e este resultado está em consonância com o trabalho de Zhao (232), que obteve estruturas compactas, em particular, indicando que esta estabilidade é, principalmente, devido a efeitos eletrônicos.

Clusters de Hg preferem estruturas muito compactas baseadas, principalmente, no crescimento tetraédrico, formando estruturas maiores com base na bipirâmide pentagonal de Hg_7 . Em particular, a estrutura ICO de Mackay é a preferida para Hg_{13} . Nossos resultados estão de acordo com trabalhos teóricos e experimentais anteriores.(254, 255) Portanto, a comparação entre os elementos pós-TM mostra que clusters de Hg são mais compactas do que Zn e Cd; este resultado está diretamente relacionado com fortes efeitos relativísticos que afetam os clusters de Hg.

Número de coordenação efetiva e distância de ligação média

As análises para as propriedades estruturais foram feitas a partir do cálculo do Número de coordenação média (ECN) e da distância de ligação média (d_{av}), assim como descritos na seção 2.8.1. Os resultados para d_{av} e ECN para as estruturas de mais baixa energia

Figura 3.5 – Distância de ligação média, d_{av} , para cada TM cluster de menor energia, discriminado por cada TM grupo, em função do número de átomos.

Fonte: Elaborada pelo autor

são mostrados nas figuras 3.5 e 3.6, respectivamente, enquanto as análises levando em conta todos os isômeros de maior energia são mostradas no apêndice B. Devido à enorme quantidade de dados, também analisamos as propriedades estruturais, ECN e d_{av} , calculando a média dos valores de todas as estruturas de mais baixa energia de cada tamanho e cada elemento TM. As curvas para o ECN médio, d_{av} médio e energia de ligação média são mostradas na figura B.2. As curvas para d_{av} assim como a análise da média de d_{av} apresentam uma clara tendência para TM clusters $4d$ e $5d$ da seguinte forma: Valores maiores para d_{av} são obtidos para elementos da extrema esquerda (início) e extrema direita (final) da tabela periódica dos metais de transição (TPTM) e para pós-TM (grupo 12B) clusters, enquanto que pequenos valores para d_{av} são encontrados para elementos no meio da TPTM (por exemplo, grupo 8B). Para TM clusters $3d$, há desvios do formato parabólico no meio da TPTM, ou seja, Mn possui maior valor médio para d_{av} do que o previsto a partir do comportamento parabólico. Consequentemente, em geral, essa tendência quase parabólica apresenta um comportamento semelhante àquele encontrado para sistemas TM *bulk* e é explicado pelo preenchimento dos estados d , (267) isto é, do início para o final da TPTM aumenta o número de elétrons d disponíveis para a ligação. Para elementos no início da TPTM, o número de elétrons d disponíveis para a ligação é pequeno, resultando energias de ligação menores e consequentemente maiores valores para d_{av} . Indo para a direita da TPTM, os orbitais ligantes são preenchidos resultando maior energia de ligação (figura B.1) e menor d_{av} até a metade da TPTM. Após a metade, elétrons d antiligantes começam a participar das ligações resultando energias de ligação mais baixas (figura B.1) e maiores valores para d_{av} .

A análise do ECN é mais complicada. Por exemplo, para clusters $4d$ notamos uma ten-

dência clara para as curvas de ECN e ECN médio (figura B.2), que segue aproximadamente o mesmo comportamento quase parabólico da média de d_{av} , ou seja, maior ECN para os elementos no início e no final da TPTM e pós-TM, enquanto que no meio da TPTM, o ECN diminui, por exemplo, para clusters de Ru. Esta conexão entre as curvas de ECN e d_{av} pode ser parcialmente interpretada olhando para a correlação *bond-order-length-strength* (BOLS) proposta por Pauling-Goldshmidt-Feibelman (268–270), o qual estabelece que um átomo menos coordenado possui suas ligações contraídas espontaneamente, reforçando a energia de ligação. Por exemplo, elementos diretamente relacionados com a correlação BOLS, que incluem elementos TM, possuem dímeros cujos comprimentos de ligação são menores do que os parâmetros da estrutura na fase *bulk*. Exceções, apresentando relação inversa com a correlação BOLS, ocorrem para o grupo 2A ou grupo 12A (Zn, Cd e Hg), (271) no entanto, este comportamento não afeta a interpretação dos nossos resultados.

Para clusters $3d$ e $5d$, o comportamento de ECN também não é direto e não segue o comportamento quase parabólico: (i) Para clusters $3d$, os valores de ECN são maiores para elementos TM no início da TPTM (por exemplo, Sc e Ti) diminuindo drasticamente até V e aumentando novamente até atingir valores máximos para clusters de Fe. De Fe à Zn, os valores para ECN, em geral, diminuem. Podemos observar algumas divergências em relação à correlação BOLS, principalmente para clusters de V, Fe e Co, isto é, V apresenta valores muito reduzidos para ECN enquanto os elementos *bulk* ferromagnéticos $3d$, principalmente Fe e Co, possuem maiores valores de ECN do que o esperado. (ii) Para clusters $5d$ observamos correlação BOLS direta do Lu ao Ir, no entanto, para Pt e Au, os valores de ECN são menores do que o esperado. Estas divergências são acompanhadas por efeitos eletrônicos, que serão explicados na seção 3.2.3.

Figura 3.6 – Número de coordenação efetiva, ECN, para cada TM cluster de menor energia, discriminado por cada TM grupo, em função do número de átomos.

Fonte: Elaborada pelo autor

3.2.2 Propriedades eletrônicas

A fim de validar os nossos resultados e discussões, comparamos nossos dados com os resultados disponíveis para as propriedades eletrônicas de cada TM cluster, ou seja, as propriedades magnéticas, a hibridização $s-d$ e o momento de dipolo elétrico. A correlação entre essas propriedades e as tendências estruturais e estabilidade será considerada em nossas discussões (seção 3.2.3), afim de entender os mecanismos de estabilização assim como as propriedades das ligações químicas.

Momentos magnéticos

Os resultados para os momentos magnéticos totais de spin (m_T) em função do número de átomos para as estruturas de mais baixa energia de cada elemento são mostrados na figura B.4, enquanto que os resultados para todos os isômeros de maior energia são mostrados nas figuras B.14 e B.15 no apêndice B. Para o grupo 3B, altos valores de m_T foram obtidos para Sc_{13} e Y_{13} de acordo com experimentos Stern-Gerlach de deflexão do feixe molecular.(272) Este resultado pode ser correlacionado com a estrutura icosaédrica altamente simétrica. Até mesmo os altos momentos magnéticos relativos de Y_6 e Y_8 concordam com trabalhos experimentais.(272) Para clusters de Lu, a curva para os valores de m_T aumenta até Lu_8 . Para sistemas maiores, torna-se menor com uma alternância par-ímpar, o que pode estar relacionado com a alternância par-ímpar no número de elétrons de valência. Para o grupo 4B, clusters de Ti são magnéticos como previsto a partir de estudos DFT anteriores,(273) no entanto, devido à forte hibridização $s-d$, relacionado com a deslocalização relativa dos orbitais $3d$, o momento magnético cai rapidamente com o número de átomos.(274) Obtivemos um comportamento descontínuo para os valores de m_T para clusters de Zr, o que está em desacordo com os resultados de Wang et al (211), que obtiveram uma oscilação par-ímpar. Assim como Y e Sc, encontramos valores mais elevados de m_T para Ti_{13} e Zr_{13} , o que também pode correlacionar com a estrutura ICO. Em geral, os valores de m_T para clusters de Hf são mais baixos do que para Ti e Zr, porém, apresentam um comportamento sem um padrão evidente.(236)

Nossos resultados para o grupo 5B mostram que V, Nb e Ta possuem os mesmos valores de m_T para clusters de 5 a 13 átomos, com alternância par-ímpar entre 7 e 13 átomos, ou seja, $0\mu_B$ ($1\mu_B$) para clusters com nuclearidades par (ímpar). Em particular, este comportamento é consistente com outros trabalhos teóricos baseados em DFT para clusters de Ta,(238) que atribuiu essa alternância par-ímpar à alternância par-ímpar do número de elétrons de valência. Com base no critério de Stoner, podemos explicar o comportamento de m_T para clusters de V, isto é, quando d_{av} aumenta (figura 3.5) m_T diminui (figura B.4). Este resultado está de acordo com resultados prévios.(275) Para Cr e W (grupo 6B) também encontramos uma tendência de oscilação par-ímpar para clusters menores ($n \geq 7$), com valores maiores de m_T para clusters com nucleação ímpar

($6\mu_B$ para o Cr). Em parte, $m_T = 0$ para clusters com número par de átomos de Cr está relacionado com os efeitos de dimerização.(189) Para clusters maiores obtivemos momentos mais altos para Cr_{12} e Cr_{15} , enquanto que m_T é constante de W_{10} a W_{15} , com exceção de W_{14} ($m_T = 0$). Clusters de Mo possuem $m_T = 0$ para a maioria dos casos, com exceções para clusters com 3 e 12 átomos. Os resultados para clusters de Mo estão em boa concordância com a literatura.(218)

Os resultados de m_T para clusters de Mn apresentam valores maiores entre 10 e 13 átomos, indicando um comportamento diferente do ordenamento antiferromagnético na fase *bulk*. Clusters de Tc apresentam valores mais elevados para sistemas menores, por exemplo, para Tc_3 e Tc_5 ambos com $5\mu_B$. Os resultados para os clusters de Re também mostram que estes sistemas possuem valores finitos para m_T , exceto para o cluster mágico Re_4 com $m_T = 0$. Assim como na fase *bulk* verificou-se que clusters de Fe, Co e Ni também apresentam ordenamento ferromagnético, com Co na posição intermediária entre Fe e Ni, os quais apresentam valores mais altos e mais baixos, respectivamente. Observamos, também, que os vizinhos dos mesmos grupos de Fe, Co e Ni, a saber, Ru, Os, Rh, Ir, Pd e Pt possuem, em geral, valores finitos para m_T ; uma exceção importante são clusters de Pd de 2 a 9 átomos, com $m_T = 0$. É importante mencionar algumas características desses sistemas, por exemplo, (i) relativamente altos valores de m_T para clusters de Rh e Ir, embora sejam paramagnéticos na fase *bulk*; (ii) O cluster mágico de Pt_{10} , que possui a mesma estrutura que Ni_{10} , apresenta alto valor para o momento magnético ($m_T = 10\mu_B$), o mesmo que Ni_{10} . Além disso, Cu, Ag e Au apresentam alternância par-ímpar para m_T , ou seja, $1\mu_B$ para clusters com número ímpar de átomos e $0\mu_B$ para clusters com número par de átomos, o que está diretamente relacionado com os estados de valência, o orbital *s* aberto e o orbital d^{10} preenchido. Para clusters pós-TM obtivemos $m_T = 0$, o que está relacionado com os orbitais de valência *s* e *d* totalmente preenchidos.

Índice de hibridização *s* – *d* e momento de dipolo elétrico

Os resultados para o índice de hibridização *s* – *d* (descrito na seção 2.8.2) e os momentos de dipolo elétrico em função do número de átomos para as estruturas de mais baixa energia de cada elemento são mostrados nas figuras 3.7 e 3.8, respectivamente, ambas discriminando cada grupo da TPTM. Em geral, observa-se que o índice de hibridização *s* – *d* cresce com o número de átomos e a comparação entre todos os elementos TM mostra que a magnitude do índice de hibridização *s* – *d* não varia abruptamente, no entanto, pode-se notar que pós-TM clusters apresentam valores mais baixos, o que está relacionado com os orbitais *s* e *d* preenchidos; e clusters de Au e Pt possuem índices de hibridização *s* – *d* mais elevados do que seus respectivos vizinhos de grupo, o que está relacionado com os efeitos relativísticos diretos, contração do orbital 6*s*, e indiretos, desestabilização do orbital 5*d*, resultando menor *gap* de energia entre estes orbitais permitindo maior hibridização assim como sugerido anteriormente.(56) Além disso, observa-se que existem alguns picos para

Figura 3.7 – Índice de hibridização $s - d$ para cada elemento TM, separado por grupo, em função do número de átomos no cluster.

Fonte: Elaborado pelo autor

tamanhos específicos de cada elemento. Notavelmente, descobrimos uma clara correlação entre estes picos coincidindo com picos na função de estabilidade (que indica os clusters mágicos com maior estabilidade), por exemplo, para os clusters Sc_{13} , Y_7 , Y_{11} , Lu_{11} , Ti_{13} , Zr_7 , Zr_{13} , V_{10} , Nb_4 , Nb_{10} , Ta_4 , Ta_{10} , Ta_{12} , Mn_{13} , Tc_{10} , Re_4 , Re_6 , Re_{10} , Fe_{13} , Ru_{12} , Os_4 , Os_8 , Co_6 , Co_{13} , Rh_8 , Rh_{12} , Ir_4 , Ir_8 , Ir_{12} , Ni_{10} , Pd_{12} , Pt_6 , Pt_{10} , Pt_{14} , Cu_6 , Cu_{10} , Ag_6 , Ag_8 , Au_6 e Au_8 . No entanto, é importante salientar que nem todos os picos na função de estabilidade correspondem à picos particulares nas curvas de índice de hibridização $s - d$, enquanto o inverso também nem sempre é verdade. Entretanto, observa-se que essa correlação é válida para a grande maioria dos casos.

Embora nossos clusters sejam constituídos por átomos metálicos (ou seja, estes átomos formam sistemas metálicos na fase *bulk*), observamos altos momentos de dipolo elétrico para grande parte dos clusters neste regime de tamanho, o que evidencia um caráter não-metálico. Geralmente, os momentos de dipolo elétrico apresentam grande variação com o número de átomos para cada sistema, levando à dificuldades de abordar correlações e tendências com outras propriedades. Observa-se momentos de dipolo nulos para todos os dímeros; momentos de dipolo nulos ou quase nulos para todos os clusters de Hg; e momentos de dipolo elevados para alguns TM clusters maiores, por exemplo, clusters de Lu, Os, V, Nb, Ta, Re e Tc. Em particular, nossos resultados estão de acordo com resultados teóricos anteriores para clusters de Ta(238) e Nb(276). A partir de experiências com feixes moleculares(90) sabe-se que o grupo 5B (V, Nb e Ta), de fato, possuem altos momentos de dipolo elétrico permanente, cuja origem não é ainda totalmente compreendida, por

Figura 3.8 – Momento de dipolo elétrico para cada elemento TM, separado por grupo, em função do número de átomos no cluster.

Fonte: Elaborado pelo autor

exemplo, alguns trabalhos relacionaram esta característica a clusters com geometrias não-simétricas,(276) enquanto outros trabalhos mostram que este comportamento pode ter uma origem mais complexa e ter correlação com a supercondutividade.(90, 277) Portanto, nossos resultados indicam novos candidatos para uma investigação experimental mais detalhada dos momentos de dipolo elétrico permanente, com forte indicação para clusters de Re, que possuem os maiores valores,* podendo apontar novas direções e descobertas para a compreensão desse comportamento único.

Apesar do comportamento complexo e aparentemente díspare dos momentos elétricos dipolares em função do número de átomos, encontramos uma tendência geral para os nossos clusters com correlação com a hibridização $s - d$ e clusters mágicos. Observamos que a maioria dos clusters mágicos com altos índices de hibridização $s - d$ apresentam momentos de dipolo elétrico nulos, a saber, Sc_{13} , Y_7 , Zr_7 , Zr_{13} , Nb_4 , Nb_{10} , Ta_4 , Ta_{10} , Ta_{12} , Re_4 , Re_6 , Fe_{13} , Ru_{12} , Os_4 , Os_8 , Co_6 , Rh_8 , Rh_{12} , Ir_4 , Ir_8 , Ir_{12} , Ni_{10} , Pd_{12} , Pt_6 , Pt_{10} , Cu_6 , Cu_{10} , Ag_6 , Ag_8 , Au_6 e Au_8 clusters. Adicionalmente, existem alguns clusters mágicos que não possuem picos de hibridização $s - d$ mas que também possuem momentos de dipolo elétrico nulos, por exemplo, Sc_7 , Hf_5 , Hf_7 , V_{10} , Nb_{12} , Cr_4 , Cr_6 , Mo_4 , W_6 , W_9 , Tc_4 , Tc_6 , Ru_4 , Ru_8 , Os_{10} , Ni_6 , Cu_4 , Cu_{10} , Ag_4 , Ag_{10} , Au_4 e Au_{10} clusters. Consequentemente, podemos concluir uma importante tendência para TM clusters, ou seja, reduzir os momentos de dipolo elétrico para obter maior estabilidade.

* Em particular clusters de Re podem formar novos tipos de materiais multiferróicos devido à coexistência de ferroeletricidade e ferromagnetismo

3.2.3 Discussão

O estudo de TM clusters permite a investigação de arranjos de átomos TM sem restrições de simetria translacional, e, portanto, relaxações em fase gasosa são possíveis. Nossos resultados sugerem um padrão para as propriedades estruturais. Em geral, elementos TM iniciais e finais da TPTM, além de pós-TM clusters, apresentam estruturas mais compactas e valores mais elevados para d_{av} do que elementos que estão no meio da TPTM, com algumas exceções que serão explicadas. Este comportamento quase parabólico também é seguido pela energia de ligação, que assemelha-se às propriedades de *bulk* dos elementos TM,(268) por exemplo, a energia de coesão de *bulks*, E^{coh} , aumenta de Y (4,36 eV/átomo) para Ru (6,66 eV/átomo), diminuindo de Ru para Pd (3,92 eV/átomo).(278) Se insignificante hibridização $s - d$ é considerada, essa variação pode ser explicada pelo modelo de *Tight-binding* usando o *modelo da banda d retangular* de Friedel,(279) com $E^{coh} \approx (W/20)N_d(N_d - 10)$, onde W é a largura da banda d e N_d é o número de elétrons d . Este comportamento quase parabólico está relacionado com o preenchimento gradual dos estados d ligantes, não-ligantes e antiligantes da esquerda para a direita em toda a série de metais de transição.

Para elementos TM iniciais, o número de elétrons d disponíveis para a ligação é muito pequeno, o que resulta em energias de ligação menores e valores para d_{av} maiores. Por outro lado, em adequação com a correlação BOLS, a coordenação atômica é aumentada, permitindo estruturas compactas como as mais estáveis, por exemplo, estruturas com base no crescimento tetraédrico com a formação de clusters icosaédricos ou poliicosaédricos para Sc, Y, Ti, Zr e Hf. Além disso, é sabido que os orbitais $3d$ destes elementos são relativamente mais deslocalizados,(280) e conjuntamente com a existência de poucos elétrons d (estados d antiligantes vazios), facilita a formação de estruturas compactas.(184) De fato, os valores para ECN são maximizados para estes clusters, como pode ser visto a partir da figura 3.6.

Preenchendo os estados d , indo do lado esquerdo para o lado direito da TPTM, o número de elétrons d disponíveis para a ligação aumenta, o que também se reflete na maior energia de ligação (com menores valores para d_{av}) até à metade da TPTM. A coordenação atômica também diminui seguindo a correlação BOLS (com exceções importantes principalmente para elementos $3d$ que serão explicadas), por exemplo, o padrão icosaédrico não é tão estabilizado, preferindo um crescimento icosaédrico distorcido para clusters de Lu, V, Nb, Ta e Cr. Em particular, a diminuição abrupta do ECN para clusters de V (mais do que o esperado) está relacionada com os efeitos de dimerização: com o dímero V_2 apresentando a maior energia de ligação de todos os sistemas TM, o arranjo estrutural de clusters de V menores (até 6 átomos) é diretamente afetado, em que as estruturas de mais baixa energia seguem um padrão de crescimento baseado em dímeros com comprimentos de ligação muito curtos devido à fortes interações $d - d$. Este efeito é particularmente importante para eliminar frustração magnética em vez de não-colinearidade de spíns. Em

consequência, este efeito conduz à uma forte diminuição na curva de ECN, principalmente para V_4 e V_6 , porque a análise de ECN (seção 2.8.1) é baseada em um fator exponencial para o peso dos comprimentos de ligação. Além disso, crescimentos politetraédrico (não icosaédrico) e octaédrico distorcidos são preferidos para clusters de Mo e W, enquanto que o crescimento politetraédrico e octaédrico não distorcidos são favorecidos para clusters de Tc e Re. Consequentemente, neste ponto, isto é, no meio da TPTM, as estruturas dos clusters são mais abertas, principalmente para $4d$ e $5d$, o que pode ser atribuído às ligações covalentes localizadas formadas a partir da sobreposição de orbitais d e orbitais híbridos $s - d$ mais disponíveis. Exemplos mais claros podem ser dados pelas estruturas de clusters de Ru, Os, Rh e Ir que possuem estruturas muito abertas com base em padrão de crescimento cúbico simples, de fato, esses clusters tendem maximizar a estabilidade com a minimização da coordenação atômica (figura 3.6).

Exceções importantes para alguns elementos $3d$, divergentes dos elementos $4d$ e $5d$, ocorrem, principalmente no meio da TPTM, para Mn, Fe e Co. Em particular, Mn apresenta mais baixa energia de ligação do que o esperado e mais elevados valores de d_{av} e ECN, com padrão de crescimento icosaédrico. Comparando Mn com os seus vizinhos de grupo, Tc e Re, observamos que Tc segue a variação quase parabólica para a energia de ligação média (figura B.2), enquanto o Re também apresenta um ligeiro desvio. A explicação para esses comportamentos está relacionada com a alta energia de promoção entre os orbitais de valência d e s do átomo de Mn ($2,14 \text{ eV}$ (281)), o que impede a formação de ligação covalente, permitindo apenas interações mais fracas (como interações de van der Waals para Mn_2) favorecendo estruturas mais compactas. No entanto, para Tc a energia de promoção é inferior ($0,41 \text{ eV}$) (281) favorecendo ligações mais fortes, ao mesmo tempo que a energia de promoção é intermediária para Re ($1,76 \text{ eV}$), (281) apresentando clusters mágicos somente quando existem picos de hibridização $s - d$.

Para Fe e Co, apesar de possuírem relativamente baixos valores para d_{av} , a coordenação atômica é maior do que o esperado. Para o Fe, o crescimento icosaédrico é favorecido enquanto que para clusters de Co, um crescimento politetraédrico, com empacotamento hexagonal, é o preferido. A partir dos resultados para momentos magnéticos observamos um ordenamento ferromagnético para ambos os elementos, e portanto, minimizando a energia potencial eletrostática, isto é, a polarização de spins resulta menor repulsão de Coulomb com o custo de aumentar a energia cinética. Uma forma de estabilizar estes sistemas é compactar as estruturas de modo a minimizar a elevada energia cinética. Por exemplo, a formação da estrutura ICO, que é envolta por superfícies fechadas (111), para clusters de Fe com 13 átomos. Este mecanismo de estabilização é semelhante à suavização da corrugação de carga em superfícies metálicas, (269) como proposto por Smoluchowski (282) aproximadamente 70 anos atrás e bem aceito para superfícies TM. (269)

A partir do meio da série de transição, se inicia o preenchimento dos estados d antiligantes, o que leva à diminuição na energia de ligação e um aumento nos valores de d_{av}

e ECN novamente, até ao fim da série de transição. O aumento acentuado da coordenação atômica segue a correlação BOLS. Clusters de Ni possuem estruturas com base em padrões politetraédricos e octaédricos, enquanto que clusters maiores de Pd, Pt, Cu e Ag são baseados no padrão de crescimento politetraédrico, mas não icosaédrico como para os elementos TM iniciais. Outra característica importante é a transição 2D-3D ocorrendo mais tardiamente para estes sistemas, quando comparando com clusters constituídos de elementos TM iniciais. É importante ressaltar que, para esses elementos TM finais, os estados d são mais localizados do que para elementos TM iniciais,(280) característica que pode favorecer estruturas relativamente mais abertas.

Cálculos Dirac-Fock e Hartree-Fock de Desclaux (283) demonstraram que a contração relativística dos orbitais $6s$ ao longo da linha $5d$ aumenta de forma quase monotônica de Lu a Ir, com um aumento abrupto para Pt atingindo um máximo para Au. Efeitos relativísticos secundários estão relacionados com a desestabilização dos orbitais d e f devido à contração de s e consequente blindagem nuclear eficaz. Assim, efeitos relativísticos *diretos* e *indiretos* aumentam ainda mais a hibridização $s - d$ para o Au (compare, por exemplo, com a hibridização $s - d$ dos vizinhos de grupo, Ag e Cu) e Pt. Em particular, esses efeitos aumentam o caráter anisotrópico e direcional das ligações devido aos orbitais d , ocasionando a formação de estruturas mais abertas, por exemplo, a transição 2D para 3D ocorre entre 13 e 14 átomos para Au e entre 9 e 10 átomos para Pt.

Para pós-TM clusters, encontramos alta similaridade entre clusters de Zn e Cd. Em comparação com clusters de Hg, a coordenação atômica de Zn e Cd é menor, o que pode estar relacionado com a forte contração relativística dos orbitais $6s$ preenchidos para Hg, tornando-os muito inertes.(284) De fato, esses efeitos relativísticos resultam em forças da interação Hg-Hg no intervalo de magnitude das interações para os gases nobres.(285) Consequentemente, o comportamento estrutural de clusters de Hg é bem correlacionado com as estruturas icosaédricas formadas por clusters de gases nobres, ou seja, esses sistemas preferem um maior empacotamento estrutural para minimizar a energia total, assim como observado para clusters de Mn.

A partir da análise da função de estabilidade, encontramos clusters mais estáveis para cada elemento TM. A partir da figura 3.4 encontramos semelhanças para essas propriedades para cada grupo, ou seja, com poucas exceções, o mesmo número mágico ocorre para todos os elementos do mesmo grupo. Esta característica destaca a importância das propriedades do átomo livre neste regime de tamanho, por exemplo, a ocupação eletrônica dos átomos livres e a energia de promoção entre os orbitais de valência d e s . No entanto, não encontramos quaisquer tendência universal ou regras de contagem de elétrons correlacionando a ocorrência de clusters mágicos com o número de elétrons de valência, assim como feito para clusters formados, principalmente, por elementos do grupo principal (tais como boranos e carbonils). Especificamente, as regras de Wade-Mingos, (286) suportadas por resultados da teoria do orbital molecular, têm sido utilizadas afim de prever

qualitativamente a estrutura, a estabilidade e a ligação química desses clusters. Porém, em geral, as estruturas de TM clusters em fase gasosa exibem um grau mais elevado de complexidade e a formação estrutural, à priori, não pode ser completamente racionalizada por estas regras simples de contagem de elétrons. Observamos que os TM clusters mágicos ocorrem para o fechamento de algumas estruturas simétricas relacionadas com padrões de crescimento específicos, por exemplo, a formação da estrutura ICO para clusters com 13 átomos apresentando padrão de crescimento icosaédrico ou a estrutura cubo para clusters de 8 átomos com base em um padrão de crescimento cúbico simples. Este resultado está de acordo com os cálculos de Wales et al (165, 166) mostrando que, em geral, estruturas de clusters mais estáveis preferem estruturas com alta simetria, o que está em consonância com o princípio de parcimônia de Pauling.(167)

Notavelmente, descobrimos que TM clusters mágicos, que apresentam picos na energia de ligação, possuem altos índices de hibridização $s - d$ para a maioria dos casos. Em geral, para TM clusters obtivemos valores finitos para o *gap* HOMO-LUMO (figuras B.3, B.11, B.12 e B.13 no apêndice B), característica que mostra que, nesse regime, TM clusters não apresentam caráter metálico. Esse resultado destaca as diferentes ligações químicas formadas por átomos *metálicos* em comparação com os sistemas genuinamente metálicos formados na fase *bulk*. Outro mecanismo para estabilização refere-se à minimização dos momentos de dipolo elétrico para estes sistemas devido ao rearranjo das cargas, correlacionando clusters mágicos apresentando momentos de dipolo elétrico nulos para a maioria dos casos.

Capítulo 4

Efeitos de carga em clusters de metais de transição

4.1 Introdução

É conhecido que as propriedades químicas e físicas de clusters sub-nanométricos podem apresentar uma forte dependência com o número de átomos.(4, 20) Como vimos no capítulo anterior, para investigar essa questão, várias abordagens teóricas têm sido empregadas para analisar a evolução do tamanho de tais clusters, em particular, no estado neutro.(21, 287) No entanto, embora a maioria dos estudos teóricos tendem a se concentrar em clusters neutros, (21, 169, 288) a maioria da pesquisa experimental nesta área é concentrada em sistemas catiônicos e aniônicos (45, 64, 66, 289) devido às dificuldades experimentais para se manipular ou guiar clusters neutros em laboratório (embora seja relativamente mais simples produzi-los). Por exemplo, a espectrometria de mobilidade de íons revela que a adição (subtração) de um elétron em (de) um cluster pode produzir mudanças acentuadas em sua geometria, e, conseqüentemente, afetar as suas propriedades químicas e físicas, tal como pode ser ilustrado pelo caso de Au₇ cluster.(45) Conseqüentemente, a necessidade de preencher a lacuna entre teoria e experimentos fomenta um grande interesse em compreender o papel dos estados de carga sobre as propriedades de clusters carregados do ponto de vista teórico, em particular, pequenos e médios clusters de metais de transição (TM) carregados, dada a ampla gama de aplicações desses sistemas.(67, 290–293)

Para uma melhor compreensão do papel dos estados de carga, a determinação da estrutura atômica dos clusters catiônicos, neutros, e aniônicos é uma tarefa necessária, o que pode ser realizada por meio de algoritmos de otimização global ou local. No entanto, a investigação do provável mínimo global para diferentes estados de carga é computacionalmente caro devido ao número de estados de carga para cada sistema (por exemplo, catiônico, neutro e aniônico), e, portanto, do nosso conhecimento, a maior parte dos estudos de clusters catiônicos e aniônicos são baseados na otimização local a partir de

Figura 4.1 – Configurações DFT-PBE dos mínimos globais putativos para clusters de Cu_n e Pt_n ($n = 2 - 14$) nos estados catiônico, neutro, e aniônico.

Fonte: CHAVES et al (98)

uma única configuração atômica, isto é, a configuração de mais baixa energia no estado neutro.(266, 294) De fato, essa abordagem é uma boa aproximação unicamente para os casos em que a adição ou a liberação de um elétron não induz uma grande distorção estrutural, no entanto, evidências experimentais indicam que isto não é verdade para esses sistemas.(45, 64, 67, 252, 295)

Neste trabalho, abordamos os efeitos de carga em TM clusters através da determinação da estrutura de clusters carregados via otimizações estruturais sem restrições de simetria por cálculos DFT, realizando uma extensa procura levando em consideração um grande conjunto de diferentes geometrias iniciais para os diferentes estados de carga. Embora este procedimento seja muito mais caro computacionalmente do que simplesmente relaxar as geometrias neutras após a adição ou remoção de um elétron, ele fornece uma exploração mais completa da PES, aumentando as chances de encontrar isômeros de mais baixa energia em função da carga. Nesta investigação foram selecionados dois sistemas modelos de grande importância na área de TM clusters:(64, 296–301) Cu_n (3d–states) e Pt_n (5d–states) com tamanhos variando de $n = 2$ a 14 átomos. Estes dois sistemas possuem diferentes propriedades químicas e físicas, devido à ocupação dos estados d , diferenças na localização dos estados 3d e 5d, e o número total de elétrons e, portanto, eles fornecem um cenário propício para estudar os efeitos do estado de carga em TM clusters, por exemplo, analisar o comportamento das propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas em função do tamanho e estado de carga. Além disso, foram considerados isômeros de mais alta

energia que potencialmente permitem a comparação com resultados experimentais.

Para um determinado número de átomos, notamos que diferentes estados de carga levam a diferentes geometrias estruturais, revelando uma clara tendência de diminuir a coordenação média quando a densidade de elétrons é aumentada. Este comportamento leva a mudanças significativas em todas as propriedades consideradas: diferença de energia entre os estados ocupados e desocupados, momento magnético, eletroafinidade, potencial de ionização, o centro de gravidade e *largura da banda* dos estados d ocupados, função de estabilidade, energia de ligação, momento de dipolo elétrico e hibridização $s-d$. Além disso, para todos os estados de carga, foi identificada uma forte correlação entre os clusters mágicos de Pt e os picos na curva do índice de hibridização $s-d$, o que nos permite concluir que a hibridização $s-d$ é um dos mecanismos de estabilização para os clusters de Pt_n . Os nossos resultados formam uma base sobre a qual pode ser estabelecida uma compreensão mais profunda sobre estabilidade e reatividade de clusters metálicos, assim como a possibilidade de otimizar e explorar as propriedades desses clusters em função do tamanho e carga.

4.2 Resultados

Utilizando a estratégia baseada em uma busca randômica de estruturas através de desenhos estruturais descrita na seção 2.7, obteve-se a provável configuração de mínimo global e um grande número de isômeros de mais alta energia para os clusters Cu_n e Pt_n ($n = 2 - 14$) nos estados catiônico, neutro e aniônico. As configurações de mínimo global (putativas) são mostrados na figura 4.1. Para melhorar a compreensão atomística das propriedades físicas e químicas e destacar o papel desempenhado pelos estados de carga, foram calculados várias propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas para os clusters de mínimos globais putativos (abaixo) e para os isômeros de mais alta energia (Apêndice C). Consequentemente, para obter uma profunda compreensão do papel da carga nas propriedades físicas e químicas dos clusters Cu_n e Pt_n em função de tamanho, foram realizadas várias análises, as quais estão descritas na seção 2.8. Calculou-se o número de coordenação médio efetivo, ECN, os comprimentos de ligação médios, d_{av} , utilizando o conceito de coordenação efetiva, e o raio dos clusters através da medição da distância entre o átomo mais distante e o seu centro geométrico. Para entender a estabilidade energética, foram calculadas a energia de ligação por átomo, E_b , (204) a função de estabilidade, ΔE^2 , que produz a estabilidade relativa de um dado cluster, TM_n , com respeito aos seus vizinhos, TM_{n-1} e TM_{n+1} . (82, 204) Para as propriedades eletrônicas, foram calculadas a hibridização $s-d$, a eletroafinidade, DE, e o potencial de ionização, IP, considerando os casos vertical e adiabático (seção 2.8). Os efeitos das relaxações podem ser levados em conta usando técnicas de otimização local, que relaxa a estrutura para um mínimo local mais próximo, no entanto, um aumento ou diminuição do número de

elétrons pode levar a configuração para uma estrutura completamente diferente; para tais casos, a realização de uma otimização global(156) é mais adequada, no entanto, também é possível considerar um grande número de estruturas, a fim de identificar a configuração de menor energia de um cluster para um estado particular. Como discutido acima, a segunda abordagem é empregada neste trabalho.

4.2.1 Propriedades estruturais

Estruturas dos mínimos globais putativos: Descobrimos que o estado de carga desempenha um papel crucial nas configurações mais estáveis, o que é refletido pelo pequeno número de clusters com a mesma geometria (apenas pequenas distorções) para os estados catiônico, neutro e aniônico. Encontramos a mesma geometria apenas para $n = 2, 4, 14$ para Cu_n e $n = 2, 6, 10, 12, 13, 14$ para Pt_n ; e geometrias diferentes para os clusters restantes. Por exemplo, uma configuração de losango foi encontrada para o Cu_4^+ , Cu_4^0 , e Cu_4^- ; uma estrutura 2D, constituída por triângulos interligados foi obtida para Pt_6^+ , Pt_6^0 e Pt_6^- ; e uma estrutura piramidal composta por estruturas tipo Pt_6 interligadas foi obtida para Pt_{10}^+ , Pt_{10}^0 e Pt_{10}^- . Ambos Cu_3^+ e Cu_3^0 possuem uma estrutura triangular, enquanto Cu_3^- tem uma estrutura linear; a mesma tendência ocorre também para Pt_3 . Pt_4 mostra um comportamento interessante, ou seja, uma evolução de 2D para 3D quando o número total de elétrons é diminuído no cluster, ou seja, a partir do estado aniônico (quadrado), neutro (losango quase planar), para o estado catiônico (pirâmide triangular). Transição estrutural semelhante, ou seja, aniônica (2D) para catiônica (3D), pode ser vista também para Cu_5 , Pt_5 , Pt_7 , Pt_8 e Pt_9 , o que indica claramente que uma mudança no número de elétrons do cluster pode modificar sua geometria completamente.

Verificamos que a transição de configurações 2D para 3D é dependente do estado de carga dos clusters. Para Cu_n clusters, ocorre a transição 2D-3D para $n = 4 - 5$ para Cu_n^+ , $n = 6 - 7$ para Cu_n^0 e $n = 5 - 6$ para Cu_n^- , enquanto essa transição ocorre em $n = 3 - 4$ para Pt_n^+ , $n = 6 - 7$ para Pt_n^0 e $n = 9 - 10$ para Pt_n^- . Consequentemente, obtivemos maior número de estruturas 2D para Pt_n do que para Cu_n , ou seja, cluster de Pt_n possuem uma maior tendência para configurações 2D, assim como discutido no capítulo 3. No entanto, é importante mencionar que a diferença de energia entre a estrutura mais estável de Pt e o primeiro isômero de maior energia é da ordem de $25 \text{ meV}/\text{átomo}$ (em torno da energia de $K_B T$ à temperatura ambiente), fato que revela a possibilidade de uma tendência oposta (isto é, estruturas 3D ao invés de 2D e vice-versa). Esses resultados evidenciam as dificuldades práticas para a determinação dos tamanhos de clusters em que ocorrem transições estruturais 2D-3D.

Nossas estruturas 3D para Cu_n ($n > 7$) clusters são baseadas na estrutura de Cu_7 neutro, que possui uma geometria bipirâmide pentagonal. Nossos resultados para Cu_n estão em bom acordo com resultados *Tight-binding* (205) e outros cálculos DFT-GGA.(206)

Na faixa de tamanho $n = 10 - 14$ átomos, Pt_n clusters demonstram uma preferência por estruturas em camadas ou piramidal, Para o estado catiônico o crescimento é ligeiramente mais complicado, apresentando estruturas tipo tetraédricas para Pt_4^+ e Pt_5^+ , planar para Pt_6^+ e quasi-planar para Pt_7^+ . Para Pt_n , obtivemos novas configurações de mais baixa energia do que estudos anteriores para alguns sistemas: Pt_7^0 , Pt_8^0 e Pt_{12}^0 .(246–251) Por exemplo, nossas configurações são mais estáveis cerca de 18, 19 e 5 meV /átomo do que as configurações relatadas por Kumar et al (251) Além disso, encontramos uma estrutura quadrada para Pt_4^- em vez da geometria romboédrica reportada por Fortunelli.(302)

Número de coordenação efetiva, comprimento de ligação médio, e raio do cluster: Foi encontrada uma forte dependência do parâmetro d_{av}^{Pt} em função da carga, em especial para os clusters Pt_n menores, figura 4.2, que pode estar diretamente relacionado com as mudanças na coordenação dos clusters induzida pela adição ou a liberação de um elétron. Para ambos os sistemas, foi obtido que d_{av} aumenta com o número de átomos nos clusters (exceto pequenas oscilações para Pt_n), o que é esperado uma vez que os comprimentos de ligação aumentam com a coordenação. Além disso, $d_{av}^{Pt} > d_{av}^{Cu}$ para $n > 3$, o que é esperado devido à constante de rede do bulk de Pt ser maior em comparação com o bulk de Cu.(303)

Para $n \geq 6$ átomos, os clusters de Pt são menos compactos do que os clusters de Cu; uma tendência geral encontrada para clusters maiores. No caso de clusters menores ($n < 6$), ECN^{Cu} é aproximadamente o mesmo que ECN^{Pt} para todos os estados de carga. Particularmente, dobramentos podem ser observados na curva de ECN, que são resultados das transições 2D-3D (por exemplo, $n = 4 - 5$, $n = 6 - 7$ e $n = 5 - 6$ para Cu_n). Para Pt_n clusters, existem estruturas planares mesmo para $n = 9$ para estados neutros e aniônicos, com a transição 2D-3D ocorrendo entre 9 e 10 átomos de platina. Para Pt_n^+ esta transição ocorre muito mais cedo entre $n = 3 - 4$ átomos. Em geral, maiores clusters de Pt_n são menos compactos que os clusters de Cu (para $n > 6$). A dependência de d_{av} e ECN em função do número de átomos determina diretamente a variação do raio atômico dos clusters, que mostra tendências semelhantes a d_{av} e ECN (figura 4.2).

As diferenças entre os clusters Cu_n e Pt_n podem ser explicadas pela maior hibridização $s-d$ nos clusters Pt_n , o que afeta o mecanismo de ligação, isto é, aumenta o caráter direcional das ligações Pt-Pt e, portanto, favorecem estruturas mais abertas. Além disso, para ambos clusters, Cu_n e Pt_n , observou-se que quando a densidade de elétrons aumenta o ECN dos clusters diminui, o que está em acordo com os resultados experimentais obtidos para Au_7 clusters em fase gasosa usando espectroscopia vibracional, onde a adição de um elétron favorece estruturas mais abertas.(45) Por outro lado, clusters catiônicos (com menos um elétron) tendem a apresentar estruturas mais compactas, ou seja, apresentam maior número de átomos vizinhos, maiores valores para ECN.

As propriedades energéticas, a estabilidade relativa e a energia de ligação, estão

mostradas na figura 4.3. Tal como esperado para os dois sistemas, verificou-se que a energia de ligação aumenta em valor absoluto quase uniformemente com o tamanho, para todos os estados de carga, o que é esperado uma vez que, no limite para grandes partículas, a energia de ligação deve atingir o valor da fase bulk (isto é, os efeitos de superfície devem ser insignificantes). Em acordo com resultados anteriores disponíveis para Cu_n clusters,(203–206) os clusters catiônicos apresentam valores absolutos maiores para a energia de ligação do que clusters neutros, enquanto os clusters aniônicos se situam entre eles. O mesmo comportamento para a energia de ligação em função dos estados de carga é obtido para Pt_n clusters.

Para Cu_n clusters, observou-se um efeito de alternância na estabilidade relativa em função do tamanho dos clusters para todos os estados de carga, isto é, clusters carregados são mais estáveis quando n é ímpar e clusters neutros são mais estáveis quando n é par, por exemplo, Cu_8 (Cu_9^+) apresenta maior valor para ΔE^2 do que Cu_9 (Cu_{10}^+). Nossos resultados de estabilidade estão em concordância com a literatura(204) e podem ser explicados pela presença ou ausência de elétrons desemparelhados (efeito de emparelhamento de elétrons). Este efeito pode ser correlacionado com a reatividade dos clusters por exemplo, em um estudo recente sobre Cu_n^- ($n = 7 - 11$) clusters, foi observado que aglomerados com um número par de átomos são mais reativos com O_2 do que clusters com um número ímpar de átomos.(304)

Em relação às curvas de E_b para Pt_n clusters, algumas discrepâncias à observação feita acima ocorre quando a curva parece dobrar-se, tal como, para Pt_4^+ , Pt_6^+ , Pt_{10}^+ , Pt_3^- , Pt_6^- , Pt_9^- , Pt_{10}^- , Pt_6^0 e Pt_{10}^0 . Estes dobramentos correspondem à maior estabilidade destes clusters, em acordo com os resultados obtidos para a estabilidade relativa, em que existem picos na curva de ΔE^2 para os mesmos tamanhos. Aqui, nota-se que, independentemente dos estados de carga, tanto Pt_6 quanto Pt_{10} apresentam maior estabilidade. Conforme já salientado, esses clusters também apresentam as mesmas estruturas geométricas para todos os estados de carga. Além disso, nossos resultados concordam com Adlhart et al (293) o qual sugere que Pt_4^+ , Pt_{10}^+ , Pt_6^- , Pt_9^- e Pt_{10}^- são clusters mágicos porque apresentam baixa reatividade com CH_4 .

4.2.2 Propriedades eletrônicas

Para obter uma compreensão profunda das propriedades eletrônicas, foram calculadas as seguintes propriedades: momento magnético total, m_T , momento de dipolo elétrico, diferença de energia entre o mais alto orbital molecular ocupado (HOMO) e o mais baixo orbital molecular desocupado (LUMO), E_g , centro de gravidade dos estados d ocupados, C_g , largura da banda, índice de hibridização $s-d$, eletroafinidade (DE), e o potencial de ionização (IP). Os resultados são mostrados na figuras 4.4, 4.5 e 4.6.

Momento magnético total: Para Cu_n^0 clusters, m_T tem um comportamento tipo zig-zag bem estabelecido, alternando entre $0 \mu_B$ para número par de átomos e $1 \mu_B$ para número ímpar de átomos, enquanto que para Cu_n^- e Cu_n^+ , obteve-se uma tendência oposta, ou seja, $0 \mu_B$ e $1 \mu_B$ para o número de átomos ímpar ou par, respectivamente. Este comportamento pode ser explicado pela estrutura eletrônica do átomo neutro de Cu, $3d^{10}4s^1$, que apresenta um elétron não pareado para um número ímpar de átomos de Cu, o que dá origem ao momento magnético. Assim, a polarização do spín ocorre nos orbitais tipo s deslocalizados.(305) Em contraste com os clusters Cu_n , o momento magnético total, m_T , nos clusters Pt_n é resultante da ocupação parcial dos estados $5d$, (305) não apresentando um comportamento oscilatório, e, portanto, não é possível qualquer correlação com o número par ou ímpar de elétrons de valência. No entanto, apresentam uma característica interessante: m_T possui um valor máximo para Pt_{10} nos estados catiônico, neutro e aniônico, o que pode ser favorecido pela estrutura piramidal altamente simétrica (não distorcida por efeito de Jahn-Teller) possibilitando alto acoplamento de troca, semelhantemente à regra de Hund para átomos regulares. Nossos resultados para m_T estão em boa concordância com resultados anteriores para Pt_n clusters.(251)

Momento de dipolo elétrico: Metade dos clusters Cu_n possuem um momento de dipolo igual a zero, enquanto os restantes apresentam um valor diferente de zero, por exemplo, Cu_3^0 tem o maior valor (0,69 Debye). Para Pt_n , a tendência também não é clara, no entanto, duas características surgem. Pt_7 tem o maior momento de dipolo, ou seja, 0,93 Debye. Em contraste, Pt_6 e Pt_{10} possuem momento de dipolo igual a zero; estes são clusters que possuem alta estabilidade, ou seja altos valores para a função de estabilidade, ΔE^2 , e, adicionalmente, alta hibridização $s-d$. Além disso, também pode ser notado que Pt_7 tem um dos mais baixos valores de ΔE^2 , o que pode indicar uma correlação entre o momento de dipolo e a estabilidade, assim como também foi observado para todos os TM clusters no capítulo 3, ou seja, TM clusters tendem reduzir o momento de dipolo elétrico para aumentar a estabilidade.

Energia do gap HOMO-LUMO: Para Pt_n^+ , Pt_n^0 e Pt_n^- , os gaps HOMO-LUMO estão entre 0 a 0,4 e, portanto, pequenos clusters Pt_n já tendem a mostrar um comportamento metálico. * Em contraste, Cu_n clusters apresentam uma dependência oscilatória dependendo se o número de elétrons de valência é par ou ímpar; enfatizando a possibilidade de variar o tamanho dos *gaps* de energia em função do tamanho do cluster e do estado de carga. Por exemplo, para Cu_n com um mesmo número de electrons, encontramos $E_g = 0,7 - 2,0$, o qual é reduzido para um número ímpar de elétrons, devido ao elétron s não emparelhado, enquanto o comportamento oposto é observado para Cu_n^+ e Cu_n^- . Consequentemente, estes resultados indicam que os pequenos clusters de Cu estão ainda

* Porém, não podem ser considerados metálicos devido aos valores finitos do *gap* HOMO-LUMO.

mais longe de serem sistemas metálicos devido ao grande tamanho dos *gaps* de energia HOMO-LUMO. Essas tendências obtidas para Pt_n e Cu_n podem ser explicadas, em parte, pela posição do nível de Fermi nos *bulks* de Pt e Cu. Para *bulk* de Pt, o nível de Fermi corta a banda *d* com uma alta densidade de estados enquanto para o *bulk* de Cu, o nível de Fermi corta a banda *sp* com uma baixa densidade de estados. Além disso, não foi encontrada uma relação entre os *gaps* de energia e a estabilidade relativa dos isômeros, exceto para alguns casos, tais como os clusters mágicos catiônicos de Pt com $n = 4$ e 6 átomos, em que o HOMO fica numa região de baixa densidade dos estados.

Centro de gravidade dos estados *d* ocupados: O centro de gravidade dos estados *d* ocupados, C_g , apresenta grandes oscilações, em particular, para os clusters Cu_n . Embora as oscilações estejam presentes, os valores de C_g aumentam em valor absoluto, indicando que o centro de gravidade dos estados *d* ocupados se afasta do HOMO. Assim, levando em consideração que o modelo da banda *d* (306, 307) possa ser válido para clusters, hipótese considerada por alguns estudos anteriores(308), podemos concluir que a reatividade depende do tamanho do cluster, fato que é suportado por resultados experimentais.(10, 293, 304)

Largura de banda dos estados *d* ocupados: O regime de tamanho dos clusters estudados nesse trabalho compreende o limite molecular, em que a densidade de estados é discretizada. Neste sentido, o termo *largura de banda* usado no presente texto refere-se à janela de energia em que os estados *d* ocupados se situam. Para ambos Cu_n e Pt_n clusters, em todos os estados de carga, a largura de banda dos estados *d* ocupados aumenta com o número de átomos dos clusters, o que é esperado devido ao alargamento dos estados *d* com o aumento da coordenação. Pequenas oscilações podem ser notadas na largura de banda, que podem ser atribuídas à estrutura atômica dos clusters, por exemplo, configurações de mais baixa energia 2D e 3D. Além disso, os clusters aniônicos tendem a apresentar menores valores para ECN e, conseqüentemente, a largura de banda desses clusters tende a ser ligeiramente estreitada em comparação com clusters neutros e catiônicos.

Índice de hibridização *s-d*: Para os clusters Pt_n de menor energia, picos na curva do índice de hibridização *s-d* estão localizados em Pt_6^+ , Pt_{10}^+ , Pt_6^- , Pt_9^- , Pt_{10}^- , Pt_{14}^- , Pt_6 , Pt_{10} e Pt_{14} . Portanto, podemos observar uma forte correlação entre a hibridização *s-d* e a função de estabilidade, assim como observado para todos os TM clusters neutros discutido no capítulo 3. Cálculos MP2 mostraram que de fato ocorre hibridização entre os estados 6s e 5d na formação da ligação Pt-Pt.(309) Além disso, como apontado anteriormente,(310) a ligação Pt-Pt é afetada pelas interações deslocalizadas *s-s*, que é maximizada pela hibridização *s-d* e concomitante desprezível hibridização *s-p*. Em particular, o alto índice de hibridização *s-d* para Pt_{10} , Pt_{10}^- e Pt_{10}^+ não leva à diminuição do momento magnético total, pelo contrário, estes aglomerados apresentam os maiores momentos magnéticos.

Esse resultado é contrário àqueles obtido para clusters de Ni, onde o início de significativa hibridização $s-d$, em torno de 10 átomos de Ni, é responsável pela redução dos momentos magnéticos.(57) Em geral, a hibridização $s-d$ para Pt_n é maior do que para Cu_n clusters, principalmente porque os elétrons d do Cu são mais localizados caracterizando níveis s e d bem separados.(57)

Eletroafinidade e potencial de ionização: Obtivemos um comportamento oscilatório par-ímpar para os resultados de DE e IP para os clusters de Cu_n , o que é atribuído aos efeitos de emparelhamento de elétrons. É mais difícil ionizar clusters com número par de átomos do que com um número ímpar, porque clusters com número par de átomos possuem camada eletrônica fechada. No entanto, é muito mais fácil anexar um elétron em clusters com número ímpar de átomos. Embora oscilações estejam presentes, existe um evidente aumento de DE e uma diminuição de IP. Não há um comportamento oscilatório semelhante para clusters de Pt_n devido à estrutura eletrônica, no entanto, como observado para Cu_n , DE aumenta e IP diminui, com exceção de poucos casos. Por exemplo, Pt_9 e Pt_{10} possuem grandes diferenças em DE e IP, o que está relacionado com a alta estabilidade do cluster Pt_{10} .

Quando apenas otimização local foi utilizada para relaxar as estruturas, encontramos que vDE (vIP) e aDE (aIP) são muito semelhantes para ambos os sistemas, com diferenças de energia menores do que $0,17\text{ eV}$. No entanto, quando as estruturas foram relaxadas usando um *método de otimização global* (seção 2.7.1), grandes diferenças entre vDE (vIP) e aDE (aIP) foram identificadas, em particular, para os seguintes sistemas: Cu_3 , Cu_6 (DE), Cu_6 , Cu_9 (IP), Pt_3 (DE), Pt_4 , Pt_9 (IP). Estas diferenças estão relacionadas com as grandes alterações estruturais devido ao aumento ou diminuição no número de elétrons, como pode ser visto na figura 4.1. Além disso, observamos que $DE^{Pt_n} > DE^{Cu_n}$, e, portanto, é mais fácil para anexar um elétron em Pt_n clusters do que em Cu_n clusters. Uma tendência semelhante é obtida para IP, $IP^{Pt_n} > IP^{Cu_n}$, e, portanto, é mais fácil para remover um elétron de Cu_n clusters, com exceção de Cu_4 (figura 4.6). Em geral, nossos resultados de DE e IP com *otimização global* melhoram enormemente o acordo com resultados anteriores (203, 205, 311–314) em comparação com os nossos resultados de DE e IP obtidos com *otimização local*.

4.3 Discussão

De acordo com nossos resultados, as propriedades são, em geral, muito suscetíveis ao estado de carga. Por exemplo, um único elétron pode alterar drasticamente a geometria de um cluster; um efeito que deve ser levado em conta em um estudo teórico, caso contrário, a comparação entre simulações e experimentos torna-se discrepante. Em particular, verificou-se uma clara tendência de que um aumento na densidade eletrônica provoca

alterações geométricas associadas com a diminuição do ECN, tanto para Cu_n quanto para Pt_n clusters, em acordo com resultados experimentais obtidos para clusters de Au_7 na fase gasosa através da espectroscopia vibracional, que mostram que a adição de um elétron favorece estruturas mais abertas.(45) Por outro lado, clusters catiônicos tendem a apresentar estruturas mais compactas com aumento nos valores do ECN, o que induz a transição 2D-3D para estes sistemas ocorrer mais rapidamente, ou seja, para um número menor de átomos. Estes efeitos de carga causam uma diminuição ubíqua na *largura de banda* dos estados d ocupados dos clusters aniônicos em comparação com clusters neutros ou catiônicos. Além disso, clusters de Pt tendem ser menos compactos do que os clusters de Cu, devido à natureza menos localizada dos estados d e maior hibridização $s-d$ em clusters de Pt, o que afeta o mecanismo de ligação, ou seja, aumenta o caráter direcional da ligação Pt-Pt, favorecendo estruturas mais abertas.

A análise das propriedades energéticas mostra que a curva de E_b para os ânions se situa entre os neutros e os cátions, indicando que os últimos apresentam energias de ligação superiores. Em geral, estas curvas aumentam quase monotonicamente com o tamanho para todos os estados de carga, sendo interrompidas em determinados tamanhos de números mágicos. Para Cu_n clusters observamos a característica oscilação ímpar-par devido ao efeito de emparelhamento de elétrons, ao passo que para Pt_n clusters, desvios abruptos nas curvas de E_b ocorrem para certos tamanhos, indicando uma maior estabilidade relativa desses clusters, o que é consistente com os resultados da função de estabilidade. Notavelmente, Pt_6 e Pt_{10} apresentam alta estabilidade para todos os estados de carga, assim como as mesmas estruturas são observadas para todos os estados de carga, ou seja, uma estrutura composta por triângulos 2D interligados para Pt_6 e uma estrutura piramidal composta por estruturas tipo Pt_6 para Pt_{10} . Nossos resultados indicam que a hibridização $s-d$ é um dos principais mecanismos de estabilização para os clusters Pt_n , para todos estados de carga. Os altos índices de hibridização $s-d$ para Pt_{10} , Pt_{10}^- e Pt_{10}^+ não levam a uma diminuição no momento magnético total, em vez disso, esses clusters apresentam os maiores momentos magnéticos, um resultado contrário àquele obtido para clusters de Ni, para os quais o surgimento de significativa hibridização $s-d$, em torno de 10 átomos de Ni, é responsável pela redução dos momentos magnéticos.(57) Dada a estrutura de alta simetria para Pt_{10} , o aumento no momento magnético de spin é atribuído ao favorecimento do acoplamento de troca ao invés de uma possível distorção de Jahn-Teller.

O emparelhamento de elétrons é um efeito bem conhecido para clusters de Cu,(204) o qual está presente em nossos resultados, onde a oscilação par-ímpar é ubíqua, influenciando o gap HOMO-LUMO, o momento magnético, a eletroafinidade, o potencial de ionização, o centro de gravidade dos estados d ocupados, e a função de estabilidade. No entanto, o comportamento do momento de dipolo elétrico e o índice de hibridização $s-d$ não apresentam a mesma tendência de alternância e possuem um comportamento mais complexo sem uma correlação direta com as outras propriedades. Por outro lado, para Pt clusters uma

tentativa de correlacionar o momento de dipolo com a estabilidade é sugerida. Altos índices de hibridização sd , estritamente relacionados com a estabilidade de Pt clusters, particularmente aumentam a deslocalização eletrônica e o caráter metálico diminuindo o momento de dipolo elétrico destes sistemas. Por exemplo, verificamos que os clusters mágicos Pt_6 e Pt_{10} possuem momento de dipolo elétrico nulo para todos os estados de carga. Adicionalmente, o centro de gravidade dos estados d ocupados apresentam grandes oscilações e, em geral, se afastam do HOMO. Isso evidencia a dependência da reatividade com o número de átomos e com o estado de carga. Em geral, Pt clusters apresentam menor HOMO-LUMO gap do que clusters de Cu principalmente devido à maior densidade de estados próximo ao HOMO para clusters de Pt. Nossos resultados não sugerem qualquer correlação entre altos momentos magnéticos e altos valores do HOMO-LUMO gap, assim como proposto por Xiao et al. (247)

Figura 4.2 – Distância de ligação média (d_{av}), número de coordenação efetivo (ECN), e raio do cluster (Raio) para as configurações dos mínimos globais putativos dos clusters de Cu_n e Pt_n ($n = 2 - 14$) nos estados catiônico, neutro, e aniônico, em função do número de átomos.

Figura 4.3 – Energia de ligação e função de estabilidade relativa para as configurações dos mínimos globais putativos dos clusters de Cu_n e Pt_n ($n = 2 - 14$) nos estados catiônico, neutro, e aniônico, em função do número de átomos.

Fonte: CHAVES et al (98)

Figura 4.4 – Momento magnético total (m_T), momento de dipolo elétrico, e *gap* HOMO-LUMO para as configurações dos mínimos globais putativos dos clusters de Cu_n e Pt_n ($n = 2 - 14$) nos estados catiônico, neutro, e aniônico, em função do número de átomos.

Fonte: CHAVES et al (98)

Figura 4.5 – Centro de gravidade dos estados d ocupados (C_g), largura de banda dos estados d ocupados, e índice de hibridização $s-d$ para as configurações dos mínimos globais putativos dos clusters de Cu_n e Pt_n ($n = 2 - 14$) nos estados catiônico, neutro, e aniônico, em função do número de átomos.

Fonte: CHAVES et al (98)

Figura 4.6 – Eletroafinidade (DE) e potencial de ionização (IP) para as configurações dos mínimos globais putativos dos clusters de Cu_n e Pt_n ($n = 2 - 14$) nos estados catiônico, neutro, e aniônico, em função do número de átomos. vDE, vIP, aDE, e aIP são definidos na seção 2.8.2

Capítulo 5

Efeitos da composição sobre as propriedades de $(\text{PtCu})_n$ clusters

5.1 Introdução

Clusters e nanopartículas (NPs) bimetálicas baseadas na platina têm atraído grande interesse, em particular devido às expectativas de que a mistura de átomos de Pt com diferentes átomos TM pode melhorar a reatividade para reações específicas, utilizando menores quantidades de Pt para diminuir o custo.(315–317) Por exemplo, NPs com estrutura tipo caroço-casca de Pt–Ru apresentam alta atividade para a oxidação preferencial de monóxido de carbono em hidrogênio,(318, 319) enquanto clusters de Pt depositados em NPs tipo caroço-casca de Au–Pd mostram atividade catalítica elevada para eletrooxidação de ácido fórmico.(320) Estudos recentes para eletrocatalisadores baseados em NPs com estrutura tipo caroço-casca de Pt–Cu obtiveram uma melhor atividade para a reação de redução de oxigênio em comparação com NPs puras de Pt.(50–52, 321–323) Nesse caso, foi sugerido que o aumento na reatividade é devido à transferência de carga entre átomos de Pt e Cu (relacionado à diferença na eletronegatividade de Pauling, ou seja, 2,28 para Pt e 1,90 para Cu),(271, 324) e ao encurtamento no comprimento das ligações Pt–Pt.(52) Ambos efeitos contribuem para mudar a distribuição dos estados d ocupados, e portanto, afeta a energia de adsorção do oxigênio, tal como sugerido através de experimentos por absorção de raios-X em NPs de Pt–Cu suportadas em carbono com grande área superficial.(53)

Portanto, o conhecimento atomístico do mecanismo de formação estrutural é crucial para melhorar o entendimento de TM clusters binários com propriedades específicas. Consequentemente, vários mecanismos têm sido sugeridos para compreender a formação de partículas binárias de TM, em particular, a segregação, a mistura e o ordenamento atômico nessas ligas.(18, 81) Apesar da sugestão de vários mecanismos (ver capítulo 1), a nossa compreensão atomística dos mecanismos para a formação de pequenos clusters binários baseados na Pt ainda está longe de ser completa, em particular devido às dificuldades

para identificar os efeitos dominantes ou primários para estabilização. Em particular, há poucos estudos sobre clusters de Pt–Cu em fase gasosa.(39–43) Além disso, várias questões relevantes permanecem sem solução. (i) Quais são os mecanismos estruturais que levam à formação das configurações com energia mais baixa? (ii) Quais são os principais fatores que levam à estabilização de clusters de Pt–Cu? (iii) Qual é a função da diferença de raio atômico ($R^{\text{Cu}} = 1.28 \text{ \AA}$ e $R^{\text{Pt}} = 1.39 \text{ \AA}$)(303) na formação das estruturas atômicas? (iv) A formação de clusters binários de Pt–Cu é favorecida para todas as composições, ou apenas para composições particulares? (v) Qual é a relação entre as propriedades dos clusters binários de Pt–Cu e seus respectivos clusters unários?

Afim de contribuir para a solução dessas questões, construímos um conjunto hierárquico de configurações binárias (mínimos locais) com base em um conjunto de estruturas unárias iniciais construídas a partir de uma vasta gama de geometrias. A partir dessas configurações, foi realizada uma investigação sistemática, baseada na DFT, das propriedades estruturais, energéticas, eletrônicas e magnéticas para $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ clusters, onde m indica o número total de átomos no cluster binário, $m = 2, 3, \dots, 14$, e $n = 0, 1, \dots, m$. Nossos cálculos mostram que a formação dos cluster de Pt–Cu é favorável para a maioria dos casos e há indícios claros para a formação inicial de configurações tipo caroço-casca neste regime de tamanho. Por exemplo, os átomos de Cu tendem a se situarem mais próximo do centro de gravidade dos sistemas. Além disso, as propriedades para os clusters binários apresentam um comportamento quase linear entre as propriedades de compostos unários correspondentes, e por conseguinte, ainda que as partículas possuam tamanho subnanométrico, os compostos unários desempenham um papel crucial nas propriedades físicas e químicas destes sistemas.

5.2 Resultados

Uma compreensão básica dos mecanismos atomísticos que levam à formação de clusters binários de Pt–Cu necessita de um conjunto confiável de configurações atômicas, que inclui, para um determinado tamanho e composição, o mínimo global putativo e isômeros de mais alta energia, que são importantes para comparação com resultados experimentais.(4) Seguindo a metodologia descrita na seção 2.7.2 obtivemos um conjunto hierárquico representativo de modelos estruturais para clusters $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$. Análise vibracional, com base em abordagens de diferenças finitas, foi realizado para assegurar que as nossas estruturas otimizadas são verdadeiros mínimos locais sobre a superfície de energia potencial. As configurações putativas de menor energia são mostradas na figura 5.1, enquanto que as configurações atômicas de mais alta energia não são mostradas, mas foram levadas em consideração em nossas análises (Apêndice D). Para se obter uma compreensão atomística dos mecanismos da formação estrutural, calculou-se um grande número de propriedades, tais como: energética (energia de excesso), estruturais (número de coordenação efetiva, comprimentos de ligação médios, ordem química e funções de distribuição radial), ele-

Figura 5.1 – Configurações DFT-PBE dos mínimos globais putativos para os clusters bimetalicos Pt_nCu_{m-n} , onde $m = 2 - 14$ e $n = 1, \dots, m$

Fonte: CHAVES et al (99)

trônicas (*gap* HOMO-LUMO, eletroafinidade, DE, potencial de ionização, IP, centro de gravidade e *largura de banda* dos estados *d* ocupados) e magnéticas (momento magnético).

Figura 5.2 – Energia de excesso por átomo, E_{exc} , para todos os clusters bimetaisicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$)

Fonte: CHAVES et al (99)

Todos os resultados serão discutidos a seguir enquanto que a descrição de algumas dessas análises está na seção 2.8.

5.2.1 Energia de excesso

Nossos resultados para a energia de excesso (ver definição na seção 2.8) através de cálculos DFT-PBE são mostrados na figura 5.2 para todos os sistemas e configurações, enquanto os testes para clusters de 13 átomos utilizando DFT-HSE06 (funcional híbrido) são mostrados no Apêndice D. Obtivemos que a energia de excesso tem um valor negativo para todas as composições de Pt–Cu, exceto a molécula diatômica Pt–Cu e o cluster $\text{Pt}_{13}\text{Cu}_1$, ambos têm energia de excesso positiva de 0,095 e 0,011 eV/átomo, respectivamente. Essa análise fornece uma forte evidência de que a formação de clusters binários Pt–Cu é energeticamente favorável para a maioria dos casos em comparação com os clusters unários correspondentes. O resultado para a molécula diatômica de Pt–Cu está de acordo com nossos cálculos para a energia de ligação, isto é, obtivemos uma energia de ligação de $-2,19$ eV/átomo para Pt_2 , $-1,55$ eV/átomo para Pt_1Cu_1 e $-1,14$ eV/átomo para Cu_2 . Assim, os dímeros de Pt–Cu podem ser obtidos experimentalmente apenas para os casos em que as colisões entre esses dímeros e os átomos de Pt são diminuídas drasticamente, o que é evidenciado por experimentos de ablação a laser relatados por Fabbi et al, (40) usando uma razão molar 2:1 (Pt:Cu). De fato, um grande número de colisões entre PtCu e Pt iria contribuir para formar dímeros Pt_2 devido à alta estabilidade de Pt_2 (maior energia de ligação).

Na figura 5.2 é mostrado que a energia em excesso diminui com o aumento do número de átomos de Pt, e um mínimo na curva de energia em excesso (máxima estabilidade relativa) é atingido para uma particular composição de Pt. Em geral, essa composição é dependente do tamanho do cluster devido a efeitos de confinamento quântico. Além disso, para casos particulares, $m = 13$, dois mínimos podem ser visualizados para diferentes composições de Pt ($n = 3, 7$), os quais são provenientes de efeitos eletrônicos, como explicado abaixo. No entanto, para a maioria dos casos, apenas um mínimo na curva de energia em excesso é encontrado em torno da composição 50%–50%, o que também é uma característica da liga Pt–Cu na fase bulk,(325) onde a estabilidade máxima é conseguida para a composição 50%–50% (estrutura romboédrica).

Para sistemas em que a ligação química é predominantemente promovida por s –elétrons, que é o caso dos clusters de Cu, as características gerais da estrutura eletrônica pode ser bem descrita pelo modelo de Jellium,(69) que prevê alta estabilidade para clusters com tamanhos em que há o fechamento das camadas eletrônicas, ou seja, 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, $\dots$ elétrons de valência.(68) Em contraste, para clusters de Pt, o cenário é mais complexo porque s –elétrons desempenham um papel apenas limitado, e, por conseguinte, o modelo de Jellium não é capaz de prever a estabilidade. Portanto, a questão que se coloca é a seguinte. Podemos obter clusters ricos em Cu que tenham a camada eletrônica preenchida assim como descritos pelo modelo de Jellium? A resposta não é simples, devido, principalmente, à dificuldade para satisfazer todos os requisitos, por exemplo, o número de elétrons de

Figura 5.3 – Número de coordenação efetiva, ECN, distância de ligação média, d_{av} , e parâmetro de ordem química, σ , para $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$, $m = 7, 14$. As linhas vermelhas conectam os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base *tight Tier2*, enquanto os quadrados pretos vazios indicam as configurações de mais alta energia. As linhas azuis ligam os resultados para as as configurações de mais baixa energia usando funções de base *light Tier1*

Fonte: CHAVES et al (99)

valência dependem da composição de um dado cluster. Em particular, para $\text{Pt}_3\text{Cu}_{10}$ o número de elétrons de valência é 40, considerando apenas um *s*-elétron de valência por átomo de Cu e 10 elétrons de valência por átomo de Pt. Notavelmente, este cluster apresenta maior energia em excesso do que os seus vizinhos $\text{Pt}_2\text{Cu}_{11}$ e Pt_4Cu_9 . Isso contribui para a formação de dois mínimos na curva de energia em excesso para 13 átomos.

5.2.2 Propriedades estruturais

Devido à grande quantidade de dados, a partir de agora, nossas análises e discussão vão se basear principalmente nos resultados obtidos para $m = 7$ e 14, enquanto que os resultados para todas as composições encontram-se resumidos no Apêndice D. Para se obter os comprimentos de ligação médios e os números de coordenação efetiva, foi empregado o conceito de coordenação efetiva, que resulta no número de coordenação efetivo, ECN_i , e os comprimentos de ligação ponderados, d_{av}^i , para todos os átomos do cluster. Os resultados médios são indicados por ECN e d_{av} , respectivamente (ver definição

Figura 5.4 – Distribuição atômica radial dos clusters bimetálicos Pt_nCu_{m-n} para $m = 7, 14$. A distância dos átomos são dadas com respeito ao centro de gravidade de cada cluster.

Fonte: CHAVES et al (99)

na seção 2.8.1). Embora ECN e d_{av} sejam muito úteis, eles não podem fornecer informações sobre o número de ligações homo- e hetero-atômicas dos clusters binários. Para obter essa informação, foi calculado o parâmetro de ordem química, σ ,⁽¹⁷⁹⁾ definido na seção 2.8.1. Além disso, para obter critérios sobre a localização das espécies químicas no cluster, foi calculado a distribuição radial (DR) em relação ao centro de gravidade do cluster. Os resultados estruturais estão mostrados nas figuras 5.3 e 5.4.

Apesar de que Cu e Pt na fase *bulk* possuam as mesmas estruturas cristalinas (ou seja, cúbica de face centrada), os clusters de Pt apresentam menor ECN do que os clusters de Cu, e portanto, esperamos que clusters binários de Pt-Cu possuam valores para ECN entre os resultados para os clusters unários, o que é de fato encontrado pelos nossos cálculos. Para clusters binários de 7 e 14 átomos, os valores para o ECN diminuí aumentando a concentração de Pt, no entanto, existe uma forte dependência com o número de átomos no cluster. Além disso, não existe uma correlação entre ECN e as energias totais relativas. Isto é, valores de ECN mais altos ou mais baixos não se correlacionam com as configurações de mais baixa energia. De fato, para a maior parte das composições, as configurações de mais baixa energia têm os valores de ECN intermediários entre os valores de ECN máximos e mínimos. No entanto, em geral, clusters de mais baixa energia ricos em Cu tendem a maximizar os valores de ECN enquanto clusters de menor energia ricos em Pt tendem a minimizá-lo em relação aos isômeros de mais alta energia, ver apêndice D. Esta tendência pode ser atribuída à forte localização dos estados d do Cu, o que aumenta a separação energética entre os estados d e s ,⁽⁵⁷⁾ enquanto clusters de Pt possuem maior hibridização $s-d$ e, portanto, favorecem a formação de estruturas mais abertas (semelhante ao caso de clusters de Au).⁽⁵⁶⁾

Em geral, os comprimentos de ligação médios aumentam com a concentração de Pt, o que é esperado devido ao menor comprimento de ligação de Cu_2 (2,21 Å) em comparação com Pt_2 (2,32 Å). Em princípio, para ligas na fase *bulk*, espera-se uma dependência linear com a concentração de Pt com base na lei de Vegard*,⁽³²⁶⁾ no entanto, para clusters de Pt-Cu menores do que 15 átomos, há pequenos desvios em relação ao comportamento linear esperado. Esses desvios podem ser explicados com base nas diferenças das estruturas atômica dos clusters unários correspondentes, Pt_m e Cu_m , e devido à liberação da energia de deformação dos clusters em fase gasosa.

Para pequenos clusters, como os estudadas neste trabalho, é difícil definir as regiões de caroço e de superfície, assim como usualmente se faz para partículas maiores.^(327, 328) Neste sentido, a função de DR é muito útil para identificar as tendências de localização dos átomos de Pt e Cu. Os resultados da função DR são mostrados na figura 5.4 e indicam claramente uma forte preferência dos átomos de Cu se localizarem mais próximos do

* Em particular, a lei empírica de Vegard⁽³²⁶⁾ sustenta uma relação linear entre o parâmetro estrutural de uma liga cristalina e as concentrações dos elementos constituintes, isto é, a constante de rede em ligas *bulk* resulta da interpolação linear entre as constantes de rede dos elementos puros que constituem esse material, onde o fator de interpolação é dado pela proporção da concentração dos constituintes.

centro de gravidade do cluster, enquanto os átomos de Pt estão localizados mais distantes do centro de gravidade. Consequentemente, mesmo para pequenos clusters existe uma tendência para a localização dos átomos de Pt e Cu, e, por conseguinte, a formação de NPs tipo caroço-casca (com átomos de Cu no caroço e os átomos de Pt na casca ou superfície), começa neste regime de tamanho. A localização dos átomos Pt e Cu são impulsionadas pelo tamanho atômico e liberação de tensão, os quais foram sugeridos e confirmados por vários estudos,(18, 81, 328) ou seja, átomos menores estão localizados na região do núcleo das partículas, enquanto que os átomos maiores estão localizados mais longe do centro de gravidade. Isso ocorre principalmente para as composições intermediárias, isto é, em torno de 50%–50%, em que a energia em excesso é mais elevada. Para composições muito perto dos clusters unários o comportamento é ligeiramente diferente e é dirigido pela força das ligações hetero- e homo-atômicas, como se segue: Para Pt_1Cu_m , o átomo de Pt tende a se localizar em locais mais coordenados, a fim de aumentar o número ligações Pt–Cu, uma vez que a energia de ligação de Pt–Cu é maior do que Cu–Cu. Um exemplo claro é o cluster Pt_1Cu_6 , que é um hexágono com um átomo central de Pt.

Nossos resultados para $m = 7$ e 14 indicam claramente a existência de ligações Pt–Pt e Cu–Cu nas configurações de mais baixa energia, o que também é válido para composições intermediárias, onde os maiores valores (em magnitude) de σ estão em torno de $-0,29$ e $-0,23$ para clusters com 7 e 14 átomos, e, portanto, longe da distribuição homogênea ideal ($\sigma = -1$). Em composições intermédias, o valor de σ é mais negativo e, em geral, diminui (em magnitude) com o tamanho do cluster, veja o Apêndice D. Isso significa que o valor mais profundo na curva de σ pode chegar a um valor positivo para partículas maiores e composições particulares (tais como 55 átomos), caracterizando a formação da estrutura tipo caroço-casca.

Embora a análise da ordem química fornece informações sobre a existência de ligações homo-atômicas para configurações de mais baixa energia em composições intermediárias, é impossível distinguir qual ligação homo-atômica (Pt–Pt ou Cu–Cu) realmente desempenha o papel mais importante. Através da nossa análise do número de ligações Cu–Cu, Pt–Cu e Pt–Pt (ver Apêndice D), encontramos que, para as composições em torno de 50%–50%, o número de ligações Cu–Cu é maior do que Pt–Pt. Em geral, esta é uma tendência para estabilização dos nossos clusters binários. As estruturas adotadas pela maioria das configurações de mais baixa energia tendem a minimizar o número de ligações Pt–Pt em relação aos isômeros de mais alta energia, enquanto o número de ligações Cu–Cu e Pt–Cu tende a ser maximizado, ainda que os átomos de Pt possuam uma maior energia de ligação. No entanto, a tendência para a maximização no número de ligações Pt–Cu diminui à medida que o tamanho do cluster aumenta (ver Apêndice D). Esta afirmação corrobora com a suposição de que o início da formação de estruturas tipo caroço-casca para composições intermediárias ocorre neste regime de tamanho, uma vez que os átomos de Cu tendem a se agregarem mais do que os átomos de Pt, que preferem ficar mais

Figura 5.5 – Momento magnético total, m_T , em função do número de átomos de Pt nos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{7-n}$ e $\text{Pt}_n\text{Cu}_{14-n}$. Quadrados vazios (pretos) indicam m_T para isômeros de mais alta energia, enquanto as linhas contínuas indicam os resultados para as configurações de mais baixa energia (mínimos globais putativos). As linhas vermelhas são para os resultados usando funções de base *Tight Tier2*, enquanto a linha azul indica os resultados para a base *light Tier1*

Fonte: CHAVES et al (99)

afastados do centro de gravidade, ao mesmo tempo que separados uns dos outros.

5.2.3 Propriedades magnéticas

O momento magnético total, m_T , para todas as configurações de $\text{Pt}_n\text{Cu}_{7-n}$ e $\text{Pt}_n\text{Cu}_{14-n}$ são mostrados na figura 5.5, enquanto os resultados restantes estão mostrados no material suplementar. É importante salientar que todas as configurações otimizadas foram inicializadas com um elevado momento magnético total com base nas regras de Hund para a construção da densidade eletrônica e, ao longo da otimização, os momentos magnéticos foram permitidos variar. Em relação aos cálculos usando as funções base *light-Tier1* com um parâmetro gaussiano de suavização de $0,10 \text{ eV}$, apenas alguns dos resultados para m_T são números inteiros, o que pode ser visto na figura 5.5. Tais momentos magnéticos fracionários podem ser explicados pelo parâmetro de suavização de $0,10 \text{ eV}$, que afeta ligeiramente os resultados para clusters com grande concentração de átomos de Pt, devido à pequena separação energética entre LUMO e HOMO, no entanto, uma diminuição no parâmetro gaussiano de suavização para $0,010 \text{ eV}$ produz números inteiros para os momentos magnéticos totais, o que é esperado para clusters pequenos, uma vez que neste regime de tamanho o magnetismo é mais relacionado ao modelo de Heisenberg do que o modelo de Stoner devido à baixa coordenação.

Para clusters com pequenas concentrações de Pt, observou-se que a maior parte das configurações possuem m_T entre 0 e $1,0 \mu_B$, o que é esperado com base nos resultados de clusters Cu_n . Por exemplo, o momento magnético total de clusters Cu_n oscila entre $0 \mu_B$ (número par de elétrons nos clusters Cu_m) e $1,0 \mu_B$ (número ímpar de elétrons nos

Figura 5.6 – Diferença de energia (*gap*) entre os estados LUMO e HOMO, HOMO-LUMO, eletroafinidade, DE, e potencial de ionização, IP, em função do número de átomos de Pt nos clusters bimetálicos Pt_nCu_{7-n} e Pt_nCu_{14-n} .

Fonte: CHAVES et al (99)

clusters Cu_m). Um aumento na concentração de Pt contribui para aumentar os momentos magnéticos totais para as configurações de mais baixa energia, assim como os momentos magnéticos calculados para os isômeros de maior energia, onde um valor máximo para m_T é obtido para $Pt_{13}Cu_1$; no entanto, devemos lembrar que ambos os sistemas Cu e Pt na fase *bulk* são não-magnéticos, o que está em concordância com a critério de Stoner.(329) Assim, espera-se que para partículas maiores de PtCu (nanoligas), o momento magnético total deve tender a $0 \mu_B$. Curiosamente, contudo, existem muitas configurações de PtCu de mais alta energia com pequena concentração de Cu que apresentam momentos magnéticos nulos, o que é favorecido pela estrutura atômica. Esta é uma consequência direta desse regime de tamanho devido à forte interação entre os graus de liberdade estruturais e eletrônicos, ou seja, uma determinada estrutura atômica (que pode não ter relação com a estrutura na fase *bulk*) determina o seu momento magnético.

5.2.4 Propriedades eletrônicas

Para obter uma melhor compreensão das propriedades eletrônicas dos clusters $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$, calculou-se a diferença de energia entre o LUMO e o HOMO em função do número de átomos de Cu e Pt para todas as configurações, figura 5.6. Para clusters de PtCu com alta concentração de Cu, a tendência segue um comportamento oscilatório tipo zig-zag com valores altos para um número par de átomos de Cu, a mesma tendência observada para clusters de Cu unários. De um modo geral, a magnitude do gap HOMO-LUMO diminui com o aumento da concentração de Pt, o que é esperado porque clusters de Pt possuem *gaps* HOMO-LUMO que estão mais próximos de zero. Por exemplo, a configuração de menor energia para Pt_{14} possui um gap de energia de 0.044 eV. Este comportamento é também uma consequência (em parte) da alta densidade de estados (DOS) próxima à energia de Fermi da Pt em fase *bulk*, enquanto que Cu *bulk* tem baixa DOS próxima à energia de Fermi. As exceções na figura 5.6 são Pt_1Cu_6 e Pt_5Cu_9 , para os quais obtemos gaps de energia de 1,620 eV e 0,839 eV, respectivamente, e para esses dois casos, as configurações de menor energia possuem os maiores *gaps* entre todos os sistemas com a mesma composição. Além disso, o suposto cluster mágico $\text{Pt}_3\text{Cu}_{10}$ possui o maior *gap* HOMO-LUMO em comparação com todos os demais clusters de 13 átomos, ver Apêndice D. No entanto, além dessas exceções, nossos resultados não sugerem correlação entre a magnitude do *gap* HOMO-LUMO e as configurações de mais baixa energia identificadas para cada composição.

Os valores para o *gap* HOMO-LUMO obtidos a partir do funcional PBE são sempre subestimados em relação aos resultados obtidos usando o funcional híbrido HSE06, enquanto o mesmo comportamento deve ser encontrado para potenciais de ionização (IP) e eletroafinidade (DE) se essas energias forem calculadas a partir dos níveis de energia (e não da energia total). Este fato pode estar associado com problemas já conhecidos relacionados com os cálculos DFT-GGA, por exemplo, erros de deslocalização eletrônica.(330) No entanto, a análise das curvas do *gap* HOMO-LUMO obtidas a partir das duas abordagens mostra que eles seguem basicamente a mesma tendência e comportamento (ver Apêndice D).

Para melhorar a análise eletrônica dos clusters $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$, foi calculado DE e IP tanto vertical quanto adiabático (definidos na seção 2.8.2), que são quantidades importantes empregadas para caracterizar a reatividade de clusters.(10, 331) Os resultados para os clusters $\text{Pt}_n\text{Cu}_{7-n}$ e $\text{Pt}_n\text{Cu}_{14-n}$ são também mostrados na figura 5.6. Nossos resultados mostram que a relaxação da estrutura atômica por causa da adição ou extração de um elétron não afeta os resultados de DE e IP, e consequentemente, DE e IP adiabático e vertical são praticamente as mesmas (diferenças menores do que 60 meV). Os resultados para clusters unários Cu_7 e Cu_{14} apresentam menor DE e IP do que Pt_7 e Pt_{14} clusters; ADE = 1,885 eV (Cu_7), 1,954 eV (Cu_{14}), 2,849 eV (Pt_7), e 3,050 eV (Pt_{14}), portanto,

espera-se que os resultados de DE e IP possam oscilar, no entanto, devem alcançar os valores de DE e IP de Pt₇ e Pt₁₄, o que de fato pode ser observado pelos nossos resultados, figura 5.6. A magnitude de DE aumenta ligeiramente com o número de átomos, enquanto que o oposto pode ser observado para IP, ou seja, Pt_nCu_{14-n} tem valores de IP menores do que Pt_nCu_{7-n}, indicando que é mais fácil de remover um elétron para clusters maiores. Para Pt_nCu_{14-n}, os resultados de DE e IP são quase os mesmos para $n > 5$, o que indica que a concentração de Pt domina os resultados, enquanto que para pequenas concentrações de Pt, os átomos de Cu impulsionam as oscilações, devido à natureza dos estados eletrônicos que estão envolvidos nas interações.

Para a análise da densidade de estados, foi empregado o modelo da banda d proposto por Hammer e Nørskov,(306) onde eles sugeriram que a distância do centro de gravidade dos estados de valência d com respeito ao nível de Fermi pode ser correlacionada com a energia de adsorção de um adsorbato sobre superfícies de metais de transição. Esse modelo tem sido utilizado em vários estudos.(332, 333) Consequentemente, esta análise pode ser útil para a obtenção de uma melhor compreensão da estrutura eletrônica e, possivelmente, achar composições mais favoráveis para adsorção molecular. A determinação do centro de gravidade dos estados ocupados d bem como a largura de banda dos estados de valência d foram obtidos através de uma integração simples de Simpson sobre a densidade de estados projetada para cada número quântico de momento angular ($s, p, d, f, \dots$) para cada espécie química, ou seja, Pt e Cu.

O centro de gravidade dos estados d ocupados e de valência foi calculado como uma função do número de átomos de Pt, mostrado na figura 5.7 para todas as configurações. Para clusters muito pequenos (2 a 4 átomos), é difícil achar um comportamento característico, porém, há uma tendência mais bem estabelecida para sistemas maiores do que 4 átomos. A grosso modo, as curvas para esses sistemas apresentam uma forma de parábola invertida para todos os sistemas, ou seja, para clusters ricos em Cu, o centro de gravidade dos estados de valência d se encontram mais longe do nível de Fermi. A medida que mais átomos de Pt são incluídos, para a maioria dos sistemas, o centro de gravidade se desloca para mais próximo do nível de Fermi, atingindo um máximo em torno da composição de 50% de átomos de Pt. Além desta composição, ou seja, para clusters ricos em Pt, há uma diminuição quase linear dessas curvas. Em suma, esses resultados mostram que, possivelmente, clusters de PtCu com composições em torno de 50% de átomos de Pt, podem ser mais favoráveis para adsorção molecular. Esse resultado é importante, uma vez que os mesmos clusters são mais favoráveis para a formação da liga (resultados de energia em excesso). Por outro lado, a densidade de estados também foi analisada medindo a *largura de banda* dos estados ocupados de valência d . Em geral, como mostra a figura D.11 no apêndice D, os clusters ricos em Cu apresentam *largura de banda* mais estreita do que Pt, ou seja, os estados $3d$ do Cu são mais localizados do que os estados $5d$ da Pt. Isso pode ser explicado pela maior hibridização $s - d$ dos clusters de Pt, em que o orbital

Figura 5.7 – Centro de gravidade dos estados d ocupados (valência) em função do número de átomos de Pt para clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ (onde $m = 2, 3, \dots, 14$ e $n = 0, 1, \dots, m$) de menor energia.

Fonte: Elaborada pelo autor

deslocalizado $6s$ tem influência sobre os orbitais $5d$. As curvas para a *largura de banda*, em função do tamanho, que conectam os limites entre os clusters unários de Cu e Pt, seguem um crescimento quase linear.

5.2.5 Discussão

Neste trabalho, foi feito um estudo sistemático de clusters $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ com $m = 2, 3, \dots, 14$ e $n = 0, 1, \dots, m$, empregando cálculos DFT-PBE. Usando o método de amostragem estrutural apresentado na seção 2.7.2, obteve-se um conjunto representativo e hierárquico de estruturas atômicas com base em suas energias totais relativas, que inclui o mínimo global putativo, figura 5.1, e configurações de mais alta energia para todas as composições de $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$. Assim, com base nos modelos estruturais selecionados, foi analisado a estabilidade e as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas em função da concentração de Pt para todos os tamanhos.

Encontramos, exceto para o dímero Pt–Cu e para o cluster $\text{Pt}_{13}\text{Cu}_1$, energia de excesso negativa para todos os clusters, e portanto, há uma forte evidência para a formação de clusters Pt–Cu binários. Além disso, nossos resultados sugerem que a formação de

estruturas tipo caroço-casca se inicia já neste regime de tamanho, como um mecanismo de estabilidade. Esta suposição é baseada em três observações principais, a saber: (i) devido ao menor raio atômico dos átomos de Cu (por exemplo, $R^{\text{Cu}} = 1.28 \text{ \AA}$ e $R^{\text{Pt}} = 1.39 \text{ \AA}$),⁽³⁰³⁾ encontramos através da distribuição radial, que para as configurações de mais baixa energia, os átomos de Cu tendem a se localizar mais próximos do centro de gravidade dos clusters enquanto os átomos de Pt tendem a ficar mais afastados, o que ajuda a liberar a energia de deformação. (ii) A análise da ordem química indica claramente a existência de ligações Pt–Pt e Cu–Cu nas configurações de mais baixa energia, o que também é válido para as composições intermédias. O valor mais negativo de σ varia de $-0,33$ (5 átomos) para $-0,11$ (13 átomos), longe da distribuição homogênea ideal ($\sigma = -1$), indicando também que, em geral, estes valores diminuem (em magnitude) com o tamanho do cluster. (iii) A análise do número de ligações Cu–Cu, Pt–Cu e Pt–Pt mostra que para as composições em torno de 50%–50%, o número de ligações Cu–Cu é maior do que Pt–Pt, ou seja, átomos de Cu tendem a se agregar mais do que os átomos de Pt, que preferem se localizar separados uns dos outros mais afastados do centro de gravidade, proporcionando liberação de tensão através das relaxações na fase gasosa. De fato, a tendência para diminuir o número de ligações Pt–Pt, aumentando o número de ligações Cu–Cu e Pt–Cu é um mecanismo ubíquo para estabilizar os clusters binários de PtCu, embora a ligação Pt–Pt seja mais forte.

Apesar de pequenos desvios, a figura 5.3 mostra que os comprimentos de ligação médios, d_{av} , de todos os clusters Pt–Cu aumentam quase linearmente em função do número de átomos de Pt, o que é esperado devido ao grande raio atômico dos átomos de Pt. Consequentemente, em primeira aproximação, o mesmo comportamento observado para as ligas na fase bulk (Lei de Vegard⁽³²⁶⁾) pode ser observado para esses pequenos clusters, no entanto, como mencionado, os desvios do comportamento linear ocorrem devido aos efeitos de confinamento quântico neste regime de tamanho.

Além disso, a formação da liga Pt–Cu não contribui para alterar as propriedades magnéticas dos clusters em comparação com os correspondentes unários. Por exemplo, os altos momentos magnéticos observados para os clusters binários são dominados pela contribuição dos átomos de Pt, enquanto que o momento magnético total dos clusters de Cu oscilam entre 0 e $1 \mu_B$. Tendência semelhante pode ser observada para o *gap* de energia HOMO-LUMO, o qual é dominada pela contribuição dos átomos de Cu, ou seja, grandes *gaps* de energia podem ser observados para baixas concentrações de Pt. Notavelmente, os resultados para a análise da densidade de estados mostram que o centro de gravidade dos estados ocupados d de valência se aproxima linearmente do HOMO quando átomos de Pt são incluídos em um cluster unário de Cu, formando um cluster bimetálico Pt–Cu. Em particular, a composição em torno de 50% apresenta a maior aproximação possível ao HOMO, o que sugere que esses clusters possuam potencial para aplicações de reatividade (fato que foi abordado no capítulo 6). Em suma, nossos cálculos proporcionam uma melhor compreensão da estabilidade, das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas dos

clusters de Pt–Cu em função da concentração de Pt, assim como um melhor entendimento dos mecanismos de formação estrutural desses clusters binários.

Capítulo 6

Adsorção de moléculas diatômicas sobre TM clusters unários e binários

6.1 Introdução

Embora vários estudos tenham sido conduzidos em relação a clusters bimetálicos Pt-TM,(29, 47, 48, 315–317) o atual entendimento sobre o papel da liga e dos efeitos de tamanho sobre as propriedades de reatividade desses sistemas está ainda longe de ser satisfatório em comparação com o nosso conhecimento relacionado às superfícies bimetálicas.(29) Em grande parte, isso se deve à possibilidade de combinar os efeitos que emergem a partir da combinação de duas ou mais espécies TM com efeitos de tamanho que emergem de partículas finitas.(334) Como já discutido nos Capítulos 1 e 5, nanoligas de Pt-Cu têm atraído grande interesse nos últimos anos,(52) principalmente, devido à maior atividade catalítica desses sistemas para reações de oxi-redução em comparação com nanopartículas unárias de Pt,(52) mostrando que a formação de ligações hetero-atômicas pode desempenhar um papel crítico na melhoria da seletividade, atividade e estabilidade em comparação com os correspondentes metais unários.(50, 51) Por exemplo, CO obtido da reforma de hidrocarbonetos pode envenenar dispositivos de célula à combustível à base de hidrogênio.(318) Consequentemente, dependendo da composição ou estrutura da superfície, a liga pode evitar o envenenamento através de oxidação seletiva.

Com base no menor raio atômico do átomo de Cu (1,28 Å),(303) em comparação com o átomo de Pt (1,39 Å)(303) e energias de segregação para Cu e Pt em superfícies, espera-se que os átomos de Cu se localizem em camadas sub-superficiais em superfícies de Pt, no entanto, estudos experimentais recentes têm mostrado que átomos de Cu próximos à superfície podem avançar para a camada superficial devido à quimiossorção de CO.(335) Esse comportamento não é intuitivo, uma vez que átomos de Cu são menos reativos do que os átomos de Pt na interação com CO, e de fato, CO se liga mais fortemente com superfícies de Pt. No entanto, em sistemas bimetálicos a presença de átomos de

Figura 6.1 – Configurações DFT-PBE mínimas globais putativas para Pt_{13} , Pt_7Cu_6 , e Cu_{13} clusters no estado neutro.

Fonte: Elaborado pelo autor

Cu localizados próximos aos sítios de Pt contribuem para fortalecer a adsorção de CO sobre átomos de Pt. Mesmo hoje em dia, esta é uma questão em debate, embora, haja algumas proposições para explicar esse fenômeno, por exemplo, o aumento da localização da densidade de carga do Cu, que contribui para aumentar a retrodoação para as moléculas de CO.(335) De fato, um aumento não esperado na força de adsorção também ocorre para outras superfícies bimetalicas, por exemplo, através da inclusão de Ag (menos reativo) sobre a superfície de Rh.(336) Para clusters bimetalicos, obteve-se um comportamento similar à superfície para Ag–Rh,(337) no entanto, para Pt–Cu clusters esse estudo ainda não foi realizado e um entendimento definitivo do processo de adsorção molecular sobre esses sistemas permanece longe de ser satisfatório.

Neste trabalho, foram realizados cálculos usando DFT-GGA afim de analisar o processo de adsorção de CO, NO e OH sobre clusters neutros e carregados de Pt_{13} , Cu_{13} e Pt_7Cu_6 . Em particular, este estudo permite investigar efeitos de carga e da composição sobre o processo de adsorção, que constitui um importante passo para o entendimento do complexo ciclo catalítico desses sistemas. Em particular, a adsorção de CO, NO e OH está relacionada à importantes aplicações tecnológicas. Por exemplo, a redução de CO e NO sobre superfícies metálicas são reações importantes para o controle da poluição,(338) assim como para células à combustível,(315, 339) enquanto a interação de hidroxilas com superfícies metálicas possuem diversas aplicações tecnológicas, por exemplo, corrosão, eletrólise e tecnologia de células à combustível.(340)

6.2 Resultados

6.2.1 Sistemas na fase gasosa

Neste projeto, utilizou-se como modelo as estruturas mais estáveis para os clusters de Cu_{13} , Pt_7Cu_6 e Pt_{13} , indicados na figura 6.1, obtidas dos estudos reportados nos Capítulos 4 e 5; o último para o cluster bimetalico. Em particular, a escolha do cluster bimetalico com tal composição está relacionada com o fato de que, como reportado no

Tabela 6.1 – Propriedades das moléculas diatômicas e TM clusters de 13 átomos. Comprimento de ligação de equilíbrio, d_0 (em Å), comprimentos de ligação médios, d_{av} (em Å), frequências vibracionais, ν (em cm^{-1}), número de coordenação efetiva, ECN (em número de vizinhos mais próximos), energia de ligação, E_b (em $\text{eV}/\text{átomo}$), e a multiplicidade de spíns, M . Os resultados experimentais(1) são indicados por $\star$.

	d_0	ν	E_b	M
CO	1.14	2127	−5.84	1
	1.13 $\star$	2170 $\star$	−5.62 $\star$	
NO	1.16	1887	−3.73	2
	1.14 $\star$	1904 $\star$	−3.32 $\star$	
OH	0.98	3598	−2.39	1
	0.97 $\star$	3738 $\star$	−2.32 $\star$	
	d_{av}	ECN	E_b	M
Cu_{13}^+	2.459	5.691	−2.54	1.00
Cu_{13}^0	2.456	5.697	−2.34	2.00
Cu_{13}^-	2.459	5.670	−2.43	1.00
Pt_7Cu_6^+	2.535	5.348	−3.48	4.00
Pt_7Cu_6^0	2.535	5.351	−3.30	3.00
Pt_7Cu_6^-	2.539	5.370	−3.40	2.00
Pt_{13}^+	2.583	4.303	−4.11	4.00
Pt_{13}^0	2.584	4.286	−3.89	3.00
Pt_{13}^-	2.583	4.219	−3.97	2.00

Fonte: Elaborado pelo autor

Capítulo 5, para composições Pt:Cu em torno de 1:1, o centro de gravidade dos estados d ocupados se aproxima do HOMO, o que pode ser importante para o processo de adsorção molecular, fato que será abordado neste capítulo. As propriedades mais importantes de CO, NO, OH, e dos clusters de Cu_{13} , Pt_7Cu_6 , e Pt_{13} em fase gasosa encontram-se resumidas na tabela 6.1, conjuntamente com as respectivas comparações com os resultados experimentais.(1) Para CO, NO, e OH, os comprimentos de ligação de equilíbrio, d_0 , são maiores do que os resultados experimentais por cerca de 1,0%, o que implica frequências vibracionais menores do que os resultados experimentais (1,98% para CO, 0,89% para o NO, 3,75% para OH). Como esperado a partir de resultados anteriores,(119) encontramos grandes desvios para a energia de ligação, em particular, 3,91% para CO, 12,35% para NO, 3,02% para OH. Para os clusters com 13 átomos, verificou-se que os parâmetros estruturais calculados, ou seja, a distância de ligação média, d_{av} , e o número de coordenação efetivo (ECN) são aproximadamente os mesmos para os clusters nos estados de carga catiônico, neutro, e aniônico, uma vez que consideramos apenas a otimização local para os efeitos da carga, ou seja, são praticamente as mesmas estruturas com diferenças menores do que 2,0%.

6.2.2 Moléculas diatômicas adsorvidas sobre TM_{13} clusters

Seguindo o procedimento descrito na Seção 2.7.3, obtivemos as configurações de menor energia para CO, NO e OH adsorvidos em clusters de 13 átomos nos estados de carga catiônico (+), neutro (0), e aniônico (−), veja figura 6.2. Em particular, a consideração de um grande número de configurações de maior energia (apêndice E) pode ajudar a entender a comparação com resultados experimentais. Para obter uma profunda compreensão da interação entre adsorbatos e clusters, calculamos várias propriedades energéticas, estruturais, eletrônicas e vibracionais, tabela 6.2, que serão discutidas abaixo.

Energia de adsorção: Para uma melhor compreensão das interações molécula-cluster (MO/TM_{13}), calculamos a energia de adsorção, E_{ad} , assim como definida na Seção 2.8.4. Os resultados para E_{ad} são mostrados na tabela 6.2, figura 6.3, e apêndice E. Como esperado, a partir de estudos anteriores para CO/TM, (28, 304, 341) CO liga-se aos átomos do cluster via C, maximizando a sobreposição do orbital molecular σ mais alto ocupado, localizado no átomo de C, com estados TM vazios, de acordo com a simetria correta dos orbitais (regras de Woodward-Hoffmann). Pode ser visto na figura 6.3 que a magnitude da energia de adsorção aumenta com a diminuição da coordenação dos sítios de adsorção para todos os estados de carga. As configurações de mais baixa energia possuem ângulo O-C-TM em torno de 180° , o que contribui para maximizar a sobreposição entre os orbitais σ e os orbitais d . De acordo com estudos anteriores, a energia de adsorção é maior para CO/Pt do que CO/Cu, que pode ser explicado pela ocupação total dos estados d do Cu. Por exemplo, $E_{\text{ad}} = -2,46 \text{ eV}$ para $\text{CO}/\text{Pt}_{13}^0$, enquanto esse valor é muito menor ($-1,23 \text{ eV}$) para $\text{CO}/\text{Cu}_{13}^0$ e, diferença semelhante pode ser encontrada em sítios com coordenação dupla (2-fold) ou tripla (3-fold). Consequentemente, esperamos que CO se ligue nos átomos de Pt para Pt_7Cu_6 para diferentes estados de carga, o que foi, de fato, obtido por nossos resultados, figura 6.2

Obtivemos um aumento na energia de adsorção de $-2,46 \text{ eV}$ ($\text{CO}/\text{Pt}_{13}^0$) para $-2,65 \text{ eV}$ ($\text{CO}/\text{Pt}_7\text{Cu}_6^0$) (ou seja, um aumento de 7,7%), o que pode ser atribuído à liga PtCu e depende do sítio de coordenação e das espécies químicas dos átomos que são vizinhos mais próximos (NN) do sítio de adsorção, consulte a tabela E.1 no apêndice E. Por exemplo, o aumento é maior para os sítios com coordenação tripla, característica que pode ser observada para todos os estados de carga. Além disso, nossa análise indica que $\text{NN} = 5$ com 3 átomos de Cu e 2 átomos de Pt maximizam o aumento da energia de adsorção e, portanto, indica um papel importante da distribuição dos átomos de Cu e Pt no sistema binário (veja figura E.3 no apêndice E).

Em contraste com CO, NO prefere se ligar em sítios 2-fold em Cu_{13}^+ , Cu_{13}^- , Pt_{13}^+ , Pt_{13}^0 , Pt_{13}^- , em sítio 3-fold em Cu_{13}^0 , e sobre um único átomo (1-fold) em Pt_7Cu_6 para todos estados de carga, com o átomo N se ligando aos átomos TM. Assim, NO possui preferência

Tabela 6.2 – Propriedades de adsorção de moléculas (MO = CO, NO, e OH) sobre o TM₁₃ clusters (Cu₁₃, Pt₇Cu₆ e Pt₁₃) nos estados de carga catiônico, (+), neutro (0), e aniônico (−), para as configurações de menor energia. Energia de adsorção (E_{ad} , em eV), distância MO-TM₁₃ de equilíbrio, distância (d_{MO-TM} , em Å), mudanças relativas nos comprimentos de ligação médio de TM₁₃ clusters (Δd_{av} , em %), alterações relativas no número de coordenação efetiva (ECN) para TM₁₃ clusters (ΔECN , em %), distância de ligação de equilíbrio para CO, NO, OH (d_0 , em Å), e frequência de vibração molecular de CO, NO e OH (ν , em cm^{−1})

		Cu ₁₃			Pt ₇ Cu ₆			Pt ₁₃		
		+	0	−	+	0	−	+	0	−
E_{ad}	CO	−1.37	−1.23	−1.33	−2.65	−2.65	−2.72	−2.48	−2.46	−2.41
	NO	−1.28	−1.44	−1.56	−2.92	−2.87	−2.90	−2.49	−2.68	−2.69
	OH	−3.42	−3.70	−3.55	−3.67	−3.69	−3.70	−3.73	−3.60	−3.49
d_{MO-TM}	CO	1.83	1.82	1.80	1.84	1.82	1.82	1.84	1.83	1.83
	NO	1.94	1.99	1.92	1.80	1.79	1.80	2.01	1.99	1.99
	OH	1.92	1.95	1.99	2.05	2.03	1.95	2.11	2.13	2.16
Δd_{av}	CO	0.19	0.24	0.22	0.11	0.13	0.18	0.38	0.34	0.27
	NO	0.33	0.47	0.21	0.06	−0.05	−0.05	−0.27	−0.14	−0.13
	OH	0.34	0.17	0.21	0.39	−0.09	−0.25	−0.74	−0.65	−0.54
ΔECN	CO	0.58	0.49	0.48	−0.32	0.03	0.03	2.10	1.22	0.44
	NO	0.30	−1.05	−0.38	−2.25	−2.91	−2.70	−6.61	−5.79	−6.33
	OH	0.33	−0.55	0.37	0.55	−3.81	−2.16	−7.17	−7.27	−7.25
d_0	CO	1.14	1.15	1.16	1.15	1.16	1.17	1.15	1.16	1.17
	NO	1.20	1.22	1.22	1.16	1.17	1.19	1.19	1.21	1.22
	OH	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.97	0.98	0.97	0.97
ν	CO	2084	2031	1970	2042	1994	1941	2050	2008	1957
	NO	1573	1453	1519	1830	1767	1690	1583	1525	1469
	OH	3691	3708	3690	3670	3659	3664	3646	3654	3656

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 6.2 – Configurações DFT-PBE mínimas globais putativas para a adsorção de CO, NO e OH sobre Pt₁₃, Pt₇Cu₆, e Cu₁₃ clusters nos estados catiônico, neutro e aniônico.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura 6.3 – Energia de adsorção, para a adsorção de CO, NO e OH sobre Pt_{13} , Pt_7Cu_6 , e Cu_{13} clusters nos estados catiônico, neutro e aniônico, em função dos sítios de coordenação. Os correspondentes símbolos sem linha representam as configurações de mais alta energia para cada sistema.

Fonte: Elaborado pelo autor

para se ligar em sítios de maior coordenação do que CO, o que está relacionado com a natureza e localização do elétron desemparelhado no HOMO de NO. Além disso, os ângulos O-N-TM se desviam de 180° para NO/ Pt_7Cu_6 , que também está relacionado com a localização do HOMO de NO e sua interação com TM_{13} clusters. Devido à grande magnitude da energia de ligação entre NO-Pt, NO se liga aos átomos de Pt no cluster bimetalico PtCu. Para NO/ Pt_7Cu_6 , obtivemos grandes aumentos para a energia de adsorção devido à formação da liga, sendo que a tendência segue o mesmo padrão que CO (inclusive a composição ótima dos átomos em torno do sítio de adsorção, consulte figura E.3

no apêndice E). As energias de adsorção são quase as mesmas (diferenças menores do que 0,10 eV) para NO e CO sobre Cu₁₃ e Pt₁₃, no entanto, descobrimos que a energia de adsorção de NO/Pt₇Cu₆ é em torno de 0,20 – 0,30 eV maior do que para CO/Pt₇Cu₆. Consequentemente, podemos concluir que os efeitos de aumento na energia de adsorção dependem também da espécie química envolvida, o que pode afetar a transferência de carga em clusters bimetálicos.

Nossos resultados mostram claramente que tanto CO quanto NO se ligam mais fortemente sobre Pt₁₃ do que sobre Cu₁₃, com diferenças em torno de 50-120%, o que favorece a adsorção de CO e NO em sítios de Pt sobre o cluster binário PtCu, no entanto, o mesmo comportamento não vale para OH. A energia de adsorção possui valores ligeiramente superiores para OH/Cu₁₃ em relação a OH/Pt₁₃, e, portanto, afeta a localização (preferência do sítio) de OH sobre o cluster binário Pt–Cu. Por exemplo, para Pt₇Cu₆⁺, OH se liga sobre o sítio 3-fold com 2 átomos de Cu e um átomo de Pt, enquanto ele se liga sobre um único átomo de Pt para o estado aniônico e sobre um sítio 2-fold (1Pt-1Cu) no estado neutro. Para OH/Pt₇Cu₆⁻, a energia de adsorção é apenas um pouco menor do que a adsorção sobre os sítios 2-fold; resultados anteriores encontraram uma preferência energética por sítios de adsorção 1-fold em pequenos clusters de Pt(342) ou em superfície Pt(111).(343)

Parâmetros geométricos: Nesta seção, vamos analisar o comportamento dos principais parâmetros geométricos do processo de adsorção molecular, ou seja, os comprimentos de ligação de equilíbrio das moléculas adsorvidas (d_0^{MO}), as distâncias molécula-cluster (d_{MO-TM}), as alterações relativas (ou seja, antes e depois do processo de adsorção molecular) no número de coordenação efetiva (ECN) para TM₁₃ clusters (ΔECN), e as alterações relativas no comprimento de ligação média (d_{av}) para TM₁₃ clusters (Δd_{av}), em função da coordenação local de adsorção e estados de carga do cluster. Esses resultados estão mostrados nas figuras 6.4 e 6.5 e no apêndice E. Nossos resultados mostram que $d_0^{NO} > d_0^{CO}$, para todos os casos. Por exemplo, para CO/Cu₁₃⁺ e CO/Pt₁₃, $d_0^{CO} = 1,14$ Å e $d_0^{CO} = 1,22$ Å, respectivamente; enquanto que para NO/Pt₁₃⁺ e NO/Cu₁₃⁻, $d_0^{NO} = 1,15$ Å e $d_0^{NO} = 1,25$ Å, respectivamente. Por sua vez, d_0^{OH} varia de 0,97 Å para OH/Cu₁₃ até 0,98 Å para OH/Pt₇Cu₆⁺, portanto, valores muito menores do que d_0^{CO} e d_0^{NO} . Em geral, d_0^{NO} e d_0^{CO} aumentam quase linearmente com a coordenação dos sítios de adsorção, como mostrado na figura E.2 no apêndice E, por exemplo, quando CO é adsorvido sobre um único átomo, $d_0 = 1,15$ Å, e quando CO é adsorvido sobre um sítio de coordenação quatro ou 4-fold, $d_0 = 1,20$ Å. Este comportamento está de acordo com a tendência para a adsorção de CO sobre superfícies metálicas,(344) como enfatizado por resultados experimentais.(345) Tal crescimento linear não é observado para d_0^{OH} , preferivelmente este parâmetro tende a se manter constante em função da coordenação dos sítios de adsorção. Observamos que d_0^{CO} é ligeiramente menor para CO/Cu₁₃ do que para CO/Pt₁₃ ou CO/Pt₇Cu₆, ao passo que d_0^{NO} e d_0^{OH} tendem a se manter constante. Surpreendentemente, nossos resultados

mostram que há uma tendência para d_0^{CO} e d_0^{NO} aumentarem com o estado de carga, por outro lado, d_0^{OH} tende a se manter constante.

Obtivemos que d_{MO-TM} tende a aumentar quase linearmente com a coordenação dos sítios de adsorção para todos os sistemas. As distâncias OH-TM (d_{OH-TM}) dependem fortemente de cada cluster, por exemplo, essas distâncias variam de 1,89 Å para 1-fold Pt_{13}^+ a 2,16 Å para 2-fold Pt_{13}^- , esses valores são comparáveis com $d_{OH-Pt_7Cu_6}$ e maiores do que $d_{OH-Cu_{13}}$, que variam de 1,77 Å para 1-fold $(Cu_{13})^+$ a 1,99 Å para 2-fold $(Cu_{13})^-$. Em geral, d_{CO-TM} são maiores do que d_{NO-TM} para a maioria dos casos (ver apêndice E), o que é uma consequência da energia de adsorção ligeiramente maior para a adsorção de NO. Nossos resultados mostram que, para a maioria dos casos, d_{CO-TM} e d_{NO-TM} tendem a diminuir quando o estado de carga é aumentado, no entanto, esta tendência não é clara para os clusters binários. As variações deste parâmetro geométrico podem ser correlacionadas com as energias de adsorção, por exemplo, para NO sobre Pt_{13} (neutro ou carregado), as configurações de mais baixa energia (interações 2-fold) apresentam uma relação linear entre $d_{NO-Pt_{13}}$ e as energias de adsorção, isto é, distâncias menores para maiores energias de adsorção.

Os valores negativos de ΔECN e Δd_{av} indicam que a adsorção molecular resulta em uma estrutura mais aberta com comprimentos de ligação contraídos para os TM clusters, enquanto que valores positivos indicam que TM clusters tornam-se mais compactos com comprimentos de ligação expandidos. Por exemplo, para a interação 1-fold CO/ Pt_{13} , o cluster torna-se mais compacto (aumenta o valor de ECN), enquanto que d_{av} é expandido e, portanto, espera-se que a ligação TM-TM se torne mais fraca do que antes da adsorção de CO. O mecanismo de enfraquecimento das ligações TM-TM acontece para todas as configurações CO/TM de mais baixa energia e configurações NO e OH/ Cu_{13} de mais baixa energia. Por sua vez, as energias de adsorção de NO e OH com clusters de Pt são maximizadas com o fortalecimento das ligações TM-TM. Os resultados são mostrados nas figuras 6.4 e 6.5 e indicam que ΔECN e Δd_{av} estão dentro de 7,5% e 1%, respectivamente. Em geral, estas alterações estruturais, favorecidas por relaxações em fase gasosa e pelo grande número de átomos na superfície, levam uma otimização no rearranjo das cargas a fim de maximizar a interação.

6.2.3 Mecanismo de interação

Um modelo bastante geral e simples que captura a física da adsorção de CO sobre superfícies TM é baseado no modelo de Blyholder,^(346, 347) o qual afirma que há uma doação de elétrons a partir do estado HOMO do CO (5σ) para os estados d do metal, e a retrodoação de elétrons (*back-donation*) dos orbitais d do metal para o estado LUMO antiligante do CO ($2\pi^*$). Isso faz com que ocorra um aumento na força da interação CO-metal e um enfraquecimento na ligação C-O. Da mesma forma que a adsorção de

Figura 6.4 – Diferença entre o número de coordenação efetivo (ECN) entre TM clusters antes e depois do processo de adsorção.

Fonte: Elaborado pelo autor

CO, a interação de NO ocorre via modelo de Blyholder, no entanto, a presença de um elétron adicional no orbital $2\pi^*$ de NO aumenta a sua complexidade, por exemplo, levando à interação de NO possuir liberdade de se ligar em ângulo. De fato, existem algumas evidências de que o comportamento da reatividade de TM clusters se assemelha às superfícies macroscópicas.⁽¹⁰⁾ Consequentemente, é razoável afirmar que o mecanismo de interação do cluster com CO e NO possuem algumas semelhanças com o modelo de Blyholder. Esse fato é fundamentado por características dos nossos resultados, tais como: (i) Nossa análise de Mulliken,^(164, 348) (tabela E.2 no apêndice E) qual é usada para investigar a carga de um determinado átomo em um complexo através da partição da

função de onda em termos das funções de base, indica que CO e NO interagem com TM clusters através da doação de carga a partir dos orbitais s dos átomos de C e N, enquanto seus respectivos orbitais p antiligantes recebem carga. Em geral, o átomo O é o principal receptor de carga (principalmente nos orbitais p antiligantes), também devido à sua alta eletronegatividade. (ii) No entanto, ao contrário do modelo de Blyholder para superfícies, em geral, os orbitais p dos TM clusters acomodam as cargas provenientes das moléculas, enquanto que os orbitais s e d doam carga às moléculas. (iii) O preenchimento dos orbitais p antiligantes de C, N e O resulta em um enfraquecimento na ligação das moléculas de CO e NO, levando a um aumento nos comprimentos de ligação das moléculas quando estas estão absorvidas. (iv) Para todos os casos, os comprimentos de ligação de NO adsorvido são maiores do que CO adsorvido, o que está relacionado com o elétron adicional no orbital antiligante de NO, consequentemente, a população antiligante de NO é aumentada deixando a ligação molecular mais fraca e, consequentemente, maior. (v) Os comprimentos de ligação de CO e NO adsorvidos aumentam com o estado de carga, o que está relacionado com a forte retrodoação de elétrons (*back-donation*) aumentando a população antiligante (orbitais p) de CO e NO. Por sua vez, OH-TM forma uma ligação mais forte. Esta força de ligação pode ser atribuída à transferência de carga do metal para o adsorbato. A análise de Mulliken mostra que esta carga dos TM clusters vai, principalmente, para os orbitais p do oxigênio.

O aumento na força da ligação em clusters binários em comparação com os clusters unários pode ser atribuído à redução na sobreposição dos orbitais entre os átomos de Pt, devido à presença de Cu. A distribuição dos estados d é estreitada resultando um aumento na densidade de estados próximo ao nível HOMO, por exemplo, para clusters neutros, o centro de gravidade dos estados d ocupados (Capítulo 5) é $-2,47$ eV para Pt₁₃ e $-1,85$ eV para Pt₇Cu₆, ou seja, 25% mais próximo do nível HOMO. Em particular, isso provoca um aumento na retrodoação de elétrons (*back-donation*) do metal para os orbitais p antiligantes de CO ou NO (ver tabela E.2 no apêndice E), fortalecendo a ligação metal-CO(NO) e enfraquecendo a ligação intramolecular (N)C-O. Como a banda d do Cu *bulk* está localizada alguns eV abaixo da banda d da Pt *bulk*, é razoável afirmar que a ligação Pt-Cu apresenta menor sobreposição dos orbitais do que a ligação Pt-Pt. Este mecanismo de interação é semelhante à adsorção de NO sobre superfícies bimetálicas formadas por metais nobres e metais do grupo da Pt.(336, 337)

6.3 Discussão

Para todos os casos considerados, observou-se que a adsorção de CO ocorre sobre um único átomo numa posição vertical, enquanto que as energias de adsorção diminuem quase linearmente com a coordenação dos sítios de adsorção, características que se assemelham com a adsorção sobre superfícies correspondentes. Em particular, o átomo de Pt é o

Figura 6.5 – Diferença entre o a distância de ligação média (d_{av}) entre TM clusters antes e depois do processo de adsorção.

Fonte: Elaborado pelo autor

local preferido para a adsorção de CO sobre clusters bimetálicos e, adicionalmente, nossos resultados indicam que as energias de adsorção de CO sobre esses clusters aumentam em comparação com os clusters unários de Cu e Pt. Este resultado apresenta a mesma tendência para a adsorção de NO. De fato, há muitas semelhanças entre a adsorção de CO e NO, com base no modelo de Blyholder, as diferenças principais estão relacionadas com o elétron adicional no orbital antiligante de NO. Por exemplo, para todos os casos, os comprimentos de ligação de NO adsorvido são maiores do que para CO adsorvido, devido à maior população antiligante de NO, resultando uma ligação molecular mais fraca e, conseqüentemente, maior. À partir da análise de Mulliken, observamos que CO e NO

interagem com TM clusters através da doação de carga a partir dos orbitais s dos átomos de C e N, enquanto que os orbitais p antiligantes do oxigênio são os principais receptores de carga, levando a um enfraquecimento da ligação molecular de CO e NO, resultando um aumento de seus comprimentos de ligação quando são absorvidos.

O fortalecimento da ligação entre clusters binários e CO ou NO depende fortemente da concentração em torno do sítio de adsorção, a saber, o átomo de Pt. Para nossos clusters, a concentração ideal que maximiza a energia de adsorção de CO e NO é de 3 átomos de Cu e 2 átomos de Pt. Isso provoca uma redução na sobreposição entre os átomos de Pt, devido à presença de Cu, levando a uma maior densidade de estados próximo ao HOMO, causando um aumento na retrodoação de elétrons do cluster para os orbitais antiligantes de CO e NO.

Este efeito age como se a coordenação efetiva dos átomos de Pt fosse reduzida quando comparada com clusters unários de Pt. Ao contrário da interação de CO ou NO, as energias de adsorção de OH sobre clusters unários de Pt e Cu são muito semelhantes tendendo se manter constante para clusters binários. Isso ocorre principalmente devido ao caráter das ligações OH-TM, ou seja, a transferência de carga a partir do metal para o orbital p do átomo de oxigênio. Em particular, diminuindo o estado de carga diminui a força de adsorção de CO e NO, uma vez que a retrodoação de elétrons (*back-donation*) é reduzida. A força de adsorção de NO aumenta com o estado de carga para clusters unários de Pt₁₃ e Cu₁₃, enquanto que os comprimentos de ligação de equilíbrio de CO e NO adsorvidos aumentam com o estado de carga devido ao aumento da população antiligante.

Capítulo 7

Conclusões

É conhecido que as propriedades físico-químicas de TM clusters variam com a estrutura, tamanho, estado de carga e composição, porém, o nosso entendimento ainda não é satisfatório. Para responder várias perguntas existentes, neste projeto de doutorado, através de cálculos DFT-PBE, avaliamos os efeitos de tamanho em TM clusters neutros considerando a evolução das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas com o número de átomos (2 a 15 átomos), para todos os metais de transição do bloco d (30 elementos). Afim de abordarmos os efeitos de carga, ou seja, como apenas um elétron pode interferir nas propriedades de TM clusters, consideramos um estudo modelo para apenas dois elementos metálicos de transição, a saber, clusters de Cu_n e Pt_n ($n = 2-14$) nos estados de carga catiônico, neutro e aniônico. Os efeitos da composição nas propriedades dos TM clusters bimetálicos, foi abordado considerando clusters de $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ com $m = 2, 3, \dots, 14$ e $n = 0, 1, \dots, m$, em que m é o número total de átomos. Adicionalmente, afim de entendermos os mecanismos da reatividade de clusters em função da carga e composição, consideramos a adsorção de algumas espécies moleculares, CO, NO e OH, (que são tecnologicamente relevantes) sobre TM clusters modelos de mesmo tamanho e somente uma composição, ou seja, clusters de mais baixa energia obtidos para Cu_{13} , Pt_{13} e Pt_7Cu_6 .

Os resultados destes projetos estão detalhados nos capítulos 3, 4, 5 e 6, em que as principais conclusões são baseadas nas estruturas de mais baixa energia, no entanto, também foi considerado isômeros de maior energia (apêndices B, C, D e E) o que permite uma comparação bem estabelecida com resultados experimentais. As principais conclusões estão listadas abaixo:

- i.* Os mecanismos de estabilização são baseados na natureza das ligações químicas, onde a disponibilidade de elétrons d , bem como a hibridização $s - d$ influenciam fortemente as propriedades estruturais e energéticas e, portanto, as demais propriedades eletrônicas. Encontramos uma tendência para a distância de ligação média (d_{av}) seguindo uma forma aproximadamente parabólica para TM clusters, que é baseada no conceito de ocupação dos orbitais ligantes e antiligantes. Em geral, clusters

formados por TM da parte extrema esquerda e extrema direita da tabela periódica, além de pós-TM clusters, apresentam maiores valores de d_{av} e ECN com energias de ligação mais baixas, semelhantes às tendências para *bulks* de metais de transição. Consequentemente, na metade da série TM, estruturas mais abertas são preferidas, em que maior estabilidade é obtida quando há minimização da coordenação atômica. Isso pode ser atribuído ao caráter direcional das ligações dos orbitais d e $s - d$, que estão mais disponíveis.

- ii. Neste regime de tamanho, as propriedades eletrônicas são muito diferentes do que na fase *bulk*, por exemplo, com exceção de clusters formados por elementos pós-TM, todos os demais elementos possuem multiplicidade de spins finita para algum cluster com determinado tamanho, ou seja, mesmo elementos que são paramagnéticos na fase *bulk* possuem clusters magnéticos. Assim como esperado, um ordenamento ferromagnético é obtido, principalmente, para Fe, Co e Ni. Adicionalmente, para todos elementos TM, obtivemos valores finitos do momento de dipolo elétrico pelo menos para algum cluster e nossos resultados indicam novos candidatos para uma investigação experimental sobre momentos de dipolo elétrico permanentes, por exemplo, uma forte indicação para clusters de Re, os quais podem constituir novos tipos de materiais multiferróicos.
- iii. Clusters de Mn, Fe e Co possuem maior coordenação atômica do que o esperado, enquanto que clusters de V apresentam menor coordenação do que o esperado de acordo com nossa análise de ECN. Para Mn, isso é atribuído à alta energia atômica de promoção entre os orbitais de valência s e d , evitando a formação de ligação covalente, e, portanto, resultando fracas interações Mn-Mn favorecendo a compactação geométrica como fator primário para minimização da energia total. Para Fe e Co, estruturas compactas são formadas para minimizar a energia cinética uma vez que o ordenamento ferromagnético minimiza a energia potencial eletrostática devido à interação de troca com o custo de aumentar a energia cinética. Clusters de V apresentam efeitos de dimerização (assim como o Cr) devido às fortes interações $d - d$; este efeito é particularmente importante para eliminar frustração magnética, porém, leva à uma abrupta diminuição da coordenação atômica, uma vez que nossa análise para o ECN é baseada num fator exponencial do peso da ligação.
- iv. Alguns elementos $5d$, a saber, clusters de Pt e Au apresentam menor coordenação atômica do que o esperado, por exemplo, a transição 2D-3D ocorre para um maior número de átomos comparado com seus respectivos vizinhos de grupo. Por outro lado, clusters de Hg preferem estruturas muito compactas diferindo dos seus homólogos Zn e Cd. Essas características estruturais são consequência de efeitos relativísticos diretos e indiretos.

- v. Encontramos semelhanças para as assinaturas dos clusters mágicos em cada grupo, isto é, com poucas exceções, o mesmo número mágico ocorre para todos os elementos do mesmo grupo. Esta característica destaca a importância das propriedades do átomo livre neste regime tamanho, como a ocupação eletrônica dos átomos e a energia de promoção entre os orbitais de valência s e d , que interferem diretamente nas ligações químicas. Em geral, a ocorrência dos TM clusters mágicos também é uma consequência do fechamento de camadas geométricas de uma dada estrutura simétrica relacionada com uma sequência particular de crescimento (o que é, obviamente, consequência direta das ligações químicas). Nossos resultados estão de acordo com a literatura e com experimentos de espectroscopia de massa por tempo de voo.
- vi. As propriedades são, em geral, muito suscetíveis ao estado de carga; em particular, as estruturas tendem a diminuir a coordenação atômica quando um elétron é adicionado ao sistema, o que afeta fortemente a transição de configurações 2D para 3D. Em particular, a maioria dos nossos clusters mágicos neutros, catiônicos e aniônicos são acompanhados por picos de hibridização $s - d$ e momentos de dipolo elétrico nulos (clusters neutros). De fato, a minimização do momento de dipolo elétrico se apresenta como um importante mecanismo de estabilidade para TM clusters.
- vii. Exceto para o dímero PtCu e para o cluster $\text{Pt}_{13}\text{Cu}_1$, obtivemos energia de excesso negativa para todos os casos, e portanto, há uma forte evidência para a formação de clusters Pt–Cu bimetalicos. Nossos resultados sugerem que a formação de estruturas tipo caroço(Cu)-casca(Pt) se inicia já neste regime de tamanho; baseado na função de distribuição radial, os átomos menores de Cu tendem a se localizarem mais próximos do centro de gravidade dos clusters enquanto os átomos de Pt tendem a permanecerem mais afastados. Este é um mecanismo de estabilidade para clusters bimetalicos através da liberação da energia de tensão. Outras análises corroboram com esta observação: a análise da ordem química indica claramente a existência de ligações Pt–Pt e Cu–Cu nas configurações de mais baixa energia, o que também é válido para as composições intermédias. O valor mais negativo da ordem química (σ) varia de $-0,33$ (5 átomos) para $-0,11$ (13 átomos), longe da distribuição homogênea ideal ($\sigma = -1$), indicando também que, em geral, estes valores diminuem (em magnitude) com o tamanho do cluster. A análise do número de ligações Cu–Cu, Pt–Cu e Pt–Pt mostra que para as composições em torno de 50%–50%, o número de ligações Cu–Cu é maior do que Pt–Pt, ou seja, átomos de Cu tendem a se agregar mais do que os átomos de Pt, que preferem se localizar separados uns dos outros e mais afastados do centro de gravidade, proporcionando liberação de tensão através das relaxações na fase gasosa. De fato, a tendência para diminuir o número de ligações Pt–Pt, aumentando o número de ligações Cu–Cu e Pt–Cu é um mecanismo para estabilizar os clusters binários de PtCu, embora a ligação Pt–Pt seja mais forte.

- viii. Apesar de pequenos desvios devido aos efeitos de confinamento quântico, os comprimentos de ligação médios, d_{av} , de todos os clusters de PtCu aumentam quase linearmente em função do número de átomos de Pt, o que é esperado devido ao grande raio atômico dos átomos de Pt. Um comportamento semelhante à lei de Vegard(326) para ligas na fase *bulk*.
- ix. Em geral, a formação de clusters bimetalícos não altera significativamente as propriedades eletrônicas dos clusters unários, como o momento magnético e HOMO-LUMO *gap*. Enquanto que maiores valores para HOMO-LUMO *gap* são obtidos para clusters com poucos átomos de Pt, maiores valores para o momento magnético de spin são obtidos para clusters com maior concentração de átomos de Pt enquanto que o momento magnético total dos clusters ricos em Cu oscilam entre 0 e 1 μ_B .
- x. O centro de gravidade dos estados d ocupados, C_g^d , se aproxima quase linearmente do estado HOMO na medida em que átomos de Pt são trocados por átomos de Cu, partindo de um cluster unário de Pt. Esse resultado, baseado no modelo da banda d de Hammer e Nørskov,(306) pode ser útil para a descrição da força de adsorção de adsorbatos sobre TM clusters. Por este modelo, à medida que C_g^d se aproxima da energia de Fermi, os adsorbatos se ligam mais fortemente à uma superfície TM.
- xi. De fato, o átomo de Pt é o sítio preferido para a adsorção de CO e NO sobre clusters bimetalícos e, adicionalmente, nossos resultados indicam que as energias de adsorção de CO e NO sobre esses clusters aumentam em comparação com os clusters unários de Cu e Pt. A concentração ideal que maximiza o fortalecimento da adsorção de CO e NO é de 3 átomos de Cu e 2 átomos de Pt. Isso provoca uma redução na sobreposição entre os átomos de Pt, devido à presença de Cu, levando a uma maior densidade de estados próximo ao HOMO, causando um aumento na retrodoação de elétrons (*back-donation*) do cluster para os orbitais antiligantes de CO e NO.
- xii. À partir da análise de Mulliken, observamos que CO e NO interagem com TM clusters através da doação de carga a partir dos orbitais s dos átomos de C e N, enquanto que os orbitais p antiligantes do oxigênio são os principais receptores da carga de volta, levando a um enfraquecimento da ligação molecular de CO e NO, o que resulta um aumento de seus comprimentos de ligação de equilíbrio quando estão adsorvidos. Diferentemente do modelo de Blyholder para superfícies, observamos que os TM clusters receptam carga nos orbitais p .
- xiii. Diminuindo o estado de carga diminui a força de adsorção de CO e NO, uma vez que a retrodoação de elétrons (*back-donation*) é reduzida. Com o aumento do estado de carga, aumenta os comprimentos de ligação de equilíbrio de CO e NO adsorvidos devido ao aumento da população antiligante.

xiv. Ao contrário da interação de CO ou NO, as energias de adsorção de OH sobre clusters unários de Pt e Cu são muito semelhantes, tendendo se manter constante para clusters bimetálicos. A forte ligação OH-TM ocorre via transferência de carga a partir do metal para o orbital p do átomo de oxigênio.

Em suma, estudamos algumas propriedades de clusters em fase gasosa à temperatura zero usando cálculos da teoria do funcional da densidade. Em geral, dada a extensa comparação com a literatura e dados experimentais, podemos afirmar que esses resultados apresentam boa concordância, principalmente para as tendências estruturais e estabilidade. Posteriormente, o entendimento dessas propriedades pode ser estendido para dar suporte à investigação de sistemas mais complexos e realistas, como reações químicas de algumas moléculas sobre clusters suportados e a consideração dos efeitos entrópicos inerentes; assim como a consideração de cálculos além-DFT, onde o conjunto de estruturas gerado neste trabalho tem importância vital.

Referências

- =
- 1 COMPUTATIONAL chemistry comparison and benchmark database (cccbdb). Disponível em <<http://cccbdb.nist.gov>>. Acesso em: 05 jan. 2015.
 - 2 LU, Y.; CHEN, W. Sub-nanometre sized metal clusters: from synthetic challenges to the unique property discoveries. *Chemical Society Reviews*, v. 41, p. 3594–3623, 2012. doi:10.1039/C2CS15325D.
 - 3 JELLINEK, J. Nanoalloys: tuning properties and characteristics through size and composition. *Faraday Discussions*, v. 138, p. 11–35, 2008. doi:10.1039/b800086g.
 - 4 BALETTO, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Reviews of Modern Physics*, v. 77, p. 371–423, 2005. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.77.371>.
 - 5 JORTNER, J. Cluster size effects. *Zeitschrift für Physik D*, v. 24, n. 3, p. 247–275, 1992.
 - 6 ALONSO, J. A. Electronic and atomic structure, and magnetism of transition-metal clusters. *Chemical Reviews*, v. 100, p. 637–677, 2000. doi:10.1021/cr980391o.
 - 7 COX, A. J.; LOUDERBACK, J. G.; BLOOMFIELD, L. A. Experimental observation of magnetism in rhodium clusters. *Physical Review Letters*, v. 71, p. 923–926, 1993. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.923>.
 - 8 WILCOXON, J. P.; ABRAMS, B. L. Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters. *Chemical Society Reviews*, v. 35, p. 1162–1194, 2006. doi:10.1039/b517312b.
 - 9 DIETZ, T. G.; DUNCAN, M. A.; POWERS, D. E.; SMALLEY, R. E. Laser production of supersonic metal cluster beams. *Journal of Chemical Physics*, v. 74, p. 6511–6512, 1981. doi:10.1063/1.440991.
 - 10 KNICKELBEIN, M. B. Reactions of transition metal clusters with small molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 50, p. 79–115, 1999. doi:10.1146/annurev.physchem.50.1.79.
 - 11 THOMPSON, W. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *Philosophical Magazine*, v. 42, n. 282, p. 448–452, 1871. doi:10.1080/14786447108640606.
 - 12 HONKALA, K.; HELLMAN, A.; REMEDIAKIS, I. N.; LOGADOTTIR, A.; CARLSSON, A.; DAHL, S.; CHRISTENSEN, C. H.; NØRSKOV, J. K. Ammonia synthesis from first-principles calculations. *Science*, v. 307, p. 555–558, 2005. doi:10.1126/science.1106435.
 - 13 SMIL, V. Detonator of the population explosion. *Nature*, v. 400, p. 415, 1999. doi:10.1038/22672.
 - 14 IGLESIA, E. Design, synthesis, and use of cobalt-based Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Applied Catalysis A*, v. 161, p. 59–78, 1997. doi:10.1016/S0926-860X(97)00186-5.

- 15 HUBER, B.; KOSKINEN, P.; HÄKKINEN, H.; MOSELER, M. Oxidation of magnesia-supported Pd-clusters leads to the ultimate limit of epitaxy with a catalytic function. *Nature Materials*, v. 5, p. 44–47, 2006. doi:10.1038/nmat1533.
- 16 BADER, S. D. Colloquium: opportunities in nanomagnetism. *Reviews of Modern Physics*, v. 78, p. 1–15, 2006. doi:http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.78.1.
- 17 STRANDBERG, T. O.; CANALI, C. M.; MACDONALD, A. H. Transition-metal dimers and physical limits on magnetic anisotropy. *Nature Materials*, v. 6, p. 648–651, 2007. doi:10.1038/nmat1968.
- 18 FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chemical Reviews*, v. 108, p. 845–910, 2008. doi:10.1021/cr040090g.
- 19 FERRANDO, R.; FORTUNELLI, A.; ROSSI, G. Quantum effects on the structure of pure and binary metallic nanoclusters. *Physical Review B*, v. 72, p. 085449–1–085449–9, 2005. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.085449.
- 20 CASTLEMAN JUNIOR, A. W.; KHANNA, S. N. Clusters, superatoms, and building blocks of new materials. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, p. 2664–2675, 2009. doi:10.1021/jp806850h.
- 21 DA SILVA, J. L. F.; PIOTROWSKI, M. J.; AGUILERA-GRANJA, F. Hybrid density functional study of small Rh_n ($n = 2 - 15$) clusters. *Physical Review B*, v. 86, p. 125430–1–125430–6, 2012. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.125430.
- 22 ZITOUN, D.; RESPAUD, M.; FROMEN, M.-C.; CASANOVE, M. J.; LE-CANTE, P.; AMIENS, C.; CHAUDRET, B. Magnetic enhancement in nanoscale CoRh particles. *Physical Review Letters*, v. 89, p. 037203–1–037203–4, 2002. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.89.037203.
- 23 JANSSENS, E.; NEUKERMANS, S.; NGUYEN, H. M. T.; NGUYEN, M. T.; LIEVENS, P. Quenching of the magnetic moment of a transition metal dopant in silver clusters. *Physical Review Letters*, v. 94, p. 113401–1–113401–4, 2005. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.113401.
- 24 ANTONIAK, C.; LINDNER, J.; SPASOVA, M.; SUDFELD, D.; ACET, M.; FARLE, M.; FAUTH, K.; WIEDWALD, U.; BOYEN, H.-G.; ZIEMANN, P.; WILHELM, F.; ROGALEV, A.; SUN, S. Enhanced orbital magnetism in $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ nanoparticles. *Physical Review Letters*, v. 97, p. 117201–1–117201–4, 2006. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.117201.
- 25 MOKKATH, J. H.; PASTOR, G. M. First-principles study of structural, magnetic, and electronic properties of small Fe-Rh alloy clusters. *Physical Review B*, v. 85, p. 054407–1–054407–7, 2012. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.054407.
- 26 BELL, A. T. The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis. *Science*, v. 299, p. 1688–1691, 2003. doi:10.1126/science.1083671.

- 27 BALBUENA, P. B.; ALTOMARE, D.; VADLAMANI, N.; BINGI, S.; AGAPITO, L. A.; SEMINARIO, J. M. Adsorption of O, OH, and H₂O on Pt-based bimetallic clusters alloyed with Co, Cr, and Ni. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 108, p. 6378–6384, 2004. doi:10.1021/jp0489572.
- 28 MORROW, B. H.; RESASCO, D. E.; STRIOLO, A.; NARDELLI, M. B. CO adsorption on noble metal clusters: local environment effects. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, p. 5637–5647, 2011. doi:10.1021/jp108763f.
- 29 YU, W.; POROSOFF, M. D.; CHEN, J. G. Review of Pt-based bimetallic catalysis: from model surfaces to supported catalysts. *Chemical Reviews*, v. 112, p. 5780–5817, 2012. doi:10.1021/cr300096b.
- 30 HSU, P. J.; LAI, S. K. Structures of bimetallic clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 124, p. 044711–1–044711–11, 2006. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.2147159.
- 31 ZHANG, M.; FOURNIER, R. Structure of 55-atom bimetallic clusters. *Journal of Molecular Structure*, v. 762, p. 49–56, 2006. doi:10.1016/j.theochem.2005.08.042.
- 32 PAZ-BORBÓN, L. O.; JOHNSTON, R. L.; BARCARO, G.; FORTUNELLI, A. Structural motifs, mixing, and segregation effects in 38-atom binary clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 128, p. 134517–1–134517–12, 2008. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.2897435.
- 33 ROSSI, G.; FERRANDO, R.; RAPALLO, A.; FORTUNELLI, A.; CURLEY, B. C.; LLOYD, L. D.; JOHNSTON, R. L. Global optimization of bimetallic cluster structures. II. size-matched Ag-Pd, Ag-Au, and Pd-Pt systems. *Journal of Chemical Physics*, v. 122, p. 194309–1–194309–9, 2005. doi:10.1063/1.1898224.
- 34 PAZ-BORBÓN, L. O.; GUPTA, A.; JOHNSTON, R. L. Dependence of the structures and chemical ordering of Pd-Pt nanoalloys on potential parameters. *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, p. 4154–4164, 2008. doi:10.1039/B805147J.
- 35 DAVIS, J. B. A.; HORSWELL, S. L.; JOHNSTON, R. L. Global optimization of 8 – 10 atom palladium-iridium nanoalloys at the DFT level. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 118, p. 208–214, 2014. doi:10.1021/jp408519z.
- 36 WANG, G.; VAN HOVE, M. A.; ROSS, P. N.; BASKES, M. I. Monte Carlo simulations of segregation in Pt-Ni catalyst nanoparticles. *Journal of Chemical Physics*, v. 122, p. 024706–1–024706–12, 2005. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.1828033.
- 37 ALAYOGLU, S.; EICHHORN, B. Rh–Pt bimetallic catalysts: synthesis, characterization, and catalysis of core–shell, alloy, and monometallic nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, v. 130, p. 17479–17486, 2008. doi:10.1021/ja8061425.
- 38 MOKKATH, J. H.; PASTOR, G. M. Interplay between chemical and magnetic order in FeRh clusters. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, p. 17228–17238, 2012. doi:10.1021/jp3032176.

- 39 ANGUIANO, A.; CRUZ, A.; BERTIN, V.; POULAIN, E.; CASTILLO, S. Ab initio study of the CuPt₃ cluster with H₂ interaction. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 89, p. 514–524, 2002. doi:10.1002/qua.10310.
- 40 FABBI, J. C.; KARLSSON, L.; LANGENBERG, J. D.; COSTELLO, Q. D.; MORSE, M. D. Dispersed fluorescence spectroscopy of AlNi, NiAu, and PtCu. *Journal of Chemical Physics*, v. 118, p. 9247–9256, 2003. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.1567712.
- 41 ABE, M.; MORI, S.; NAKAJIMA, T.; HIRAO, K. Electronic structures of PtCu, PtAg, and PtAu molecules: a Dirac four-component relativistic study. *Chemical Physics*, v. 311, p. 129–137, 2005. doi:10.1016/j.chemphys.2004.09.035.
- 42 AVDEEV, V. I.; KOVALSHUK, V. I.; ZHIDOMIROV, G. M.; D’ITRI, J. L. Ethylene adsorption on the Pt-Cu bimetallic catalysts: density functional theory cluster study. *Surface Science*, v. 583, p. 46–59, 2005. doi:10.1016/j.susc.2005.03.021.
- 43 MEJÍA-LÓPEZ, J.; GARC G.; ROMERO, A. H. Physical and chemical characterization of Pt_{12–n}Cu_n clusters via ab initio calculations. *Journal of Chemical Physics*, v. 131, p. 044701–1–044701–7, 2009. doi:10.1063/1.3187031.
- 44 SAITO, N.; KOYAMA, K.; TANIMOTO, M. The stability of multiply charged vanadium, niobium and tantalum clusters. *Chemical Physics Letters*, v. 300, p. 262–268, 1999. doi:10.1016/S0009-2614(98)01300-1.
- 45 GRUENE, P.; RAYNER, D. M.; REDLICH, B.; VAN DER MEER, A. F. G.; LYON, J. T.; MEIJER, G.; FIELICKE, A. Structures of neutral Au₇, Au₁₉, and Au₂₀ clusters in the gas phase. *Science*, v. 321, p. 674–676, 2008. doi:10.1126/science.1161166.
- 46 YAMAMOTO, K.; IMAOKA, T.; CHUN, W.-J.; ENOKI, O.; KATOH, H.; TAKENAGA, M.; SONOI, A. Size-specific catalytic activity of platinum clusters enhances oxygen reduction reactions. *Nature Chemistry*, v. 1, p. 397–402, 2010. doi:10.1038/nchem.288.
- 47 GREELEY, J.; MAVRIKAKIS, M. Alloy catalysts designed from first principles. *Nature Materials*, v. 3, p. 810–815, 2004. doi:10.1038/nmat1223.
- 48 GREELEY, J.; STEPHENS, I. E. L.; BONDARENKO, A. S.; JOHANSSON, T. P.; HANSEN, H. A.; JARAMILLO, T. F.; ROSSMEISL, J.; CHORKENDORFF, I.; NØRSKOV, J. K. Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts. *Nature Chemistry*, v. 1, p. 552–556, 2009. doi:10.1038/nchem.367.
- 49 RAPALLO, A.; ROSSI, G.; FERRANDO, R.; FORTUNELLI, A.; CURLEY, B. C.; LLOYD, L. D.; TARBUCK, G. M.; JOHNSTON, R. L. Global optimization of bimetallic cluster structures. I. size-mismatched Ag-Cu, Ag-Ni, and Au-Cu systems. *Journal of Chemical Physics*, v. 122, p. 194308–1–194308–13, 2005. doi:10.1063/1.1898223.
- 50 WANG, D.; YU, Y.; XIN, H. L.; HOVDEN, R.; ERCIUS, P.; MUNDY, J. A.; CHEN, H.; RICHARD, J. H.; MULLER, D. A.; DISALVO, F. J.; ABRUNA, H. D. Tuning oxygen reduction reaction activity via controllable dealloying: a model study of ordered Cu₃Pt/C intermetallic nanocatalysts. *Nano Letters*, v. 12, p. 5230–5238, 2012. doi:10.1021/nl302404g.

- 51 OEZASLAN, M.; HASCH.; STRASSER, P. In situ observation of bimetallic alloy nanoparticle formation and growth using high-temperature XRD. *Chemical Materials*, v. 23, p. 2159–2165, 2011. doi:10.1021/cm103661q.
- 52 STRASSER, P.; KOH, S.; ANNIYEV, T.; GREELEY, J.; MORE, K.; YU, C.; LIU, Z.; KAYA, S.; NORDLUND, D.; OGASAWARA, H.; TONEY, M. F.; NILSSON, A. Lattice-strain control of the activity in dealloyed core-shell fuel cell catalysts. *Nature Chemistry*, v. 2, p. 454–460, 2010. doi:10.1038/nchem.623.
- 53 YU, Z.; ZHANG, J.; LIU, Z.; ZIEGELBAUER, J. M.; XIN, H.; DUTTA, I.; MULLER, D. A.; WAGNER, F. T. Comparison between dealloyed PtCo₃ and PtCu₃ cathode catalysts for proton exchange membrane fuel cells. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, p. 19877–19885, 2012. doi:10.1021/jp306107t.
- 54 JOHNSTON, R. L. Evolving better nanoparticles: genetic algorithms for optimizing cluster geometries. *Dalton Transactions*, v. 2003, n. 22, p. 4193–4207, 2003. doi:10.1039/B305686D.
- 55 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, p. 5111–5116, 1997. doi:10.1021/jp970984n.
- 56 HÄKKINEN, H.; MOSELER, M.; LANDMAN, U. Bonding in Cu, Ag, and Au clusters: relativistic effects, trends, and surprises. *Physical Review Letters*, v. 89, p. 033401–1–033401–4, 2002. doi:10.1103/PhysRevLett.89.033401.
- 57 LIU, S.-R.; ZHAI, H.-J.; WANG, L.-S. *s* – *d* hybridization and evolution of the electronic and magnetic properties in small Co and Ni clusters. *Physical Review B*, v. 65, p. 113401–1–113401–4, 2002. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.113401.
- 58 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, v. 136, p. B864–B871, 1964. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864.
- 59 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, v. 140, p. A1133–A1138, 1965. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133.
- 60 BILLINGE, S. J. L.; LEVIN, I. The problem with determining atomic structure at the nanoscale. *Science*, v. 316, p. 561–566, 2007. doi:10.1126/science.1135080.
- 61 ZUO, J. M.; VARTANYANTS, I.; GAO, M.; ZHANG, R.; NAGAHARA, L. A. Atomic resolution imaging of a carbon nanotube from diffraction intensities. *Science*, v. 300, p. 1419–1421, 2003. doi:10.1126/science.1083887.
- 62 BILLINGE, S. J. L.; KANATZIDIS, M. G. Beyond crystallography: the study of disorder, nanocrystallinity and crystallographically challenged materials with pair distribution functions. *Chemical Communications*, p. 749–760, 2004. doi:10.1039/B309577K.

- 63 JUHAS, P.; CHERBA, D. M.; DUXBURY, P. M.; PUNCH, W. F.; BILLINGE, S. J. L. Ab initio determination of solid-state nanostructure. *Nature*, v. 440, p. 655–658, 2006. doi:10.1038/nature04556.
- 64 WEIS, P. Structure determination of gaseous metal and semi-metal cluster ions by ion mobility spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, v. 245, p. 1–13, 2005. doi:10.1016/j.ijms.2005.06.005.
- 65 HÄKKINEN, H.; YOON, B.; LANDAMAN, U.; LI, X.; ZHAI, H.-J.; WANG, L.-S. On the electronic and atomic structure of small Au_n^- ($n = 4 - 14$) clusters: a photoelectron spectroscopy and density-functional study. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 107, p. 6168–6175, 2003. doi:10.1021/jp035437i.
- 66 FIELICKE, A.; KIRILYUK, A.; RATSCH, C.; BEHLER, J.; SCHEFFLER, M.; VON HELDEN, G.; MEIJER, G. Structure determination of isolated metal clusters via far-infrared spectroscopy. *Physical Review Letters*, v. 93, p. 023401–1–023401–4, 2004. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.023401.
- 67 HARDING, D.; KERPAL, C.; RAYNER, D. M.; FIELICKE, A. Communication: the structures of small cationic gas-phase platinum clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 136, n. 21, p. 211103–1–211103–4, 2012.
- 68 KNIGHT, W. D.; CLEMENGER, K.; DE HEER, S. W. A.; CHOU, M. Y.; COHEN, M. L. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters. *Physical Review Letters*, v. 52, p. 2141–2143, 1984. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.2141.
- 69 BRACK, M. The physics of simple metal clusters: self-consistent Jellium model and semiclassical approaches. *Reviews of Modern Physics*, v. 65, p. 677–732, 1993. doi:http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.65.851.
- 70 DE HEER, W. A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Reviews of Modern Physics*, v. 65, p. 611–676, 1993. doi:http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.65.611.
- 71 REIMANN, S. M.; KOSKINEN, M.; HELGESSON, J.; LINDELOF, P. E.; MANNINEN, M. Deformations of quasi-two-dimensional electron gas clusters. *Physical Review B*, v. 58, p. 8111–8119, 1998. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.58.8111.
- 72 BERGERON, D. E.; CASTLEMAN JUNIOR, A. W.; MORISATO, T.; KHANNA, S. N. Formation of Al_{13}I^- : evidence for the superhalogen character of Al_{13} . *Science*, v. 304, p. 84–87, 2004. doi:10.1126/science.1093902.
- 73 KHANNA, S. N.; JENA, P. Atomic clusters: building blocks for a class of solids. *Physical Review B*, v. 51, p. 13705–13716, 1995. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.51.13705.
- 74 REVELES, J. U.; CLAYBORNE, P. A.; REBER, A. C.; KHANNA, S. N.; PRADHAN, K.; SEN, P.; PEDERSON, M. R. Designer magnetic superatoms. *Nature Chemistry*, v. 1, p. 310–315, 2009. doi:10.1038/nchem.249.

- 75 MEDEL, V. M.; REVELES, J. U.; KHANNA, S. N.; CHAUHAN, V.; SENB, P.; CASTLEMAN JUNIOR, A. W. Hund's rule in superatoms with transition metal impurities. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 108, p. 10062–10066, 2011. doi:10.1073/pnas.1100129108.
- 76 JAHN, H. A.; TELLER, E. Stability of polyatomic molecules in degenerate electronic states. I. orbital degeneracy. *Proceedings of the Royal Society A*, v. 161, p. 220–235, 1937. doi:10.1098/rspa.1937.0142.
- 77 MARTIN, T. P. Shells of atoms. *Physics Reports*, v. 273, n. 4, p. 199–241, 1996. doi:10.1016/0370-1573(95)00083-6.
- 78 BALETTO, F.; MOTTET, C.; FERRANDO, R. Freezing of silver nanodroplets. *Chemical Physics Letters*, v. 354, p. 82–87, 2002. doi:10.1016/S0009-2614(02)00107-0.
- 79 SAKURAI, M.; WATANABE, K.; SUMIYAMA, K.; SUZUKI, K. Magic numbers in transition metal (Fe, Ti, Zr, Nb, and Ta) clusters observed by time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chemical Physics*, v. 111, p. 235–238, 1999. doi:10.1063/1.479268.
- 80 JOHNSTON, R. L. The development of metallic behaviour in clusters. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 356, n. 1735, p. 211–230, 1998. doi:10.1098/rsta.1998.0158.
- 81 WANG, L.-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. doi:10.1021/ja903247x.
- 82 MOLAYEM, M.; GRIGORYAN, V. G.; SPRINGBORG, M. Theoretical determination of the most stable structures of Ni_mAg_n bimetallic nanoalloys. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, p. 7179–7192, 2011. doi:10.1021/jp1094678.
- 83 BILLAS, I. M. L.; CHATELAIN, A.; DE HEER, W. A. Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters. *Science*, v. 265, p. 1682–1684, 1994. doi:10.1126/science.265.5179.1682.
- 84 SCHÜTZ, G.; WAGNER, W.; WILHELM, W.; KIENLE, P.; ZELLER, R.; FRAHM, R.; MATERLIK, G. Absorption of circularly polarized x rays in iron. *Physical Review Letters*, v. 58, n. 7, p. 737–740, 1987.
- 85 ERIKSSON, O.; JOHANSSON, B.; ALBERS, R. C.; BORING, A. M.; BROOKS, M. S. S. Orbital magnetism in Fe, Co, and Ni. *Physical Review B*, v. 42, p. 2707–2710, 1990. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.42.2707.
- 86 PEREDKOV, S.; NEEB, M.; EBERHARDT, W.; MEYER, J.; TOMBERS, M.; KAMPSCHULTE, H.; NIEDNER-SCHATTEBURG, G. Spin and orbital magnetic moments of free nanoparticles. *Physical Review Letters*, v. 107, p. 233401–1–233401–5, 2011. doi:10.1103/PhysRevLett.107.233401.
- 87 LANGENBERG, A.; HIRSCH, K.; LAWICKI, A.; ZAMUDIO-BAYER, V.; NIEMEYER, M.; CHMIELA, P.; LANGBEHN, B.; TERASAKI, A.; V. ISSENDORFF,

- B.; LAU, J. T. Spin and orbital magnetic moments of size-selected iron, cobalt, and nickel clusters. *Physical Review B*, v. 90, p. 184420–1–184420–14, 2014. doi:10.1103/PhysRevB.90.184420.
- 88 KNICKELBEIN, M. B. Magnetic ordering in manganese clusters. *Physical Review B*, v. 70, p. 014424–1–014424–8, 2004. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.014424.
- 89 VAN ISSENDORFF, B.; CHESHNOVSKY, O. Metal to insulator transitions in clusters. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 56, p. 549–580, 2005. doi:10.1146/annurev.physchem.54.011002.103845.
- 90 MORO, R.; XU, X.; YIN, S.; DE HEER, W. A. Ferroelectricity in free niobium clusters. *Science*, v. 300, p. 1265–1269, 2003. doi:10.1126/science.1083247.
- 91 KUBO, R. Electronic properties of metallic fine particles. i. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 17, n. 6, p. 975–986, 1962.
- 92 VASILEV, I.; ÖĞÜT, S.; CHELIKOWSKY, J. R. Ab initio calculations for the polarizabilities of small semiconductor clusters. *Physical Review Letters*, v. 78, p. 4805–4808, 1997. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.4805.
- 93 YANG, M.; JACKSON, K. A. First-principles investigations of the polarizability of small-sized and intermediate-sized copper clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 122, p. 184317–1–184317–8, 2005. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.1891705.
- 94 MOTT, N. F.; JONES, H. *Theory of the properties of metals and alloys*. Oxford: Clarendon Press, 1936.
- 95 BUSANI, R.; FOLKERS, M.; CHESHNOVSKY, O. Direct observation of band-gap closure in mercury clusters. *Physical Review Letters*, v. 81, p. 3836–3839, 1998. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.3836.
- 96 ENDERBY, J. E.; BARNES, A. C. Liquid semiconductors. *Report on Progress in Physics*, v. 53, p. 85–179, 1990. doi:http://iopscience.iop.org/0034-4885/53/2/001.
- 97 MINOMURA, S.; DRICKAMER, H. G. Pressure induced phase transitions in silicon, germanium and some III-V compounds. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 23, p. 451–456, 1962. doi:10.1016/0022-3697(62)90085-9.
- 98 CHAVES, A. S.; RONDINA, G. G.; PIOTROWSKI, M. J.; TERESHCHUK, P.; DA SILVA, J. L. F. The role of charge states in the atomic structure of Cu_n and Pt_n ($n = 2 - 14$ atoms) clusters: a DFT investigation. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 118, p. 10813–10821, 2014. doi:10.1021/jp508220h.
- 99 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. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.11.022.

- 100 KOHN, W. Nobel lecture: electronic structure of matter-wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, v. 71, p. 1253–1266, 1999. doi:http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1253.
- 101 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern quantum chemistry*. New York: Dover Publications, 1996.
- 102 GUTSEV, G. L.; MOCHENA, M. D.; BAUSCHLICHER JUNIOR, C. W. Structure and properties of Mn_n , Mn_n^- , and Mn_n^+ clusters ($n = 3 - 10$). *Journal of Physical Chemistry A*, v. 110, p. 9758–9766, 2006. doi:10.1021/jp062533l.
- 103 ROLLMANN, G.; ENTEL, P.; SAHOO, S. Competing structural and magnetic effects in small iron clusters. *Computational Materials Science*, v. 35, p. 275–278, 2006. doi:10.1016/j.commatsci.2004.09.059.
- 104 MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, v. 46, p. 618–622, 1934. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.46.618.
- 105 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, p. 457–484, 1927. doi:10.1002/andp.19273892002.
- 106 DREIZLER, R. M.; GROSS, E. K. U. *Density functional theory*. Berlin: Springer-Verlag, 1990.
- 107 CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 11, p. 10757–10816, 2009. doi:10.1039/B907148B.
- 108 GOEDECKER, S. Linear scaling electronic structure methods. *Reviews of Modern Physics*, v. 71, p. 1085–1123, 1999. doi:http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.71.1085.
- 109 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 23, p. 542–548, 1927. doi:http://dx.doi.org/10.1017/S0305004100011683.
- 110 FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. *Zeitschrift für Physik*, v. 48, n. 1–2, p. 73–79, 1928.
- 111 BLOCH, F. Bemerkung zur elektronentheorie des ferromagnetismus und der elektrischen leitfähigkeit. *Zeitschrift für Physik*, v. 57, n. 7–8, p. 545–555, 1929.
- 112 DIRAC, P. A. M. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, v. 26, p. 376–385, 1930. doi:http://dx.doi.org/10.1017/S0305004100016108.
- 113 MATTSSON, A. E. In pursuit of the divine functional. *Science*, v. 298, p. 759–760, 2002. doi:10.1126/science.1077710.

- 114 KAXIRAS, E. *Atomic and electronic structure of solids*. New York: Cambridge University Press, 2003.
- 115 CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical Review Letters*, v. 45, p. 566–569, 1980. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.45.566>.
- 116 VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of Physics*, v. 58, p. 1200–1211, 1980. doi:10.1139/p80-159.
- 117 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, v. 45, p. 13244–13249, 1992. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- 118 LANGRETH, D. C.; PERDEW, J. P. Theory of nonuniform electronic systems. I. analysis of the gradient approximation and a generalization that works. *Physical Review B*, v. 21, p. 5469–5493, 1980. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.21.5469>.
- 119 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, p. 3865–3868, 1996. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- 120 PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLEHAIS, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation PW91 reference. *Physical Review B*, v. 46, p. 6671–6687, 1992. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.46.6671>.
- 121 MORONI, E. G.; KRESSE, G.; HAFNER, J.; FURTHMÜLLER, J. Ultrasoft pseudopotentials applied to magnetic Fe, Co, and Ni: from atoms to solids. *Physical Review B*, v. 56, p. 15629–15646, 1997. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.56.15629>.
- 122 BŁONSKI, P.; DENNLER, S.; HAFNER, J. Strong spin-orbit effects in small Pt clusters: geometric structure, magnetic isomers and anisotropy. *Journal of Chemical Physics*, v. 134, p. 034107–1–034107–12, 2011. doi:10.1063/1.3530799.
- 123 RUIZ-DÍAZ, P.; RICARDO-CHÁVEZ, J. L.; DORANTES-DÁVILA, J.; PASTOR, G. M. Magnetism of small Cr clusters: interplay between structure, magnetic order, and electron correlations. *Physical Review B*, v. 81, p. 224431–1–224431–11, 2010. doi:10.1103/PhysRevB.81.224431.
- 124 BOESE, A. D.; MARTIN, J. M. L.; HANDY, N. C. The role of the basis set: assessing density functional theory. *Journal of Chemical Physics*, v. 119, p. 3005–3014, 2003. doi:10.1063/1.1589004.
- 125 ROOHTAAN, C. C. J. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, v. 23, p. 69–89, 1951. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.23.69>.

- 126 HALL, G. G. The molecular orbital theory of chemical valency. VIII. a method of calculating ionization potentials. *Proceedings of the Royal Society of London A*, v. 205, n. 1083, p. 241, 1951.
- 127 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using plane-wave basis set. *Physical Review B*, v. 54, p. 11169–11186, 1996. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- 128 HUZINAGA, S. Gaussian-type functions for polyatomic systems. I. *Journal of Chemical Physics*, v. 42, p. 1293–1302, 1965. doi:10.1063/1.1696113.
- 129 SLATER, J. C. Atomic shielding constants. *Physical Review*, v. 3, p. 57–64, 1930. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.36.57>.
- 130 AVERILL, F. W.; ELLIS, D. E. An efficient numerical multicenter basis set for molecular orbital calculations: application to FeCl₄. *Journal of Chemical Physics*, v. 59, p. 6412–6418, 1973. doi:10.1063/1.1680020.
- 131 DELLEY, B. An all electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. *Journal of Chemical Physics*, v. 92, p. 508–517, 1990. doi:10.1063/1.458452.
- 132 BLUM, V.; GEHRKE, R.; HANKE, F.; HAVU, P.; HAVU, V.; REN, X.; REUTER, K.; SCHEFFLER, M. Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals. *Computer Physics Communications*, v. 180, p. 2175–2196, 2009. doi:10.1016/j.cpc.2009.06.022.
- 133 HAVU, V.; BLUM, V.; HAVU, P.; SCHEFFLER, M. Efficient O(N) integration for all-electron electronic calculation using numeric basis functions. *Journal of Computational Physics*, v. 228, p. 8367–8379, 2009. doi:10.1016/j.jcp.2009.08.008.
- 134 HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica Chimica Acta*, v. 44, n. 2, p. 129–138, 1977.
- 135 LEBEDEV, V. I. Values of the nodes and weights of quadrature formulas of Gauss-Markov type for a sphere from the ninth to seventeenth order of accuracy that are invariant with respect to an octahedron group with inversion. *Zhurnal Vychislitel'noi Matematiki i Matematicheskoi Fiziki*, v. 15, n. 1, p. 48–54, 1975.
- 136 BAKER, J.; ANDZELM, J.; SCHEINER, A.; DELLEY, B. The effect of grid quality and weight derivatives in density functional calculations. *Journal of Chemical Physics*, v. 101, p. 8894–8902, 1994. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.468081>.
- 137 SCHLEGEL, H. B. Geometry optimization. *WIREs Computational Molecular Science*, v. 1, p. 790–809, 2011. doi:10.1002/wcms.34.
- 138 EYRING, H. The activated complex and the absolute rate of chemical reactions. *Chemical Reviews*, v. 17, n. 1, p. 65–77, 1935.

- 139 WALES, D. J. Decoding the energy landscape: extracting structure, dynamics and thermodynamics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, v. 370, p. 2877–2899, 2012. doi:10.1098/rsta.2011.0208.
- 140 SCALES, L. E. *Introduction to non-linear optimization*. New York: Springer-Verlag, 1985.
- 141 GARCIA-PALOMARES, U. M.; RODRIGUEZ, J. F. New sequential and parallel derivative-free algorithms for unconstrained minimization. *SIAM Journal on Optimization*, v. 13, n. 1, p. 79–96, 2002.
- 142 SUN, J.-Q.; RUEDENBERG, K. Gradient extremals and steepest descent lines on potential energy surfaces. *Journal of Chemical Physics*, v. 98, p. 9707–9714, 1993. doi:10.1063/1.464349.
- 143 FLETCHER, R.; REEVES, C. M. Function minimization by conjugate gradients. *Computer Journal*, v. 7, p. 149–154, 1964. doi:10.1093/comjnl/7.2.149.
- 144 POLAK, E. *Computational methods in optimization*. New York: Academic Press, 1971.
- 145 MURTAGH, B. A.; SARGENT, R. W. H. Computational experience with quadratically convergent minimisation methods. *Computer Journal*, v. 13, p. 185–194, 1970. doi:10.1093/comjnl/13.2.185.
- 146 DAVIDON, W. C. Variable metric method for minimization. *SIAM Journal on Optimization*, v. 1, n. 1, p. 1–17, 1991.
- 147 NOCEDAL, J.; WRIGHT, S. J. *Numerical optimization*. New York: Springer, 2006.
- 148 SCHLEGEL, H. B. Estimating the hessian for gradient-type geometry optimizations. *Theoretica Chimica Acta*, v. 66, n. 5, p. 333–340, 1984.
- 149 STEVELS, A. L. N.; WIEGERS, G. A. Exponential multiplicity of inherent structures. *Physical Review E*, v. 59, n. 1, p. 48–59, 1999.
- 150 HOARE, M. R.; MCINNES, J. Statistical mechanics and morphology of very small atomic clusters. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, v. 61, p. 12–24, 1976. doi:10.1039/DC9766100012.
- 151 WILLE, L. T.; VENNIK, J. Computational complexity of the ground-state determination of atomic clusters. *Journal of Physics A*, v. 18, p. L419–L422, 1985. doi:10.1088/0305-4470/18/8/003.
- 152 WOLPERT, D. H.; MACREADY, W. G. No free lunch theorems for optimization. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, v. 1, n. 1, p. 67–82, 1997.
- 153 KUNZ, R. E.; BERRY, R. S. Statistical interpretation of topographies and dynamics of multidimensional potentials. *Journal of Chemical Physics*, v. 103, p. 1904–1912, 1995. doi:10.1063/1.469714.

- 154 BERRY, R. S.; KUNZ, R. B. Topography and dynamics of multidimensional interatomic potential surfaces. *Physical Review Letters*, v. 74, p. 3951–3954, 1995. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.74.3951.
- 155 DOYE, J. P. K.; WALES, D. J. On potential energy surfaces and relaxation to the global minimum. *Journal of Chemical Physics*, v. 105, p. 8428–8445, 1996. doi:10.1063/1.472697.
- 156 RONDINA, G. G.; DA SILVA, J. L. F. A revised basin-hopping Monte Carlo algorithm for structure optimization of clusters and nanoparticles. *Journal of Chemical Information and Modelling*, v. 53, p. 2282–2298, 2013. doi:10.1021/ci400224z.
- 157 METROPOLIS, N.; ROSENBLUTH, A. W.; ROSENBLUTH, M. N.; TELLER, A. H.; TELLER, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *Journal of Chemical Physics*, v. 21, p. 1087–1092, 1953. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.1699114.
- 158 WALES, D. J.; SCHERAGA, H. A. Global optimization of clusters, crystals, and biomolecules. *Science*, v. 285, p. 1368–1372, 1999. doi:10.1126/science.285.5432.1368.
- 159 SCHÖNBORN, S. E.; GOEDECKER, S.; ROY, S.; OGANOV, A. R. The performance of minima hopping and evolutionary algorithms for cluster structure prediction. *Journal of Chemical Physics*, v. 130, p. 144108–1–144108–9, 2009. doi:10.1063/1.3097197.
- 160 DOYE, J. P. K.; WALES, D. J. Global minima for transition metal clusters described by Sutton-Chen potentials. *New Journal of Chemistry*, v. 22, p. 733–744, 1998. doi:10.1039/A709249K.
- 161 DOYE, J. P. K.; WALES, D. J.; MILLER, M. A. Thermodynamics and the global optimization of lennard-jones clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 109, p. 8143–8153, 1998. doi:10.1063/1.477477.
- 162 WALES, D. J. Structure, dynamics, and thermodynamics of clusters: Tales from topographic potential surfaces. *Science*, v. 271, p. 925–929, 1996. doi:10.1126/science.271.5251.925.
- 163 PICKARD, C. J.; NEEDS, R. J. Ab initio random structure searching. *Journal of Physics*, v. 23, p. 053201–1–053201–23, 2011. doi:10.1088/0953-8984/23/5/053201.
- 164 JENSEN, F. *Introduction to computational chemistry*. Chichester: Wiley, 1999.
- 165 WALES, D. J. Symmetry, near-symmetry and energetics. *Chemical Physics Letters*, v. 285, p. 330–336, 1998. doi:10.1016/S0009-2614(98)00044-X.
- 166 WALES, D. J. Erratum: symmetry, near-symmetry and energetics. *Chemical Physics Letters*, v. 294, p. 262, 1998. doi:10.1016/S0009-2614(98)00893-8.
- 167 PAULING, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 51, p. 1010–1026, 1929. doi:10.1021/ja01379a006.

- 168 RATSCH, C.; FIELICKE, A.; KIRILYUK, A.; BEHLER, J.; VON HELDEN, G.; MEIJER, G.; SCHEFFLER, M. Structure determination of small vanadium clusters by density-functional theory in comparison with experimental far-infrared spectra. *Journal of Chemical Physics*, v. 122, p. 124302–1–124302–15, 2005. doi:10.1063/1.1862621.
- 169 PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; DA SILVA, J. L. F. Density functional theory investigation of 3d, 4d, and 5d 13-atom metal clusters. *Physical Review B*, v. 81, p. 155446–1–155446–14, 2010. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.81.155446.
- 170 SUTTON, A. P.; CHEN, J. Long-range Finnis-Sinclair potentials. *Philosophical Magazine Letters*, v. 61, p. 139–146, 1990. doi:10.1080/09500839008206493.
- 171 HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *Journal of Cheminformatics*, v. 4, p. 1–17, 2012. doi:10.1186/1758-2946-4-17.
- 172 VAN LENTHE, E.; SNIJDERS, J. G.; BAERENDS, E. J. The zero-order regular approximation for relativistic effects: the effect of spin-orbit coupling in closed shell molecules. *Journal of Chemical Physics*, v. 105, p. 6505–6516, 1996. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.472460.
- 173 ZUNGER, A.; FREEMAN, A. J. Self-consistent numerical-basis-set linear-combination-of-atomic-orbitals model for the study of solids in the local density formalism. *Physical Review B*, v. 15, p. 4716–4737, 1977. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.15.4716.
- 174 HARB, M.; RABILLOUD, F.; SIMON, D. Density functional study of structural and electronic properties of small bimetallic silver-nickel clusters. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 111, p. 7726–7731, 2007. doi:10.1021/jp072207l.
- 175 HARB, M.; RABILLOUD, F.; SIMON, D. Structure and optical properties of core-shell bimetallic Ag_nNi_n clusters: comparison with pure silver and nickel clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 131, p. 174302–1–174302–8, 2009. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.3257900.
- 176 ZENG, Z.; DA SILVA, J. L. F.; DENG, H.-Q.; LI, W.-X. Density functional theory study of the energetics, electronic structure, and core-level shifts of NO adsorption on the Pt(111) surface. *Physical Review B*, v. 79, p. 205413–1–205413–13, 2009. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.205413.
- 177 ZENG, Z.; DA SILVA, J. L. F.; LI, W. X. Theory of nitride oxide adsorption on transition metal (111) surfaces: a first-principles investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 12, p. 2459–2470, 2010. doi:10.1039/B920857G.
- 178 DA SILVA, J. L. F. Effective coordination concept applied for phase change materials $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ compounds. *Journal of Applied Physics*, v. 109, p. 023502–1–023502–6, 2011. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.3533422.
- 179 DUCASTELLE, F. (Ed.). *Cohesion and structure*. Amsterdam: North-Holland, 1991.

- 180 CHANG, C. M.; CHOU, M. Y. Alternative low-symmetry structure for 13-atom metal clusters. *Physical Review Letters*, v. 93, p. 133401–1–133401–4, 2004. doi:10.1103/PhysRevLett.93.133401.
- 181 AGUADO, A. Discovery of magnetic superatoms and assessment of van der waals dispersion effects in Cs_n clusters. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, p. 6841–6851, 2012. doi:10.1021/jp2119179.
- 182 YUAN, H. K.; CHEN, H.; AHMED, A. S.; ZHANG, J. F. Density-functional study of Sc_n ($n = 2 - 16$) clusters: lowest-energy structures, electronic structure, and magnetism. *Physical Review B*, v. 74, p. 144434–1–144434–12, 2006. doi:10.1103/PhysRevB.74.144434.
- 183 KUMAR, T. J. D.; WECK, P. F.; BALAKRISHNAN, N. Evolution of small Ti clusters and the dissociative chemisorption of H_2 on Ti. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, p. 7494–7500, 2007. doi:10.1021/jp068782r.
- 184 ZHAO, J.; QIUA, Q.; WANG, B.; WANG, J.; WANG, G. Geometric and electronic properties of titanium clusters studied by ultrasoft pseudopotential. *Solid State Communications*, v. 118, n. 3, p. 157–161, 2001.
- 185 GRÖNBECK, H.; ROSÉN, A. Geometric and electronic properties of small vanadium clusters: a density functional study. *Physical Review B*, v. 54, p. 1549–1552, 1996. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1549.
- 186 GRÖNBECK, H.; ROSÉN, A. Geometric and electronic properties of small vanadium clusters: a density functional study. *Journal of Chemical Physics*, v. 107, p. 10620–10625, 1997. doi:10.1063/1.474177.
- 187 TANEDA, A.; SHIMIZU, T.; KAWAZOE, Y. Stable disordered structures of vanadium clusters. *Journal of Physics*, v. 13, p. L305–L312, 2001. doi:http://iopscience.iop.org/0953-8984/13/16/101.
- 188 LI, S.; ALEMANY, M. M. G.; CHELIKOWSKY, J. R. Ab initio calculations for the photoelectron spectra of vanadium clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 121, n. 12, p. 5893–5898, 2004.
- 189 CHENG, H.; WANG, L.-S. Dimer growth, structural transition, and antiferromagnetic ordering of small chromium clusters. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 1, p. 51–54, 1996.
- 190 JONES, N. O.; KHANNA, S. N.; BARUAH, T.; PEDERSON, M. R. Classical stern-gerlach profiles of Mn_5 and Mn_6 clusters. *Physical Review B*, v. 70, p. 045416–1–045416–5, 2004. doi:10.1103/PhysRevB.70.045416.
- 191 JELLINEK, J.; ACIOLI, P. H.; GARCIA-RODEJA, J.; ZHENG, W.; THOMAS, O. C.; BOWEN JUNIOR, K. H. Mn_n^- clusters: size-induced transition to half metallicity. *Physical Review B*, v. 74, p. 153401–1–153401–4, 2006. doi:10.1103/PhysRevB.74.153401.
- 192 BRIERE, T. M.; SLUITER, M. H. F.; KUMAR, V.; KAWAZOE, Y. Structures of Mn clusters. *Bulletin of Materials Science*, v. 26, n. 1, p. 115–116, 2003.

- 193 CHRÉTIEN, S.; SALAHUB, D. R. Kohn-Sham density-functional study of low-lying states of the iron clusters $\text{Fe}_n^+/\text{Fe}_n/\text{Fe}_n^-$ ($n = 1 - 4$). *Physical Review B*, v. 66, p. 155425–1–155425–12, 2002. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.66.155425>.
- 194 GUTSEV, G. L.; BAUSCHLICHER JUNIOR, C. W. Electron affinities, ionization energies, and fragmentation energies of Fe_n clusters ($n = 2 - 6$): a density functional theory study. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 107, p. 7013–7023, 2003. doi:10.1021/jp030288p.
- 195 DONG, C. D.; GONG, X. G. Magnetism enhanced layer-like structure of small cobalt clusters. *Physical Review B*, v. 78, p. 020409–1–020409–4, 2008. doi:10.1103/PhysRevB.78.020409.
- 196 LI, S. F.; LI, H.; XUE, X.; JIA, Y.; GUO, Z. X.; ZHANG, Z.; GONG, X. G. hcp metal nanoclusters with hexagonal A-A bilayer stacking stabilized by enhanced covalent bonding. *Physical Review B*, v. 82, p. 035443–1–035443–6, 2010. doi:10.1103/PhysRevB.82.035443.
- 197 DATTA, S.; KABIR, M.; SAHA-DASGUPTA, T. Ab initio study of structural stability of small 3d late transition metal clusters: interplay of magnetization and hybridization. *Physical Review B*, v. 84, p. 075429–1–075429–8, 2011. doi:10.1103/PhysRevB.84.075429.
- 198 DATTA, S.; KABIR, M.; GANGULY, S.; SANYAL, B.; SAHA-DASGUPTA, T.; MOOKERJEE, A. Structure, bonding, and magnetism of cobalt clusters from first-principles calculations. *Physical Review B*, v. 76, p. 014429–1–014429–11, 2007. doi:10.1103/PhysRevB.76.014429.
- 199 GRIGORYAN, V. G.; SPRINGBORG, M. Structural and energetic properties of nickel clusters: $2 \leq n \leq 150$. *Physical Review B*, v. 70, p. 205415–1–205415–15, 2004. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.205415>.
- 200 NAYAK, S. K.; KHANNA, S. N.; RAO, B. K.; JENA, P. Physics of nickel clusters: energetics and equilibrium geometries. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 101, p. 1072–1080, 1997. doi:10.1021/jp962720r.
- 201 SONG, W.; LU, W.-C.; WANG, C. Z.; HO, K. M. Magnetic and electronic properties of the nickel clusters Ni_n ($n \leq 30$). *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 978, p. 41–46, 2011. doi:10.1016/j.comptc.2011.09.028.
- 202 YAO, Y. H.; GU, X.; JI, M.; GONG, X. G.; WANG, D.-S. Structures and magnetic moments of Ni_n ($n = 10 - 60$) clusters. *Physics Letters A*, v. 360, p. 629–631, 2007. doi:10.1016/j.physleta.2006.08.059.
- 203 JUG, K.; ZIMMERMANN, B.; CALAMINICI, P.; KÖSTER, A. M. Structure and stability of small copper clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 116, p. 4497–4507, 2002. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.1436465>.
- 204 CHU, X.; XIANG, M.; ZENG, Q.; ZHU, W.; YANG, M. Competition between monomer and dimer fragmentation pathways of cationic Cu_n clusters of $n = 2 - 20$. *Journal of Physics B*, v. 44, p. 205103–1–205103–5, 2011. doi:10.1088/0953-4075/44/20/205103.

- 205 YANG, M.; JACKSON, K. A.; KOEHLER, C.; FRAUENHEIM, T.; JELLINEK, J. Structure and shape variations in intermediate-size copper clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 124, p. 024308–1–024308–6, 2006. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.2150439.
- 206 GUVELIOGLU, G. H.; MA, P.; HE, X.; FORREY, R. C.; CHENG, H. Evolution of small copper clusters and dissociative chemisorption of hydrogen. *Physical Review Letters*, v. 94, p. 026103–1–026103–4, 2005. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.026103.
- 207 FLAD, H.-J.; SCHAUTZ, F.; WANG, Y.; DOLG, M.; SAVIN, A. On the bonding of small group 12 clusters. *European Physical Journal D*, v. 6, p. 243–254, 1999. doi:10.1007/PL00021622.
- 208 WANG, J.; WANG, G.; ZHAO, J. Nonmetal-metal transition in Zn_n ($n = 2 - 20$) clusters. *Physical Review A*, v. 68, p. 013201–1–013201–6, 2003. doi:10.1103/PhysRevA.68.013201.
- 209 IOKIBE, K.; TACHIKAWA, H.; AZUMI, K. A DFT study on the structures and electronic states of zinc cluster Zn_n ($n = 2 - 32$). *Journal of Physics B*, v. 40, p. 427–436, 2007. doi:10.1088/0953-4075/40/2/015.
- 210 YUAN, H. K.; CHEN, H.; AHMED, A. S.; XIONG, Z. H. Density-functional calculations of the structure and electronic and magnetic properties of small yttrium clusters Y_n ($n = 2 - 17$). *Physical Review B*, v. 75, p. 174412–1–174412–11, 2007. doi:10.1103/PhysRevB.75.174412.
- 211 WANG, C.-C.; ZHAO, R.-N.; HAN, J.-G. Geometries and magnetisms of the Zr_n ($n = 2 - 8$) clusters: the density functional investigations. *Journal of Chemical Physics*, v. 124, p. 194301–1–194301–8, 2006. doi:10.1063/1.2200346.
- 212 SHENG, X.-F.; ZHAO, G.-F.; ZHI, L.-L. Evolution of small Zr clusters and dissociative chemisorption of H_2 on Zr clusters. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 17828–17834, 2008. doi:10.1021/jp8072602.
- 213 KUMAR, T. J. D.; TARAKESHWAR, P.; BALAKRISHNAN, N. Geometric and electronic structures of hydrogenated transition metal (Sc, Ti, Zr) clusters. *Physical Review B*, v. 79, p. 205415–1–205415–11, 2009. doi:10.1103/PhysRevB.79.205415.
- 214 GOODWIN, L.; SALAHUB, D. R. Density-functional study of niobium clusters. *Physical Review A*, v. 47, p. R774–R777, 1993. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.47.R774.
- 215 GRÖNBECK, H.; ROSÉN, A.; ANDREONI, W. Structural, electronic, and vibrational properties of neutral and charged Nb_n ($n = 8,9,10$) clusters. *Physical Review A*, v. 58, p. 4630–4636, 1998. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.58.4630.
- 216 KUMAR, V.; KAWAZOE, Y. Atomic and electronic structures of niobium clusters. *Physical Review B*, v. 65, p. 125403–1–125403–11, 2002. doi:10.1103/PhysRevB.65.125403.

- 217 FIELICKE, A.; RATSCH, C.; HELDEN, G. V.; MEIJER, G. The far-infrared spectra of neutral and cationic niobium clusters: $\text{Nb}_5^{0/+}$ to $\text{Nb}_9^{0/+}$. *Journal of Chemical Physics*, v. 127, p. 234306–1–234306–8, 2007. doi:10.1063/1.2806176.
- 218 ZHANG, W.; RAN, X.; ZHAO, H.; WANG, L. The nonmetallicity of molybdenum clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 121, p. 7717–7724, 2004. doi:10.1063/1.1790911.
- 219 WANG, L. L.; JOHNSON, D. D. Removing critical errors for DFT applications to transition-metal nanoclusters: correct ground-state structures of Ru clusters. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, p. 23113–23117, 2005. doi:10.1021/jp0555347.
- 220 SHETTY, S.; JANSEN, A. P. J.; VAN SANTEN, R. A. Magnetic, bonding and structural behavior of Ru_{12} and Ru_{13} clusters: is Ru_{12} magic? *Journal of Molecular Structure*, v. 954, p. 109–114, 2010. doi:10.1016/j.theochem.2010.03.007.
- 221 REDDY, B. V.; NAYAK, S. K.; KHANNA, S. N.; RAO, B. K.; JENA, P. Electronic structure and magnetism of Rh_n ($n = 2 - 13$) clusters. *Physical Review B*, v. 59, p. 5214–5222, 1999. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.5214.
- 222 AGUILERA-GRANJA, F.; RODRÍGUEZ-LÓPEZ, J. L.; MICHAELIAN, K.; BERLANGA-RAMÍREZ, E. O.; VEGA, A. Structure and magnetism of small rhodium clusters. *Physical Review B*, v. 66, p. 224410–1–224410–10, 2002. doi:10.1103/PhysRevB.66.224410.
- 223 BAE, Y.-C.; OSANAI, H.; KUMAR, V.; KAWAZOE, Y. Nonicosahedral growth and magnetic behavior of rhodium clusters. *Physical Review B*, v. 70, p. 195413–1–195413–7, 2004. doi:10.1103/PhysRevB.70.195413.
- 224 TAGAMI, M.; LIANG, Y.; KAWAZOE, Y.; KOTANI, M. New growth mechanism of cubic Rh clusters composed of 8 – 12 atoms found by the method of euclidean designs. *Materials Transactions*, v. 53, n. 3, p. 459–462, 2012.
- 225 HARDING, D. J.; GRUENE, P.; HAERTEL, M.; MEIJER, G.; FIELICKE, A.; HAMILTON, S. M.; HOPKINS, W. S.; MACKENZIE, S. R.; NEVILLE, S. P.; WALSH, T. R. Probing the structures of gas-phase rhodium cluster cations by far-infrared spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, v. 133, p. 214304–1–214304–9, 2010. doi:10.1063/1.3509778.
- 226 MOSELER, M.; HÄKKINEN, H.; BARNETT, R. N.; LANDMAN, U. Structure and magnetism of neutral and anionic palladium clusters. *Physical Review Letters*, v. 86, p. 2545–2548, 2001. doi:10.1103/PhysRevLett.86.2545.
- 227 NAVA, P.; SIERKA, M.; AHLRICHS, R. Density functional study of palladium clusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 5, p. 3372–3381, 2003. doi:10.1039/b303347c.
- 228 AGUILERA-GRANJA, F.; VEGA, A.; ROGAN, J.; ORELLANA, W.; GARCÍA, G. Magnetic properties of Pd atomic clusters from different theoretical approaches. *European Physical Journal D*, v. 44, p. 125–131, 2007. doi:10.1140/epjd/e2007-00174-9.

- 229 KUMAR, V.; KAWAZOE, Y. Icosahedral growth, magnetic behavior, and adsorbate-induced metal-nonmetal transition in palladium clusters. *Physical Review B*, v. 66, p. 144413–1–144413–11, 2002. doi:10.1103/PhysRevB.66.144413.
- 230 FOURNIER, R. Theoretical study of the structure of silver clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 115, p. 2165–2177, 2001. doi:10.1063/1.1383288.
- 231 HARB, M.; RABILLOUD, F.; SIMON, D.; RYDLO, A.; LECOULTRE, S.; CONUS, F.; RODRIGUES, V.; FÉLIX, C. Optical absorption of small silver clusters: Ag_n , ($n = 4 - 22$). *Journal of Chemical Physics*, v. 129, p. 194108–1–194108–9, 2008. doi:10.1063/1.3013557.
- 232 ZHAO, J. Density-functional study of structures and electronic properties of Cd clusters. *Physical Review A*, v. 64, p. 043204–1–043204–5, 2001. doi:10.1103/PhysRevA.64.043204.
- 233 BAŞTUĞ, T.; ERKOÇ, Ş.; HIRATA, M.; TACHIMORI, S. Stability of lutetium microclusters: molecular-dynamics simulations. *Physical Review A*, v. 59, n. 5, p. 3690–3694, 1999.
- 234 ZHAO, Z.-W.; MA, H.-Y.-M.; LIUZHAO, Y.; WANG, J.; LI, Y.-C. Growth pattern, electronic structures and magnetic moments of small lutetium clusters. *Journal of Cluster Science*, v. 23, p. 133–145, 2012. doi:10.1007/s10876-011-0436-9.
- 235 BAUSCHLICHER JUNIOR, C. W. Clusters of hafnium, Hf_n $n = 2 - 8$. *Chemical Physics Letters*, v. 462, p. 183–187, 2008. doi:10.1016/j.cplett.2008.07.100.
- 236 ZHAO, R.-N.; HAN, J.-G.; SHENG, L.-S. Geometries, electronic and magnetic properties of hafnium clusters: a density functional calculation. *Thin Solid Films*, v. 520, p. 2178–2183, 2012. doi:10.1016/j.tsf.2011.10.145.
- 237 JIANG, A.; TYSON, T. A.; AXE, L. The structure of small Ta clusters. *Journal of Physics*, v. 17, p. 6111–6121, 2005. doi:10.1088/0953-8984/17/39/001.
- 238 FA, W.; LUO, C.; DONG, J. Coexistence of ferroelectricity and ferromagnetism in tantalum clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 125, p. 114305–1–114305–5, 2006. doi:10.1063/1.2338890.
- 239 GRUENE, P.; FIELICKE, A.; MEIJER, G. Experimental vibrational spectra of gas-phase tantalum cluster cations. *Journal of Chemical Physics*, v. 127, p. 234307–1–234307–5, 2007. doi:10.1063/1.2806177.
- 240 YAMAGUCHI, W.; MURAKAMI, J. Geometries of small tungsten clusters. *Chemical Physics*, v. 316, p. 45–52, 2005. doi:10.1016/j.chemphys.2005.04.042.
- 241 DU, J.; SUN, X.; MENG, D.; ZHANG, P.; JIANG, G. Geometrical and electronic structures of small W_n ($n = 2 - 16$) clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 131, p. 044313–1–044313–10, 2009. doi:10.1063/1.3187525.

- 242 CARRIÓN, S. M.; PIS-DIEZ, R.; AGUILERA-GRANJA, F. Density functional study of geometrical, electronic and magnetic properties of W_n clusters ($n = 2 - 16, 19, 23$). *European Physical Journal D*, v. 67, p. 1–9, 2013. doi:10.1140/epjd/e2012-30423-7.
- 243 TAKAHASHI, K.; ISOBE, S.; OHNUKI, S. The structural and electronic properties of small osmium clusters (2 – 14): a density functional theory study. *Chemical Physics Letters*, v. 555, p. 26–30, 2013. doi:10.1016/j.cplett.2012.10.055.
- 244 ZHANG, W.; XIAO, L.; HIRATA, Y.; PAWLUK, T.; WANG, L. The simple cubic structure of Ir clusters and the element effect on cluster structures. *Chemical Physics Letters*, v. 383, p. 67–71, 2004. doi:10.1016/j.cplett.2003.11.005.
- 245 DU, J.; SUN, X.; CHEN, J.; JIANG, G. A theoretical study on small iridium clusters: structural evolution, electronic and magnetic properties, and reactivity predictors. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 114, p. 12825–12833, 2010. doi:10.1021/jp107366z.
- 246 SEBETCI, A.; GÜVENC, Z. B. Energetics and structures of small clusters: Pt_n , $n = 2 - 21$. *Surface Science*, v. 525, p. 66–84, 2003. doi:10.1016/S0039-6028(02)02502-5.
- 247 XIAO, L.; WANG, L. Structures of platinum clusters: planar or spherical. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 108, p. 8605–8614, 2004. doi:10.1021/jp0485035.
- 248 FUTSCHEK, T.; HAFNER, J.; MARSMAN, M. Stable structural and magnetic isomers of small transition-metal clusters from the Ni group: an ab initio density-functional study. *Journal of Physics*, v. 18, p. 9703–9748, 2006. doi:10.1088/0953-8984/18/42/016.
- 249 BHATTACHARYYA, K.; MAJUMDER, C. Growth pattern and bonding trends in Pt_n ($n = 2 - 13$) clusters: theoretical investigation based on first principle calculations. *Chemical Physics Letters*, v. 446, p. 374–379, 2007. doi:10.1016/j.cplett.2007.08.084.
- 250 NIE, A.; WU, J.; ZHOU, C.; YAO, S.; LUO, C.; FORREY, R. C.; CHENG, H. Structural evolution of subnano platinum clusters. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 107, p. 219–224, 2007. doi:10.1002/qua.21011.
- 251 KUMAR, V.; KAWAZOE, Y. Evolution of atomic and electronic structure of Pt clusters: planar, layered, pyramidal, cage, cubic, and octahedral growth. *Physical Review B*, v. 77, p. 205418–1–205418–10, 2008. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.77.205418.
- 252 FURCHE, F.; AHLRICHS, R.; WEIS, P.; JACOB, C.; GILB, S.; BIERWEILER, T.; KAPPES, M. M. The structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations. *Journal of Chemical Physics*, v. 117, p. 6982–6990, 2002. doi:10.1063/1.1507582.
- 253 JOHANSSON, M. P.; WARNKE, I.; LE, A.; FURCHE, F. At what size do neutral gold clusters turn three-dimensional? *Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, p. 29370–29377, 2014. doi:10.1021/jp505776d.
- 254 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. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.61.2362.

- 255 KITAMURA, H. Cohesive properties of mercury clusters in the ground and excited states. *European Physical Journal D*, v. 43, p. 33–36, 2007. doi:10.1140/epjd/e2007-00069-9.
- 256 HU, Z.; DONG, J.-G.; LOMBARDI, J. R.; LINDSAY, D. M. Raman spectra of mass-selected dihafnium in argon matrices. *Journal of Physical Chemistry*, v. 97, n. 37, p. 9263–9265, 1993.
- 257 WANG, H.; HU, Z.; HAOUARI, H.; CRAIG, R.; LIU, Y.; LOMBARDI, J. R.; LINDSAY, D. M. Absorption, resonance raman, and raman excitation spectra of hafnium trimers. *Journal of Chemical Physics*, v. 106, p. 8339–8343, 1997. doi:10.1063/1.474083.
- 258 FRENZEL, U.; HAMMER, U.; WESTJE, H.; KREISLE, D. Radiative cooling of free metal clusters. *Zeitschrift für Physik D*, v. 40, n. 1, p. 108–110, 1997.
- 259 BÉRCES, A.; HACKETT, P. A.; LIAN, L.; MITCHELL, S. A.; RAYNER, D. M. Reactivity of niobium clusters with nitrogen and deuterium. *Journal of Chemical Physics*, v. 108, n. 13, p. 5476–5490, 1998.
- 260 HOLMGREN, L.; ANDERSSON, M.; ROSÉN, A. CO reactivity of small transition-metal clusters: Ni_n and Nb_n . *Surface Science*, v. 331–333, p. 231–236, 1995. doi:10.1016/0039-6028(95)00099-2.
- 261 WHETTEN, R. L.; ZAKIN, M. R.; COX, D. M.; TREVOR, D. J.; KALDOR, A. Electron binding and chemical inertness of specific Nb_x clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 85, p. 1697–1698, 1986. doi:10.1063/1.451214.
- 262 GOODGAME, M. M.; GODDARD III, W. A. Nature of Mo-Mo and Cr-Cr multiple bonds: a challenge for the local-density approximations. *Physical Review Letters*, v. 48, n. 3, p. 135–138, 1982.
- 263 THOMAS, E. J.; MURRAY, J.; CONNOR, C.; POLITZER, P. The Cr_2 molecule: some perspectives. *Journal of Molecular Structure*, v. 487, p. 177–182, 1999. doi:10.1016/S0166-1280(99)00152-9.
- 264 LIAN, L.; SU, C. X.; ARMENTROUT, P. B. Collision induced dissociation of Fe_n^+ ($n = 2 - 19$) with Xe: bond energies, geometric structures, and dissociation pathways. *Journal of Chemical Physics*, v. 97, p. 4072–4083, 1992. doi:10.1063/1.463912.
- 265 RODRÍGUEZ-LÓPEZ, J. L.; AGUILERA-GRANJA, F.; MICHAELIAN, K.; VEGA, A. Structure and magnetism of cobalt clusters. *Physical Review B*, v. 67, p. 174413–1–174413–9, 2003. doi:10.1103/PhysRevB.67.174413.
- 266 GUTSEV, G. L.; WEATHERFORD, C. W.; BELAY, K. G.; RAMACHANDRAN, B. R.; JENA, P. An all-electron density functional theory study of the structure and properties of the neutral and singly charged M_{12} and M_{13} clusters: $\text{M} = \text{Sc-Zn}$. *Journal of Chemical Physics*, v. 138, p. 164303–1–164303–13, 2013. doi:10.1063/1.4799917.
- 267 HARRISON, W. A. *Electronic structure and the properties of solids*. New York: Dover Publications, 1980.

- 268 PAULING, L. Atomic radii and interatomic distances in metals. *Journal of the American Chemical Society*, v. 69, p. 542–553, 1947. doi:10.1021/ja01195a024.
- 269 FEIBELMAN, P. J. Relaxation of hcp (0001) surfaces: a chemical view. *Physical Review B*, v. 53, n. 20, p. 13740–13746, 1996.
- 270 SUN, C. Q. Size dependence of nanostructures: impact of bond order deficiency. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 35, p. 1–159, 2007. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2006.03.001.
- 271 PAULING, L. *The nature of the chemical bond*. Ithaca: Cornell University Press, 1960.
- 272 KNICKELBEIN, M. B. Magnetic ordering in clusters of the group 3 transition elements: Sc_n , Y_n , and La_n . *Physical Review B*, v. 71, p. 184442–1–184442–5, 2005. doi:10.1103/PhysRevB.71.184442.
- 273 WEI, S.-H.; ZENG, Z.; YOU, J. Q.; YAN, X. H.; GONG, X. G. A density-functional study of small titanium clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 113, p. 11127–11133, 2000. doi:10.1063/1.1319646.
- 274 LIU, S.-R.; ZHAI, H.-J.; CASTRO, M.; WANG, L.-S. Photoelectron spectroscopy of Ti_n – clusters ($n = 1 - 130$). *Journal of Chemical Physics*, v. 118, p. 2108–2115, 2003. doi:10.1063/1.1531999.
- 275 LIU, F.; KHANNA, S. N.; JENA, P. Magnetism in small vanadium clusters. *Physical Review B*, v. 43, n. 10, p. 8179–8182, 1991.
- 276 ANDERSEN, K. E.; KUMAR, V.; KAWAZOE, Y.; PICKETT, W. E. Origin of spontaneous electric dipoles in homonuclear niobium clusters. *Physical Review Letters*, v. 93, p. 246105, 2004. doi:10.1103/PhysRevLett.93.246105.
- 277 MORO, R.; YIN, S.; XU, X.; DE HEER, W. A. Spin uncoupling in free Nb clusters: support for nascent superconductivity. *Physical Review Letters*, v. 93, p. 086803–1–086803–4, 2004. doi:10.1103/PhysRevLett.93.086803.
- 278 LIDE, D. R. (Ed.). *CRC handbook of chemistry and physics*. Boca Raton: CRC Press, 2005.
- 279 FRIEDEL, J.; SAYERS, C. M. On the role of $d - d$ electron correlations in the cohesion and ferromagnetism of transition metals. *Journal de Physique*, v. 38, n. 6, p. 697–705, 1977.
- 280 VAN DER MAREL, D.; SAWATZKY, G. A. Electron-electron interaction and localization in d and f transition metals. *Physical Review B*, v. 37, n. 18, p. 10674–10684, 1988.
- 281 LOMBARDI, J. R.; DAVIS, B. Periodic properties of force constants of small transition-metal and lanthanide clusters. *Chemical Reviews*, v. 102, p. 2431–2460, 2002. doi:10.1021/cr010425j.

- 282 SMOLUCHOWSKI, R. Anisotropy of the electronic work function of metals. *Physical Review*, v. 60, p. 661–674, 1941. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.60.661>.
- 283 DESCLAUX, J. P. Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with $Z = 1$ to $Z = 120$. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, v. 12, n. 4, p. 311–406, 1973.
- 284 PYYKKO, P.; DESCLAUX, J. P. Relativity and the periodic system of elements. *Accounts of Chemical Research*, v. 12, p. 276–281, 1979. doi:[10.1021/ar50140a002](https://doi.org/10.1021/ar50140a002).
- 285 SCHWERDTFEGER, P.; WESENDROP, R.; SADLEJ, G. E. M. A. J.; GREIF, J.; HENSEL, F. The potential energy curve and dipole polarizability tensor of mercury dimer. *Journal of Chemical Physics*, v. 115, p. 7401–7412, 2001. doi:[10.1063/1.1402163](https://doi.org/10.1063/1.1402163).
- 286 MINGOS, D. M. P. Polyhedral skeletal electron pair approach. *Accounts of Chemical Research*, v. 17, p. 311–319, 1984. doi:[10.1021/ar00105a003](https://doi.org/10.1021/ar00105a003).
- 287 CÂNDIDO, L.; RABELO, J. N. T.; DA SILVA, J. L. F.; HAI, G. Q. Quantum monte carlo study of small aluminum clusters Al_n ($n = 2 - 13$). *Physical Review B*, v. 85, p. 245404–1–245404–7, 2012. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.245404>.
- 288 PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; ODASHIMA, M. M.; DA SILVA, J. L. F. Transition-metal 13-atom clusters assessed with solid and surface-biased functionals. *Journal of Chemical Physics*, v. 134, p. 134105–1–134105–6, 2011. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.3577999>.
- 289 SHAYEGHI, A.; JOHNSTON, R. L.; SCHÄFER, R. Evaluation of photodissociation spectroscopy as a structure elucidation tool for isolated clusters: a case study of Ag_4^+ and Au_4^+ . *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, p. 19715–19723, 2013. doi:[10.1039/C3CP52160E](https://doi.org/10.1039/C3CP52160E).
- 290 BERG, C.; BEYER, M.; ACHATZ, U.; JOOS, S.; NIEDNER-SCHATTEBURG, G.; BONDYBEYA, V. E. Effect of charge upon metal cluster chemistry: reactions of Nb_n and Rh_n anions and cations with benzene. *Journal of Chemical Physics*, v. 108, p. 5398–5403, 1998. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.475972>.
- 291 ACHATZ, U.; BERG, C.; JOOS, S.; FOX, B. S.; BEYER, M. K.; NIEDNER-SCHATTEBURG, G.; BONDYBEY, V. E. Methane activation by platinum cluster ions in the gas phase: effects of cluster charge on the Pt_4 tetramer. *Chemical Physics Letters*, v. 320, p. 53–58, 2000. doi:[10.1016/S0009-2614\(00\)00179-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00179-2).
- 292 YOON, B.; HÄKKINEN, H.; LANDMAN, U.; WÖRZ, A. S.; ANTONIETTI, J. M.; ABBET, S.; JUDAI, K.; HEIZ, U. Charging effects on bonding and catalyzed oxidation of CO on Au_8 clusters on MgO. *Science*, v. 307, p. 403–407, 2005. doi:[10.1126/science.1104168](https://doi.org/10.1126/science.1104168).
- 293 ADLHART, C.; UGGERUD, E. Reactions of platinum clusters $Pt_n^\pm$, $n = 1 - 21$, with CH_4 : to react or not to react. *Chemical Communications*, p. 2581–2582, 2006. doi:[10.1039/B604207D](https://doi.org/10.1039/B604207D).

- 294 WU, M.; KANDALAM, A. K.; GUTSEV, G. L.; JENA, P. Origin of the anomalous magnetic behavior of the Fe_{13}^+ cluster. *Physical Review B*, v. 86, p. 174410–1–174410–5, 2012. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.86.174410.
- 295 GILB, S.; WEIS, P.; FURCHE, F.; AHLRICHS, R.; KAPPES, M. M. Structures of small gold cluster cations (Au_n^+ , $n < 14$): ion mobility measurements versus density functional calculations. *Journal of Chemical Physics*, v. 116, p. 4094–4101, 2002. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.1445121.
- 296 TAYLOR, S.; LEMIRE, G. W.; HAMRICK, Y. M.; FU, Z.; MORSE, M. D. Resonant two-photon ionization spectroscopy of Jet-Cooled Pt_2 . *Journal of Chemical Physics*, v. 89, p. 5517–5523, 1988. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.455577.
- 297 EBERHARDT, W.; FAYET, P.; COX, D. M.; FU, Z.; KALDOR, A.; SHERWOOD, R.; SONDERICKER, D. Photoemission from mass-selected monodispersed Pt clusters. *Physical Review Letters*, v. 64, p. 780–783, 1990. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.780.
- 298 HO, J.; POLAK, M. L.; ERVIN, K. M.; LINEBERGER, W. C. Photoelectron spectroscopy of nickel group dimers: Ni_2^- , Pd_2^- , and Pt_2^- . *Journal of Chemical Physics*, v. 99, p. 8542–8551, 1993. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.465577.
- 299 CELEP, G.; COTTANCIN, E.; LERMÉ, J.; PELLARIN, M.; ARNAUD, L.; HUNT-ZINGER, J. R.; VIALLE, J. L.; BROYER, M.; PALPANT, B.; BOISRON, O.; MÉLINON, P. Optical properties of copper clusters embedded in alumina: an experimental and theoretical study of size dependence. *Physical Review B*, v. 70, p. 165409–1–165409–10, 2004. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.165409.
- 300 LECOULTRE, S.; RYDLO, A.; FÉLIX, C.; BUTTET, J.; GILB, S.; HARBICH, W. Optical absorption of small copper clusters in neon: Cu_n , ($n = 1 - 9$). *Journal of Chemical Physics*, v. 134, p. 074303–1–074303–9, 2011. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.3552077.
- 301 HEREDIA, C. L.; FERRARESI-CUROTTO, V.; LÓPEZ, M. B. Characterization of Pt_n ($n = 2 - 12$) clusters through global reactivity descriptors and vibrational spectroscopy, a theoretical study. *Computational Materials Science*, v. 53, p. 18–24, 2012. doi:10.1016/j.commatsci.2011.09.005.
- 302 FORTUNELLI, A. Density functional calculations on small platinum clusters: Pt_n^q ($n = 1 - 4$, $q = 0; \pm 1$). *Journal of Molecular Structure*, v. 493, p. 233–240, 1999. doi:10.1016/S0166-1280(99)00244-4.
- 303 KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 1996.
- 304 HIRABAYASHI, S.; ICHIHASHI, M.; KAWAZOE, Y.; KONDOW, T. Comparison of adsorption probabilities of O_2 and CO on copper cluster cations and anions. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 116, p. 8799–8806, 2012. doi:10.1021/jp304214m.
- 305 LUO, W.; PENNYCOOK, S. J.; PANTELIDES, S. T. s-electron ferromagnetism in gold and silver nanoclusters. *Nano Letters*, v. 7, p. 3134–3137, 2007. doi:10.1021/nl071688h.

- 306 HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. *Advances in catalysis*. San Diego: Academic Press, 2000.
- 307 KITCHIN, J. R.; NØRSKOV, J. K.; BARTEAU, M. A.; CHEN, J. G. Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces. *Physical Review Letters*, v. 93, p. 156801–1–156801–4, 2004. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.156801>.
- 308 PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; ZENG, Z.; DA SILVA, J. L. F. Adsorption of NO on the Rh₁₃, Pd₁₃, Ir₁₃, and Pt₁₃ clusters: a density functional theory investigation. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, p. 20540–20549, 2012. doi:dx.doi.org/10.1021/jp303167b.
- 309 XU, W.-X.; SCHIERBAUM, K. D.; GOEPEL, W. Ab initio study of electronic structures of Pt_n clusters ($n = 2 - 12$). *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 62, n. 4, p. 427–436, 1997.
- 310 WANG, H.; CARTER, E. A. Metal-metal bonding in transition-metal clusters with open *d* shells: Pt₃. *Journal of Physical Chemistry*, v. 96, p. 1197–1204, 1992. doi:[10.1021/j100182a033](http://dx.doi.org/10.1021/j100182a033).
- 311 GRONBECK, H.; ANDREONI, W. Gold and platinum microclusters and their anions: comparison of structural and electronic properties. *Chemical Physics*, v. 262, p. 1–14, 2000. doi:[10.1016/S0301-0104\(00\)00294-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0301-0104(00)00294-9).
- 312 PETTIETTE, C. L.; YANG, S. H.; CRAYCRAFT, M. J.; CONCEICAO, J.; LA-AKSONEN, R. T.; CHESHNOVSKY, O.; SMALLEY, R. E. Ultraviolet photoelectron spectroscopy of copper clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 88, p. 5377–5382, 1988. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.454575>.
- 313 KNICKELBEIN, M. B. Electronic shell structure in the ionization of copper clusters. *Chemical Physics Letters*, v. 192, p. 129–134, 1992. doi:[10.1016/0009-2614\(92\)85440-L](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(92)85440-L).
- 314 GANTEFÖR, G.; EBERHARDT, W. Localization of 3*d* and 4*d* electrons in small clusters: the roots of magnetism. *Physical Review Letters*, v. 76, p. 4975–4978, 1996. doi:<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.76.4975>.
- 315 STAMENKOVIC, V. R.; MUN, B. S.; ARENZ, M.; MAYRHOFER, K. J. J.; LUCAS, C. A.; WANG, G.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. *Nature Materials*, v. 6, p. 241–247, 2007. doi:[10.1038/nmat1840](http://dx.doi.org/10.1038/nmat1840).
- 316 KUMAR, T. J. D.; ZHOU, C.; CHENG, H.; FORREY, R. C.; BALAKRISHNAN, N. Effect of Co doping on catalytic activity of small Pt clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 128, p. 124704–1–124704–11, 2008. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.2839437>.
- 317 TAO, F.; GRASS, M. E.; ZHANG, Y.; BUTCHER, D. R.; RENZAS, J. R.; LIU, Z.; CHUNG, J. Y.; MUN, B. S.; SALMERON, M.; SOMORJAI, G. A. Reaction-driven restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd core-shell nanoparticles. *Science*, v. 322, p. 932–934, 2008. doi:[10.1126/science.1164170](http://dx.doi.org/10.1126/science.1164170).

- 318 ALAYOGLU, S.; NILEKAR, A. U.; MAVRIKAKIS, M.; EICHHORN, B. Ru–Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. *Nature Materials*, v. 7, p. 333–338, 2008. doi:10.1038/nmat2156.
- 319 ALAYOGLU, S.; ZAVALIJ, P.; EICHHORN, B.; WANG, Q.; FRENKEL, A. I.; CHUPAS, P. Structural and architectural evaluation of bimetallic nanoparticles: a case study of Pt–Ru core-shell and alloy nanoparticles. *ACS Nano*, v. 3, p. 3127–3137, 2009. doi:10.1021/nn900242v.
- 320 FANG, P.-P.; DUAN, S.; LIN, X.-D.; ANEMA, J. R.; LI, J.-F.; BURIEZ, O.; DING, Y.; FAN, F.-R.; WU, D.-Y.; REN, B.; WANG, Z. L.; AMATORE, C.; TIAN, Z.-Q. Tailoring Au-core Pd-shell Pt-cluster nanoparticles for enhanced electrocatalytic activity. *Chemical Science*, v. 2, p. 531–539, 2011. doi:10.1039/C0SC00489H.
- 321 STRASSER, P.; KOH, S.; GREELEY, J. Voltammetric surface dealloying of Pt bimetallic nanoparticles: an experimental and DFT computational analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 10, p. 3670–3683, 2008. doi:10.1039/B803717E.
- 322 SARKAR, A.; MANTHIRAM, A. Synthesis of Pt@Cu core-shell nanoparticles by galvanic displacement of Cu by Pt_4^+ ions and their application as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, p. 4725–4732, 2010. doi:10.1021/jp908933r.
- 323 OEZASLAN, M.; HEGGEN, M.; STRASSER, P. Size-dependent morphology of dealloyed bimetallic catalysts: linking the nano to the macro scale. *Journal of the American Chemical Society*, v. 134, p. 514–524, 2012. doi:10.1021/ja2088162.
- 324 WATSON, R. E.; BENNETT, L. H. Transition metals: *d*-band hybridization, electronegativities and structural stability of intermetallic compounds. *Physical Review B*, v. 18, p. 6439–6449, 1978. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.18.6439.
- 325 LU, Z. W.; WEI, S.-H.; ZUNGER, A.; FROTA-PESSOA, S.; FERREIRA, L. G. First-principles statistical mechanics of structural stability of intermetallic compounds. *Physical Review B*, v. 44, p. 512–544, 1991. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.44.512.
- 326 VEGARD, L. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. *Zeitschrift für Physik*, v. 5, n. 1, p. 17–26, 1921.
- 327 DA SILVA, J. L. F.; 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, p. 205424–1–205424–6, 2010. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.205424.
- 328 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. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, p. 18432–18439, 2012. doi:dx.doi.org/10.1021/jp302844f.
- 329 KLÜBER, J. *Theory of itinerant electron magnetism*. New York: Oxford University Press, 2000.

- 330 MORI-SÁNCHEZ, P.; COHEN, A. J.; YANG, W. Localization and de-localization errors in density functional theory and implications for band-gap prediction. *Physical Review Letters.*, v. 100, p. 146401–1–146401–4, 2008. doi:http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.146401.
- 331 KIETZMANN, H.; MORENZIN, J.; BECHTHOLD, P. S.; GANTEFÖR, G.; EBERHARDT, W. Photoelectron spectra of Nb_n^- clusters: correlation between electronic structure and hydrogen chemisorption. *Journal of Chemical Physics*, v. 109, p. 2275–2278, 1998. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.476853.
- 332 NØRSKOV, J. K.; BLIGAARD, T.; ROSSMEISL, J.; CHRISTENSEN, C. H. Towards the computational design of solid catalysts. *Nature Chemistry*, v. 1, p. 37–46, 2009. doi:10.1038/nchem.121.
- 333 BARALDI, A.; BIANCHETTIN, L.; DE GIRONCOLI, S.; VESSELLI, E.; LIZZIT, S.; PETACCIA, L.; COMELLI, G.; ROSEI, R. Enhanced chemical reactivity of under-coordinated atoms at Pt–Rh bimetallic surfaces: a spectroscopic characterization. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 115, p. 3378–3384, 2011. doi:10.1021/jp110329w.
- 334 LIZ-MARZAN, L.; KAMA, P. (Eds.). *Nanoscale materials*. New York: Springer, 2004.
- 335 ANDERSSON, K. J.; CALLE-VALLEJO, F.; ROSSMEISL, J.; CHORKENDORFF, I. Adsorption-driven surface segregation of the less reactive alloy component. *Journal of the American Chemical Society*, v. 131, p. 2404–2407, 2009. doi:10.1021/ja8089087.
- 336 INDERWILDI, O. R.; JENKINS, S. J.; KING, D. A. When adding an unreactive metal enhances catalytic activity: NO_x decomposition over silver-rhodium bimetallic surfaces. *Surface Science*, v. 601, p. L103–L108, 2007. doi:10.1016/j.susc.2007.06.031.
- 337 KOTSIFA, A.; HALKIDES, T. I.; KONARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Activity enhancement of bimetallic Rh–Ag/ Al_2O_3 catalysts for selective catalytic reduction of NO by C_3H_6 . *Catalysis Letters*, v. 79, n. 1–4, p. 113–117, 2002.
- 338 WEISS, B. M.; IGLESIA, E. NO oxidation catalysis on Pt clusters: elementary steps, structural requirements, and synergistic effects of NO_2 adsorption sites. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, p. 13331–13340, 2009. doi:10.1021/jp902209f.
- 339 NILEKAR, A. U.; ALAYOGLU, S.; EICHHORN, B.; MAVRIKAKIS, M. Preferential CO oxidation in hydrogen: reactivity of core-shell nanoparticles. *Journal of American Chemical Society*, v. 132, p. 7418–7428, 2010. doi:10.1021/ja101108w.
- 340 KOPER, M. T. M.; VAN SANTEN, R. A. Interaction of H, O and OH with metal surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 472, p. 126–136, 1999. doi:10.1016/S0022-0728(99)00291-0.
- 341 FEIBELMAN, P. J.; HAMMER, B.; NØRSKOV; WAGNER, F.; SCHEFFLER, M.; STUMPF, R.; WATWE, R.; ; DUMESIC, J. The CO/Pt(111) puzzle. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 105, p. 4018–4025, 2001. doi:10.1021/jp002302t.

- 342 PARREIRA, R. L. T.; CARAMORI, G. F.; GALEMBECK, S. E.; HUGUENIN, F. The nature of the interactions between Pt₄ cluster and the adsorbates H, OH, and H₂O. *Journal of Physical Chemistry A*, v. 112, p. 11731–11743, 2008. doi:10.1021/jp8033177.
- 343 BEDÜRFTIG, K.; VÖLKENING, S.; WANG, Y.; WINTTERLIN, J.; JACOBI, K.; ERTL, G. Vibrational and structural properties of OH adsorbed on Pt(111). *Journal of Chemical Physics*, v. 111, p. 11147–11154, 1999. doi:10.1063/1.480472.
- 344 GAJDOS, M.; EICHLER, A.; HAFNER, J. O adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces: trends from ab initio calculations. *Journal of Physics*, v. 16, p. 1141–1164, 2004. doi:10.1088/0953-8984/16/8/001.
- 345 WESTERLUND, L.; JÖNSSON, L.; ANDERSSON, S. Hydrogen recombination and σ -desorption from the Ni(100)-H-CO coadsorption system. *Surface Science*, v. 199, p. 109–120, 1988. doi:10.1016/0039-6028(88)90400-1.
- 346 BLYHOLDER, G. Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide. *Journal of Physical Chemistry*, v. 68, p. 2772–2777, 1964. doi:10.1021/j100792a006.
- 347 AIZAWA, H.; TSUNEYUKI, S. First-principles study of CO bonding to Pt(111): validity of the Blyholder model. *Surface Science*, v. 399, n. 2–3, p. L364–L370, 1998.
- 348 MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. *Journal of Chemical Physics*, v. 23, p. 1833–1840, 1955. doi:10.1063/1.1740588.
- 349 GILLAN, M. G. Calculation of the vacancy formation energy in aluminium. *Journal of Physics*, v. 1, p. 689–711, 1989. doi:10.1088/0953-8984/1/4/005.
- 350 METHFESSEL, M.; PAXTON, A. T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Physical Review B*, v. 40, n. 6, p. 3616–3621, 1989.
- 351 HO, K. M.; FU, C. L.; HARMON, B. N. Microscopic analysis of interatomic forces in transition metals with lattice distortions. *Physical Review B*, v. 28, n. 12, p. 6687–6694, 1983.

Apêndice A

Testes de convergência para os cálculos DFT-PBE

Em sistemas *bulk* metálicos as bandas interceptam a energia de Fermi levando a descontinuidades na ocupação eletrônica. Consequentemente, em cálculos periódicos usando o método de pontos k especiais, é necessário um maior número de pontos k na zona de Brillouin irreduzível para integração, o que leva a uma convergência mais lenta para a densidade eletrônica e energia total. Esta dificuldade pode ser removida usando uma suavização artificial para a superfície de Fermi, substituindo a função degrau da ocupação por uma função de distribuição similar à de Fermi-Dirac em uma temperatura finita,(349) por exemplo, função de distribuição de Methfessel-Paxton(350) ou função gaussiana proposta por Ho *et al.*(351) No caso de cálculos não-periódicos para TM clusters com densidade de estados discretizada, dificuldades similares para a convergência são encontradas devido ao grande número de estados próximos ao HOMO, ou seja, a ocupação de autoestados degenerados ou quase degenerados próximos ao HOMO pode oscilar durante o ciclo auto consistente. Consequentemente, nossos cálculos foram feitos usando uma função de distribuição gaussiana para suavização dos orbitais de fronteira através da inclusão de uma *temperatura eletrônica* fictícia, similar à dependência da distribuição de Fermi com a temperatura

$$f_{i\sigma} = \frac{1}{2} \left(1 - \operatorname{erf} \left[\frac{\epsilon_{i\sigma} - \mu}{w} \right] \right) , \quad (\text{A.1})$$

onde μ é a energia de Fermi, $\epsilon_{i\sigma}$ é a energia de cada orbital $i\sigma$ e w controla a largura da função gaussiana. Há um compromisso para a escolha dos valores de w , balanceado entre a convergência efetiva dos cálculos (w grande) e a menor distorção possível da SEP (w pequeno) para não mudar as sutis propriedades físicas dos TM clusters. Como mostrado na Fig. A.1, um valor ótimo para nossos cálculos é $w = 0.001$, o que garante melhor convergência para os cálculos uma vez que a ocupação não varia de forma abrupta, e devido às pequenas separações energéticas entre os níveis próximos ao HOMO, o uso de

baixos valores de w se faz indispensável para a descrição dos momentos magnéticos de spin.

Figura A.1 – Energia total e momento magnético total de spin para cinco diferentes configurações (A, B, C, D, e E) de Pt_{13} em função do parâmetro de suavização gaussiano dos orbitais de fronteira, usados em cálculos DFT-PBE com o código FHI-aims.

Fonte: Elaborado pelo autor

A utilização de funções de base *Tight Tier 2* (de acordo com a terminologia do código FHI-aims) garante convergência com um nível de precisão da ordem de meV e um razoável tratamento spin-polarizado em comparação com os resultados usando funções de base *Light Tier 1*, ou seja, critérios de convergência mais rigorosos não mudam a ordem energética dos isômeros mais estáveis (figura A.2), porém, garantem valores inteiros para a multiplicidade de spins para clusters com 13 átomos assim como mostrado na figura A.3. As análises para outros tamanhos e elementos (não mostradas) mostram que esta é uma característica geral para os cálculos DFT-PBE com o FHI-aims, de TM clusters no regime de tamanho abordado nesta tese.

Figura A.2 – Energia total relativa, a partir de cálculos DFT-PBE com o código FHI-aims, para diferentes configurações de Pt_{13} usando funções de base *Light Tier 1* (indicados por bolas pretas) e *Tight Tier 2* (indicados por quadrados vermelhos), usando a terminologia do código FHI-aims.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura A.3 – Momento magnético total de spin, a partir de cálculos DFT-PBE com o código FHI-aims, para diferentes configurações de Pt_{13} usando funções de base *Light Tier 1* (indicados por bolas pretas) e *Tight Tier 2* (indicados por quadrados vermelhos), usando a terminologia do código FHI-aims.

Fonte: Elaborado pelo autor

Apêndice B

Clusters de metais de transição

Neste apêndice estão incluídos os gráficos referentes ao Capítulo 3, que complementam e suplementam os dados apresentados. No Capítulo 3 são apresentados somente alguns gráficos relacionados aos clusters de menor energia, porém, não inclui análises para isômeros de maior energia. Este tipo de análise é importante na área de clusters porque efeitos entrópicos e dinâmicos podem alterar o ordenamento energético (hierarquia) das estruturas, e consequentemente, esta análise permite melhor correlação com resultados experimentais.

Figura B.1 – Energia de ligação para cada TM cluster de menor energia, discriminado por cada TM grupo, em função do número de átomos.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura B.2 – Média amostrada sobre todas as estruturas (2 a 15 átomos) de mais baixa energia de cada elemento, para o número de coordenação efetiva (ECN), distância média de ligação (d_{av}), e energia de ligação por átomo.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura B.3 – HOMO-LUMO *gap*, HOMO-LUMO, para cada TM cluster de menor energia, discriminado por cada TM grupo, em função do número de átomos.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura B.4 – Momento magnético total de spin, para cada TM cluster de menor energia, discriminado por cada TM grupo, em função do número de átomos.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura B.5 – Energia de ligação, do Sc (3d) ao Re (5d), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura B.6 – Energia de ligação, do Fe (3d) ao Hg (5d), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura B.7 – Distância de ligação média, d_{av} , do Sc (3d) ao Re (5d), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura B.8 – Distância de ligação média, d_{av} , do Fe ($3d$) ao Hg ($5d$), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura B.9 – Número de coordenação efetiva, ECN, do Sc ($3d$) ao Re ($5d$), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura B.10 – Número de coordenação efetiva, ECN, do Fe ($3d$) ao Hg ($5d$), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura B.11 – HOMO-LUMO *gap*, do Sc ($3d$) ao Re ($5d$), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura B.12 – HOMO-LUMO *gap*, do Fe (3d) à Pt (5d), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura B.13 – HOMO-LUMO *gap*, do Cu (3d) ao Hg (5d), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura B.14 – Momento magnético total de spín, m_T , do Sc (3d) ao Re (5d), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura B.15 – Momento magnético total de spín, m_T , do Fe (3d) ao Hg (5d), para cada TM cluster de menor energia, indicados pela linha vermelha, em função do número de átomos. Os quadrados pretos vazios indicam os isômeros de mais alta energia para cada elemento e cada tamanho.

Fonte: Elaborado pelo autor

Apêndice C

Efeitos de carga em clusters de metais de transição

Neste apêndice estão incluídos gráficos suplementares referentes ao Capítulo 4, por exemplo, algumas análises para isômeros de maior energia para cada estado de carga (catiônico, neutro, e aniônico).

Figura C.1 – Energia relativa à configuração de menor energia (0.0 eV) em função do número de diferentes configurações para os clusters neutros Cu_n e Pt_n , $n = 3 - 14$ átomos.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura C.2 – Momento de dipolo, índice de hibridização $s-d$, e "largura de banda" dos estados d ocupados para todas as configurações de clusters de Cu_n e Pt_n (estruturas de mínimos globais putativos e isômeros de maior energia) nos estados de carga catiônico, neutro, e aniônico, em função do número de átomos nos clusters, n . A linha vermelha indica os resultados para as estruturas de mais baixa energia, enquanto os símbolos vazios indicam os resultados para os isômeros de maior energia.

Fonte: CHAVES *et al.*(98)

Figura C.3 – Momento magnético total de spin, HOMO-LUMO *gap*, e centro de gravidade dos estados *d* ocupados para todas as configurações de clusters de Cu_n e Pt_n (estruturas de mínimos globais putativos e isômeros de maior energia) nos estados de carga catiônico, neutro, e aniônico, em função do número de átomos nos clusters, n . A linha vermelha indica os resultados para as estruturas de mais baixa energia, enquanto os símbolos vazios indicam os resultados para os isômeros de maior energia.

Fonte: CHAVES *et al.*(98)

Figura C.4 – Distância de ligação média, d_{av} , Número de coordenação efetivo, ECN, e raio do cluster, Raio, para todas as configurações de clusters de Cu_n e Pt_n (estruturas de mínimos globais putativos e isômeros de maior energia) nos estados de carga catiônico, neutro, e aniônico, em função do número de átomos nos clusters, n . A linha vermelha indica os resultados para as estruturas de mais baixa energia, enquanto os símbolos vazios indicam os resultados para os isômeros de maior energia.

Apêndice D

Efeitos da composição sobre as propriedades de $(\text{PtCu})_n$ clusters

Neste apêndice estão incluídos os gráficos que suplementam os dados apresentados no Capítulo 5, por exemplo, algumas análises para isômeros de maior energia para cada tamanho e composição dos clusters $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2, 3, \dots, 14$ e $n = 0, 1, \dots, m$), onde m é o número total de átomos no cluster bimetálico.

Figura D.1 – Configurações DFT-PBE dos mínimos globais putativos e dos primeiros isômeros de mais alta energia não-degenerados dos clusters de Cu_n e Pt_n ($n = 2 - 14$) no estado neutro. O número abaixo de cada estrutura, em meV/atom, indica a energia total relativa com respeito à configuração de mais baixa energia (LOW) ($\Delta E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}^i - E_{\text{tot}}^{\text{LOW}}$)

Figura D.2 – Distância de ligação média, d_{av} , para todas as configurações dos clusters bimetálicos Pt_nCu_{m-n} ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$). A linha vermelha indica os resultados para as configurações de mais baixa energia (LOW) usando funções de base *Tight Tier2*, a linha azul indica os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base *Light Tier1* e os símbolos pretos vazios indicam os resultados para os isômeros de maior energia para cada tamanho e composição.

Fonte: CHAVES *et al.*(99)

Figura D.3 – Número de coordenação médio, ECN, para todas as configurações dos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$). A linha vermelha indica os resultados para as configurações de mais baixa energia (LOW) usando funções de base *Tight Tier2*, a linha azul indica os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base *Light Tier1* e os símbolos pretos vazios indicam os resultados para os isômeros de maior energia para cada tamanho e composição.

Fonte: CHAVES *et al.*(99)

Figura D.4 – HOMO-LUMO *gap* para todas as configurações dos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$). A linha vermelha indica os resultados para as configurações de mais baixa energia (LOW) usando funções de base *Tight Tier2*, a linha azul indica os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base *Light Tier1* e os símbolos pretos vazios indicam os resultados para os isômeros de maior energia para cada tamanho e composição.

Fonte: CHAVES *et al.*(99)

Figura D.5 – Momento magnético total de spín para todas as configurações dos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$). A linha vermelha indica os resultados para as configurações de mais baixa energia (LOW) usando funções de base *Tight Tier2*, a linha azul indica os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base *Light Tier1* e os símbolos pretos vazios indicam os resultados para os isômeros de maior energia para cada tamanho e composição.

Fonte: CHAVES *et al.*(99)

Figura D.6 – Parâmetro de ordem química, σ , para todas as configurações dos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$). A linha vermelha indica os resultados para as configurações de mais baixa energia (LOW) usando funções de base *Tight Tier2*, a linha azul indica os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base *Light Tier1* e os símbolos pretos vazios indicam os resultados para os isômeros de maior energia para cada tamanho e composição.

Fonte: CHAVES *et al.*(99)

Figura D.7 – Número de ligações químicas homo- e hetero-atômicas para todas as configurações de mais baixa energia dos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$).

Fonte: CHAVES *et al.*(99)

Figura D.8 – Número de ligações Cu-Cu para todas as configurações de mais baixa energia dos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$). A linha azul indica os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base *Tight Tier2*, enquanto os quadrados pretos indicam os isômeros de maior energia para cada tamanho e composição.

Fonte: CHAVES *et al.*(99)

Figura D.9 – Número de ligações Pt-Pt para todas as configurações de mais baixa energia dos clusters bimetalícos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$). A linha azul indica os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base *Tight Tier2*, enquanto os quadrados pretos indicam os isômeros de maior energia para cada tamanho e composição.

Fonte: CHAVES *et al.*(99)

Figura D.10 – Número de ligações Pt-Cu para todas as configurações de mais baixa energia dos clusters bimetais Pt_nCu_{m-n} ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$). A linha azul indica os resultados para as configurações de mais baixa energia usando funções de base *Tight Tier2*, enquanto os quadrados pretos indicam os isômeros de maior energia para cada tamanho e composição.

Fonte: CHAVES *et al.*(99)

Figura D.11 – *Largura da banda d* em função do número de átomos de Pt para clusters de bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ (onde $m = 2, 3, \dots, 14$ e $n = 0, 1, \dots, m$) de menor energia.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura D.12 – Comparação entre curvas de energia de excesso obtidas de cálculos DFT-PBE e DFT-HSE06 (funcional híbrido) para as estruturas de mais baixa energia dos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$).

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura D.13 – Comparação entre curvas de HOMO-LUMO *gap* obtidas de cálculos DFT-PBE e DFT-HSE06 (funcional híbrido) para as estruturas de mais baixa energia dos clusters bimetálicos $\text{Pt}_n\text{Cu}_{m-n}$ ($m = 2 - 14$, com $n = 0, \dots, m$).

Fonte: Elaborado pelo autor

Apêndice E

Adsorção de moléculas diatômicas sobre TM clusters unários e binários

Neste apêndice estão incluídos os gráficos e tabelas que suplementam os dados apresentados no Capítulo 6. Os gráficos estão relacionados com a análise dos parâmetros geométricos do processo de adsorção, enquanto que as tabelas mostram os resultados sobre a energia de adsorção e a análise de Mulliken.

Tabela E.1 – Energia de adsorção de CO, NO, e OH sobre Cu₁₃, Pt₇Cu₆, e Pt₁₃ clusters nos estados de carga catiônico (+), neutro (0), e aniônico (–). Para cada sistema, um grande número de configurações foram calculadas para os sítios de adsorção com coordenação 1-fold, 2-fold, 3-fold, e 4-fold. Nesta tabela, é reportado somente a energia de adsorção (em eV) para as configurações de mais baixa energia para cada sítio de adsorção. Os símbolos (∇) indicam todas as configurações instáveis, ou seja, moléculas adsorvidas inicialmente sobre sítios de adsorção particulares que migraram para outros sítios ao longo da otimização da geometria.

	Sítio de adsorção	Cu ₁₃			Pt ₇ Cu ₆			Pt ₁₃		
		+	0	–	+	0	–	+	0	–
CO	1-fold	–1.37	–1.23	–1.33	–2.65	–2.65	–2.72	–2.48	–2.46	–2.41
	2-fold	–1.00	–1.04	–1.17	–2.17	–2.10	–2.22	–1.96	–2.02	–2.17
	3-fold	–0.96	–0.55	–1.20	–1.81	–1.81	–1.91	–1.44	–1.24	–1.70
	4-fold	–0.74	–0.74	–0.69	∇	–1.30	∇	∇	∇	∇
NO	1-fold	–1.26	–1.25	–1.42	–2.92	–2.87	–2.90	–2.44	–2.42	–2.47
	2-fold	–1.28	–1.38	–1.56	–2.29	–2.24	–2.34	–2.49	–2.68	–2.69
	3-fold	–1.14	–1.44	–1.43	–2.21	–2.22	–2.23	–1.66	–1.71	–0.95
	4-fold	–0.89	–1.06	–1.00	∇	∇	∇	∇	∇	∇
OH	1-fold	–2.72	–3.34	–3.41	–3.50	–3.59	–3.70	–3.16	–3.23	–3.37
	2-fold	–3.42	–3.70	–3.55	–3.66	–3.69	–3.69	–3.73	–3.60	–3.49
	3-fold	∇	∇	∇	–3.67	–3.39	∇	∇	∇	∇
	4-fold	∇	∇	∇	∇	∇	∇	∇	∇	∇

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura E.1 – Distâncias molécula-cluster (d_{MO-TM}) em função da coordenação dos sítios de adsorção para o processo de adsorção entre as moléculas diatômicas (CO, NO e OH) e os clusters Cu_{13} , Pt_{13} e Pt_7Cu_6 , nos estados de carga catiônico, neutro e aniônico. Os respectivos símbolos interligados indicam as estruturas de mais baixa energia, enquanto que os símbolos sem interligação indicam as configurações de maior energia.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura E.2 – Comprimentos de ligação de equilíbrio das moléculas adsorvidas (d_0^{MO}) em função da coordenação dos sítios de adsorção para o processo de adsorção entre as moléculas diatômicas (CO, NO e OH) e os clusters Cu_{13} , Pt_{13} e Pt_7Cu_6 , nos estados de carga catiônico, neutro e aniônico. Os respectivos símbolos interligados indicam as estruturas de mais baixa energia, enquanto que os símbolos sem interligação indicam as configurações de maior energia.

Fonte: Elaborado pelo autor

Figura E.3 – Figura indicando as configurações mais estáveis (A1) e (A2) para os processos de adsorção de moléculas diatômicas de CO e NO, respectivamente, sobre o cluster bimetalítico Pt_7Cu_6^0 , e as respectivas configurações menos estáveis, onde o número embaixo de cada configuração indica a energia de adsorção em eV .

Fonte: Elaborado pelo autor

Tabela E.2 – Análise de Mulliken do processo de adsorção de CO, NO, e OH sobre Cu₁₃, Pt₇Cu₆, e Pt₁₃ clusters nos estados de carga catiônico (+), neutro (0), e aniônico (−). Δq é a variação de carga sobre cada átomo correspondente, onde $\Delta q > 0$ significa perda de carga enquanto $\Delta q < 0$ corresponde a ganho. $\Delta q(M)$ (onde M = C, N, H e O) é a variação de carga total do átomo M, enquanto $\Delta q(M)^s$ e $\Delta q(M)^p$ indicam a variação de carga dos orbitais *s* e *p* do correspondente átomo M. $\Delta q(TM)$ corresponde à variação de carga total do TM cluster.

		Cu ₁₃			Pt ₇ Cu ₆			Pt ₁₃		
		+	0	−	+	0	−	+	0	−
CO	$\Delta q(C)$	0.30	0.28	0.24	0.22	0.17	0.11	0.25	0.21	0.14
	$\Delta q(O)$	−0.08	−0.15	−0.20	−0.11	−0.17	−0.23	−0.11	−0.17	−0.22
	$\Delta q(C)^s$	0.64	0.62	0.61	0.70	0.67	0.63	0.71	0.68	0.62
	$\Delta q(C)^p$	−0.18	−0.17	−0.20	−0.27	−0.29	−0.31	−0.26	−0.27	−0.28
	$\Delta q(O)^s$	0.27	0.28	0.29	0.27	0.28	0.28	0.27	0.28	0.28
	$\Delta q(O)^p$	−0.29	−0.36	−0.42	−0.32	−0.39	−0.46	−0.33	−0.39	−0.45
	Δq^{TM}	−0.22	−0.13	−0.03	−0.11	0.00	0.12	−0.13	−0.04	0.08
NO	$\Delta q(N)$	−0.05	−0.13	−0.08	0.21	0.17	0.12	0.10	0.07	0.05
	$\Delta q(O)$	−0.02	−0.12	−0.19	−0.01	−0.07	−0.14	−0.08	−0.15	−0.21
	$\Delta q(N)^s$	0.43	0.45	0.45	0.54	0.53	0.51	0.50	0.50	0.49
	$\Delta q(N)^p$	−0.30	−0.37	−0.36	−0.14	−0.18	−0.21	−0.18	−0.20	−0.22
	$\Delta q(O)^s$	0.24	0.25	0.25	0.24	0.24	0.25	0.24	0.24	0.25
	$\Delta q(O)^p$	−0.17	−0.28	−0.34	−0.17	−0.24	−0.31	−0.23	−0.31	−0.37
	Δq^{TM}	0.06	0.25	0.26	−0.21	−0.10	0.02	−0.01	0.08	0.16
OH	$\Delta q(H)$	0.22	0.19	0.17	0.23	0.18	0.15	0.21	0.18	0.15
	$\Delta q(O)$	−0.33	−0.37	−0.39	−0.32	−0.31	−0.39	−0.29	−0.31	−0.33
	$\Delta q(H)^s$	0.35	0.34	0.32	0.35	0.33	0.32	0.34	0.33	0.31
	$\Delta q(H)^p$	−0.12	−0.12	−0.13	−0.10	−0.13	−0.15	−0.11	−0.12	−0.13
	$\Delta q(O)^s$	0.23	0.22	0.21	0.26	0.22	0.24	0.22	0.22	0.21
	$\Delta q(O)^p$	−0.52	−0.56	−0.57	−0.52	−0.48	−0.59	−0.46	−0.47	−0.49
	Δq^{TM}	0.11	0.18	0.22	0.10	0.13	0.23	0.08	0.13	0.17

Fonte: Elaborado pelo autor