

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Dissertação de Mestrado

Título: Estudo de Nanoclusters de Metais de Transição com 13 átomos baseados em Ti, Zr e Hf via Teoria do Funcional da Densidade

João Marcos Tomaz Palheta

Pelotas, 17 de Fevereiro de 2023

João Marcos Tomaz Palheta

**Estudo de Nanoclusters de Metais de Transição com 13 átomos
baseados em Ti, Zr e Hf via Teoria do Funcional da Densidade**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Maurício Jeomar Piotrowski

Pelotas, 17 de Fevereiro de 2023

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

P153e Palheta, João Marcos Tomaz

Estudo de nanoclusters de metais de transição com 13 átomos baseados em Ti, Zr e Hf via Teoria do Funcional da Densidade / João Marcos Tomaz Palheta ; Maurício Jeomar Piotrowski, orientador. — Pelotas, 2023.

108 f.

Dissertação (Mestrado) — Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2023.

1. Nanoclusters. 2. Configurações *in* e *out*. 3. DFT. 4. Metais de transição. I. Piotrowski, Maurício Jeomar, orient. II. Título.

CDD : 546.4

João Marcos Tomaz Palheta

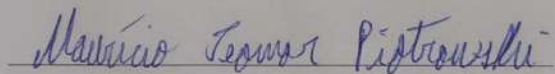
Título: Estudo de Nanoclusters de Metais de Transição com 13 átomos baseados em Ti, Zr e Hf via Teoria do Funcional da Densidade

Dissertação de Mestrado aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 17 de Fevereiro de 2023

Banca examinadora:

Maurício Jeomar Piotrowski (Orientador)



Doutor em Física

Universidade Federal de Pelotas

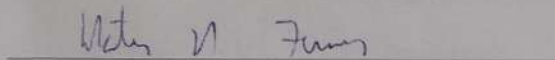
Pedro Lovato Gomes Jardim



Doutor em Física

Universidade Federal de Pelotas

Mateus Meneghetti Ferrer



Doutor em Química

Universidade Federal de Pelotas

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me dar capacidades de chegar até este momento da minha vida.

Aos meus pais, Edna e Carlos e meu irmão Matheus, por todos o apoio e incentivo durante este período fora do meu estado de origem.

Ao professor e orientador, Maurício J. Piotrowski, pelos ensinamentos e disponibilidade para desenvolver o projeto.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pela bolsa de estudos concedida para que tudo se tornasse possível.

Ao Curso de Pós-Graduação em Física da UFPel pela oportunidade de estudo e utilização de suas instalações.

Aos meus amigos do Grupo Teórico-Computacional de Matéria Condensada - GTCMC, pelas horas de compartilhamento de conhecimentos.

Aos demais professores do PPGFís - UFPel que de alguma forma contribuíram para o meu aprendizado.

Muito obrigado a todos!

RESUMO

PALHETA, João Marcos Tomaz, **Estudo de Nanoclusters de Metais de Transição com 13 átomos baseados em Ti, Zr e Hf via Teoria do Funcional da Densidade** 17 de Fevereiro de 2023, 102p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 17 de Fevereiro de 2023.

Nesta dissertação de mestrado realizou-se o estudo teórico de nanoclusters (NCs) bi-metálicos em geometria icosaédrica (ICO) de metais de transição (MTs) com 13 átomos via Teoria do Funcional da Densidade (DFT). O estudo focou em sistemas baseados em Ti, Zr e Hf combinados com os 30 MTs da Tabela Periódica (séries 3d: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn; 4d: Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag e Cd; 5d: Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au e Hg), formando os sistemas $Ti_{12}MT$, $Zr_{12}MT$ e $Hf_{12}MT$. Buscou-se com este estudo o entendimento das propriedades energéticas, estruturais, eletrônicas e vibracionais dos sistemas em duas configurações, onde um único átomo foi substituído na parte interna ou externa do ICO, formando as configurações caroço-casca (*core-shell*, *in*), com o átomo de MT interno (formando as estruturas $Ti_{12}MT^{in}$, $Zr_{12}MT^{in}$ e $Hf_{12}MT^{in}$) e as configurações *out*, com o átomo MT externo (formando as estruturas $Ti_{12}MT^{out}$, $Zr_{12}MT^{out}$ e $Hf_{12}MT^{out}$). Os resultados foram comparados com a literatura, além da verificação entre os sistemas bimetálicos e os monometálicos de 13 átomos em estrutura ICO, para compararmos os efeitos causados pela substituição de um MT. Primeiramente, realizou-se o estudo das propriedades vibracionais, energéticas e estruturais dos hetero- e homo-dímeros, como um limite inferior com relação ao número de ligantes para os NCs. Esse resultado serviu para estabelecer uma relação entre as interações dos dois MTs, com o objetivo de compreender a intensidade das ligações através das frequências vibracionais, energia de ligação e o comprimento de ligação. Posterior a isso, estudamos as propriedades dos sistemas cristalinos (*bulks*) para estabelecer uma direta comparação com a literatura e, assim, confirmar a metodologia utilizada, além de compararmos as propriedades energéticas, estruturais e eletrônica dos sistemas cristalinos, com o objetivo de auxiliar na compreensão da formação dos NCs bimetálicos. Realizou-se também o estudo dos NCs bimetálicos, onde buscou-se compreender a estabilidade energética dos sistemas, relacionada à interação dos MTs e à distorção sofrida devido a mistura. Buscou-se também o entendimento das propriedades estruturais dos sistemas através do número de coordenação efetivo e comprimento médio de ligação para as duas configurações (*in* e *out*). Também, apresentamos uma estimativa da reatividade dos NCs através do modelo da banda *d*, calculado pelo centro de gravidade dos estados *d* ocupados, verificando que a maioria dos NCs são reativos segundo este modelo. Por fim, propomos uma explicação para a preferência de formação das estruturas *in* e *out* através da energia relativa total, energia de coesão dos sistemas cristalinos (*bulks*), raio atômico, eletronegatividade e formação de homo- e hetero-dímeros, onde apontamos o raio atômico como principal propriedade responsável pela posição dos MTs dentro ou fora dos NCs baseados em Ti, Zr e Hf.

Palavras Chave: Nanoclusters, DFT, Metais de Transição, Configurações *in* e *out*.

ABSTRACT

PALHETA, João Marcos Tomaz, **Study of Transition Metal 13-atom Nanoclusters based on Ti, Zr, and Hf via Density Functional Theory** 17 de Fevereiro de 2023, 102p. Dissertation (Master Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 17 de Fevereiro de 2023.

In this master thesis, the theoretical study of bimetallic (transition metals - TM) 13-atom nanoclusters (NCs) in icosahedral geometry (ICO) was carried out via Density Functional Theory (DFT). We focus on systems based on Ti, Zr, and Hf combined with the 30 TMs of the Periodic Table (3d series: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn; 4d series: Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, and Cd; and 5d series: Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, and Hg), forming the Ti_{12}TM , Zr_{12}TM , and Hf_{12}TM systems. We sought to understand the energetic, structural, electronic, and vibrational properties of the systems in two configurations, i.e., a single atom was replaced in the internal or external region of the ICO, forming the core-shell configurations (in, $\text{Ti}_{12}\text{TM}^{in}$, $\text{Zr}_{12}\text{TM}^{in}$, and $\text{Hf}_{12}\text{TM}^{in}$) and the out configurations ($\text{Ti}_{12}\text{TM}^{out}$, $\text{Zr}_{12}\text{TM}^{out}$, and $\text{Hf}_{12}\text{TM}^{out}$). The results were compared with the literature, in addition to the verification between bimetallic and monometallic 13-atom systems in ICO structure, to obtain the effects caused by the replacement of a MT. Firstly, the study of the vibrational, energetic, and structural properties of the hetero- and homo-dimers was carried out, as a lower coordination limit for the NCs. This result served to establish a relationship between the TM interactions, with the aim of understanding the bonds strength through vibrational frequencies, binding energies, and bond lengths. After that, we studied the bulk properties to establish a direct comparison with the literature and, thus, confirm the methodology used, in addition to comparing the energetic, structural, and electronic properties of crystalline systems, with the objective of helping in the understanding of the bimetallic NCs formation. Finally, the study of bimetallic NCs was performed, where we sought to understand the energy stability of the studied systems, the energy gains and losses related to the MT interaction and to the distortion suffered due to this mixture. We also sought to understand the structural properties of the systems, such as effective coordination number and average bond length for the in and out configurations, where the distortion results are analyzed. Also, we present an estimate of the NC reactivity through the d-band model, calculated by the center of gravity of the occupied d states, verifying that most of the NCs are reactive according to this model. Finally, we propose an explanation for the preference of the in or out structures formation through the total relative energy, cohesion energy (from bulks), atomic radius, electronegativity, and formation of homo- and hetero-dimers, where we can establish the atomic radius as the main property responsible for the MT position inside or outside Ti, Zr, and Hf based NCs.

Key-words: Nanoclusters, DFT, Transition Metals, in and out Configurations.

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Nanoclusters de Metais de Transição	15
1.1.1 Nanoclusters Bimetálicos	17
2 METODOLOGIA	23
2.1 Problema de Muitos Corpos	23
2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	26
2.1.2 Problema da Estrutura Eletrônica	27
2.2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT	28
2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	29
2.3 Equações de Kohn-Sham	32
2.4 Funcionais de Troca e Correlação	36
2.5 Funções de Base	39
2.5.1 Condições periódicas de contorno	39
2.5.2 Método PAW	42
2.6 Detalhes computacionais	50
2.6.1 Parâmetros computacionais e testes de convergência	50
2.7 Sistemas estudados	54
2.7.1 Propriedades Energéticas	55
2.7.2 Propriedades Estruturais	59
2.7.3 Propriedades Vibracionais	60
2.7.4 Propriedades Eletrônicas	61
3 RESULTADOS	63
3.1 Propriedades dos Dímeros	63
3.2 Propriedade dos <i>Bulks</i>	69
3.3 Propriedade dos Nanoclusters Bimetálicos de 13 átomos	72
4 CONCLUSÕES	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Números mágicos dos NCs e a porcentagem de átomos na superfície dos NCs. Adaptado de [1].	14
2.1 Fluxograma do ciclo auto-consistente, onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade inicial do ciclo que deve ser sugerida previamente. Fonte: próprio autor	35
2.2 Esquema representativo para as três contribuições da função de onda real. Adaptado de [2].	47
2.3 Sistemas testados para a convergência: Hf ₁₃ (A) e Hf ₁₂ Hg (B). Fonte: próprio autor	51
2.4 Esquema das configurações Ti ₁₂ MT, Zr ₁₂ MT e Hf ₁₂ MT com os 30 MT das séries 3d, 4d e 5d. O átomo dos MTs são apresentados em lilás e os átomos de Ti em azul, Zr em verde e Hf em marrom. Fonte: próprio autor.	55
3.1 Representação esquemática dos homodímeros (linha superior: Ti ₂ , Zr ₂ e Hf ₂) e dos heterodímeros (linha inferior: TiMT, ZrMT e HfMT, onde MT são os metais de transição da Tabela Periódica, correspondentes às séries 3d, 4d e 5d). Os átomos de Ti, Zr, Hf e MTs são representados pelas cores azul, verde, marrom e vermelha, respectivamente. Fonte: próprio autor.	63
3.2 Frequências vibracionais dos homodímeros (Ti ₂ , Zr ₂ e Hf ₂) na cor vermelha e dos heterodímeros (TiMT, ZrMT e HfMT) na cor preta. Fonte: próprio autor.	65
3.3 Energia de ligação ($-E_b$) dos homodímeros (Ti ₂ , Zr ₂ e Hf ₂) na cor azul e dos heterodímeros (TiMT, ZrMT e HfMT) na cor vermelha em função do número atômico. Fonte: próprio autor.	66
3.4 Comprimento de ligação dos homodímeros (Ti ₂ , Zr ₂ e Hf ₂) na cor azul e dos heterodímeros (TiMT, ZrMT e HfMT) na cor vermelha em função do número atômico. Fonte: próprio autor.	68
3.5 Energia de coesão ($-E_{coe}$) em função do número atômico para os <i>bulks</i> de MTs. Fonte: próprio autor.	70
3.6 Raio atômico em função do número atômico para os <i>bulks</i> . Fonte: próprio autor.	71
3.7 Configurações Ti ₁₂ MT ⁱⁿ com os 30 metais de transição das séries 3d, 4d e 5d. As disposições dos NCs estão de acordo com o número atômico dos MTs segundo a Tabela Periódica. Fonte: próprio autor.	73
3.8 Configurações Ti ₁₂ MT ^{out} com os 30 metais de transição das séries 3d, 4d e 5d. As disposições dos NCs estão de acordo com o número atômico dos MTs segundo a Tabela Periódica. Fonte: próprio autor.	73

3.9	Configurações $Zr_{12}MT^{in}$ com os 30 metais de transição das séries 3d, 4d e 5d. As disposições dos NCs estão de acordo com o número atômico dos MTs segundo a Tabela Periódica. Fonte: próprio autor.	74
3.10	Configurações $Zr_{12}MT^{out}$ com os 30 metais de transição das séries 3d, 4d e 5d. As disposições dos NCs estão de acordo com o número atômico dos MTs segundo a Tabela Periódica. Fonte: próprio autor.	74
3.11	Configurações $Hf_{12}MT^{in}$ com os 30 metais de transição das séries 3d, 4d e 5d. As disposições dos NCs estão de acordo com o número atômico dos MTs segundo a Tabela Periódica. Fonte: próprio autor.	75
3.12	Configurações $Hf_{12}MT^{out}$ com os 30 metais de transição das séries 3d, 4d e 5d. As disposições dos NCs estão de acordo com o número atômico dos MTs segundo a Tabela Periódica. Fonte: próprio autor.	75
3.13	Frequências vibracionais ν_{freq} para todos os nanoclusters analisados em função do número atômico. Fonte: próprio autor.	76
3.14	Energia de ligação ($-E_b$) para todas as configurações, <i>in</i> e <i>out</i> , de NCs calculadas em função do número atômico. Fonte: próprio autor.	78
3.15	Decomposição energética da energia de ligação para os sistemas <i>in</i> onde as cores azul, vermelho e verde representam a energia de ligação, energia de interação e a energia de distorção (x10), respectivamente, em função do número atômico. Fonte: Próprio autor.	79
3.16	Decomposição energética da energia de ligação para os sistemas <i>out</i> onde as cores azul, vermelho e verde representam a energia de ligação, energia de interação e a energia de distorção (x10), respectivamente, em função do número atômico. Fonte: Próprio autor.	80
3.17	ECN dos clusters ICO para as configurações <i>in</i> e <i>out</i> em função do número atômico. Fonte: próprio autor.	82
3.18	Comprimento médio de ligação para as configurações <i>in</i> e <i>out</i> em função do número atômico. Fonte: próprio autor.	83
3.19	Momento magnético total para todas as configurações <i>in</i> e <i>out</i> em função do número atômico. Fonte: próprio autor	84
3.20	Centro de gravidade dos estados d ocupados ε_d para as configurações <i>in</i> e <i>out</i> apresentadas em função do número atômico. Fonte: próprio autor.	86
3.21	Energias relativas totais, ΔE_{tot} , para todas as configurações de NCs calculadas em relação as configurações <i>in</i> e <i>out</i> em função do número atômico. Fonte: próprio autor.	87
3.22	Distribuição das propriedades (E_{coe} , R_{MT} , χ e E_{b-dim}) que influenciam na formação das configurações <i>in</i> e <i>out</i> para os nanoclusters baseados em Ti, Zr e Hf. Fonte: próprio autor	89

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Teste de convergência para as configurações Hf ₁₃ (A) e Hf ₁₂ Hg (B) com relação ao tamanho da caixa (<i>Box Size</i>).	52
2.2 Teste de convergência para as configurações Hf ₁₃ (A) e Hf ₁₂ Hg (B) com relação a energia de corte ($ENCUT = Energy\ Cutoff$).	53
2.3 Teste de convergência para as configurações Hf ₁₃ (A) e Hf ₁₂ Hg (B) com relação ao critério de convergência em energia (convergência eletrônica, EDIFF).	53
2.4 Teste de convergência para as configurações Hf ₁₃ (A) e Hf ₁₂ Hg (B) com relação ao critério de convergência em força (convergência iônica, EDIFFG).	54
3.1 Valores de ECN , m_{tot} (μ_B) obtidos com os cálculos computacionais e a eletro-negatividade de Pauling, χ , obtida de [3].	72

1 INTRODUÇÃO

A nanociência e a nanotecnologia estudam objetos de tamanho nanométrico, equivalente à bilionésima parte de um metro, ou seja, $1 \text{ nanômetro} = 1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$, sendo esta dimensão muito importante para as ciências naturais, como Física, Química e Biologia, assim como, para aplicações e desenvolvimentos na Engenharia [4]. O principal interesse nessa área é o entendimento, controle e manipulação de materiais nanométricos (algo entre 1-100 nm) que podem possuir propriedades bastante diferentes das encontradas em um único átomo, moléculas ou em *bulks* (sistemas cristalinos) [5].

As aplicações dos estudos de nanociência e nanotecnologia se estendem a vários tipos diferentes de sistemas moleculares, cristalinos e químicos, tão bem como a diferentes tipos de nanomateriais como, por exemplo, nanoclusters (NCs), nanopartículas, nanotubos de carbono (NTC) e muitas outras estruturas nanométricas existentes [6]. Os avanços em nanotecnologia estão associados às mudanças nas propriedades físico-químicas devido, entre outros fatores, à maximização da quantidade de átomos disponíveis na superfície influenciando a reatividade desses materiais. Esta mudança na reatividade dos materiais nanométricos deve-se principalmente ao seu tamanho intermediário entre um átomo único e uma estrutura *bulk*, onde esta última pode não ser reativa [5,6]. Um exemplo de sistema não reativo (inerte) em escala macroscópica é o Au (*bulk*), o qual é pouco ou nada reativo, porém, em escala nanoscópica é extremamente reativo e interagente [7].

Dentre as várias possibilidades de construção, manipulação e tratamento de sistemas em escala nanométrica, grande relevância é dada aos NCs, estes sistemas são em geral aglomerados atômicos de tamanho nanométrico, podendo variar de alguns poucos átomos até milhares de constituintes atômicos, podendo ser formados de diversas espécies químicas ou de apenas um único elemento [8]. NCs apresentam grande interesse para a ciência por formarem uma nova classe de materiais com muitas possibilidades de aplicações e também devido às suas propriedades ligeiramente diferentes das encontradas em suas respectivas configurações *bulk* [5]. Estes sistemas diferem de moléculas em composição e estrutura, ou seja, moléculas possuem estrutura, composição e quantidade de átomos bem definidas, o que não ocorre com NCs, já que podem ter quantidades atômicas diferentes, assim como geometria e composição variadas [9].

A forma geométrica e a estabilidade energética dos nanoclusters são pontos fundamentais para seu estudo, uma vez que suas propriedades dependem intimamente da geometria, composição e tamanho em que os NCs são produzidos [8]. Com isso, as propriedades dos NCs podem ser alteradas significativamente com a modificação geométrica, de tamanho e composicional [8,10], assim, o que se conhece de um NC em uma determinada

forma é completamente diferente em outra devido à fluxionalidade dos nanoclusters e possibilidade de isômeros [11]. Algumas quantidades de átomos são mais estáveis quando configuradas em certas geometrias, essas quantidades são chamadas de números mágicos. Os NCs de geometria icosaédrica (ICO) são sistemas de camada completa e são construídos por sequências de camadas que começam (inicialmente) em torno de um átomo central, onde o número de átomos por camada é dado pela equação:

$$y = 10n^2 + 2, \text{ para } n > 0, \quad (1.1)$$

onde y é o número de átomos por camada e n é o número de camadas [12]. Esses números mágicos em geometria icosaédrica podem ser descritos matematicamente pela equação $x = \frac{10}{3}n^3 + 5n^2 + \frac{11}{3}n + 1$, onde x é o número total de átomos e n é o número de camadas. Com isso, é possível obter NCs com quantidade de átomos variadas, como mostra a Figura 1.1:





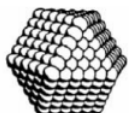
Cluster de camada completa					
Número de Camadas	1	2	3	4	5
Número de átomos no cluster	M ₁₃	M ₅₅	M ₁₄₇	M ₃₀₉	M ₅₆₁
Porcentagem de átomos na superfície	92%	76%	63%	52%	45%

Figura 1.1 - Números mágicos dos NCs e a porcentagem de átomos na superfície dos NCs. Adaptado de [1].

A obtenção experimental de materiais nanométricos, incluindo os nanoclusters, pode ser feita por dois métodos diferentes, chamados de *top down* (de cima para baixo, método físico) ou *bottom up* (de baixo para cima, método químico) [13]. Os métodos *top down* consistem na divisão de um sistema macroscópico até a escala nanométrica, enquanto que os métodos *bottom up* partem de moléculas ou polímeros e permitem maior controle do tamanho dos materiais sintetizados [6, 13].

Na produção dos NCs, tanto pelos métodos físicos quanto químicos, busca-se controlar a distribuição de massa, estrutura e reatividade química, além disso os métodos experimentais permitem estudá-los em ambientes livres de interação [14, 15]. Neste sentido, são necessárias técnicas para caracterizar e estudar as propriedades dos NCs, uma delas, por exemplo, é a espectroscopia de massa por tempo de voo (do inglês, *time-of-flight mass*

spectrometry), que consiste em um processo de ionização dos clusters por um feixe de elétrons em um tubo de voo, o qual atinge um detector de íons, então a relação carga-massa é medida pelo tempo de voo do cluster [15], permitindo obter a massa dos NCs. Através desse método confirma-se a obtenção dos números mágicos, pois no detector são observados picos que indicam a abundância de massa do cluster que pode ser diretamente relacionada com a quantidade de átomos [8]. Por exemplo, no trabalho de Echt et al. [16], os números mágicos são detectados para clusters de Xe, e no trabalho de Sakurai et al. [17] para nanoclusters de Fe, Ti, Zr e Ta, mostra-se a eficiência desse método experimental.

Combinando técnicas experimentais de caracterização com os métodos teóricos computacionais é possível determinar a geometria dos NCs, como feito por Fielicke et al. [18], os quais usando *time-of-flight mass spectrometry* determinaram a quantidade de átomos dos clusters de V. Eles determinaram as frequências vibracionais, em seguida, com cálculos computacionais realizados para alguns isômeros, puderam encontrar frequências vibracionais muito semelhantes com as obtidas experimentalmente, podendo assim, determinar a geometria mais provável dos NCs.

1.1 Nanoclusters de Metais de Transição

No processo de queima de combustíveis em automóveis, muitos gases são gerados como CO, NO e hidrocarbonetos que são altamente poluentes ao meio ambiente. Alguns dispositivos chamados de *three-way-catalyst* (*TWC*) [19] são empregados para reduzir a emissão desses gases através de reações químicas de oxidação e redução, guiadas pelo processo de catálise dessas moléculas. Geralmente estes *TWCs* são compostos de Rh, Pd e Pt, devido a alta seletividade necessária para a catálise destas moléculas poluentes. Os átomos de Rh são geralmente utilizados para a dissociação de NO e os átomos de Pd e Pt utilizados para reações de oxidação de CO e hidrocarbonetos. Porém, a dificuldade de produção desses *TWCs* está no alto custo dos metais de transição (MT) envolvidos, nos efeitos de temperatura e no envenenamento sofrido pelos metais após as reações com os gases, estes fatores dificultam a implementação desses dispositivos [19]. Porém, NCs de 13 átomos de Rh, Pd, Pt e Ir apresentam alta reatividade na adsorção, por exemplo, de moléculas de NO, apontando que estes sistemas são muito mais reativos quando comparados com as respectivas superfícies MT(111) [20]. Como no trabalho de Fielicke et al. [21], os quais relatam que em processos de catálise, como na oxidação de CO, há uma dependência da atividade catalítica com o tamanho dos sistemas, ou seja, a tendência é que sistemas menores (em comparação ao *bulk*) e entre clusters os de menor tamanho, possam apresentar reatividade e seletividade químicas mais acentuadas.

Outra aplicação relevante dos NCs é o crescimento de nanotubos de carbono (NTC)

usando os NCs de MTs como sementes nucleadoras [22,23]. NTC são materiais da família do fulereno C_{60} , porém, de geometria tubular, de extrema importância para a ciência por apresentarem diversas propriedades interessantes como, por exemplo, alta resistência a tração, alta condutividade elétrica, estabilidade química e muitas outras propriedades que fazem essas estruturas extremamente importantes também para a nanotecnologia [24]. A síntese dos NTCs é geralmente realizada por deposição química a vapor (do inglês, *chemical vapor deposition* - CVD) em temperaturas acima de 600 °C. Neste método há a presença de um agente catalisador para o crescimento dos NTCs após o resfriamento do sistema. Apesar de ser um excelente método de produção, seu problema está no alto custo em produzir NTC em grande escala [24,25]. O crescimento de NTC em CVD catalisados por nanopartículas metálicas é um método promissor para síntese com quiralidade controlada, onde Fe, Co e Ni apresentam os melhores resultados enquanto catalisadores [24]. Em CVD, a temperatura deve ser suficientemente baixa para manter o estado cristalino das nanopartículas metálicas durante a formação dos NTCs, por exemplo, em Yazyev et al. [26] foram testados os metais Ni, Cu, Pd, Ag, Pt e Au à 900 °C, desses metais apenas Cu apresentou a possibilidade de crescer NTCs em temperaturas menores que a utilizada. Recentes trabalhos têm mostrado a eficiência do crescimento de NTC catalisados por NCs de MTs como, por exemplo, em Cao et al. [27] que reportaram uma promissora atividade catalítica para alguns MTs, indicando que a interação com os átomos de C são favoráveis para a formação dos NTCs. Outro exemplo com NCs menores, compostos de 13 átomos, é apresentado em uma abordagem teórica indicando a afinidade de ligação favorecendo o crescimento de nanotubos de carbono, apontando alguns MTs como mais favoráveis à ligação e ao crescimento dos nanotubos que outros [23,28].

Além das aplicações interessantes dos NCs de MTs, é relatado na literatura que NCs formados por MT apresentam algumas tendências estruturais na sua formação, como a existência do primeiro número mágico ($n = 13$ átomos) para NCs formados de Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Y, Zr, Lu, Hf, e Hg com a geometria ICO, ideal ou distorcida, evidenciando que esses sistemas são estáveis nessa configuração [17,29,30]. Entre esses elementos, Ti, Zr e Hf apresentam-se como representantes promissores de cada uma das três séries de MTs, 3d, 4d e 5d, respectivamente, todos com a configuração ICO sendo a mais estável, ou seja, Ti, Zr e Hf são estruturalmente estáveis quando compostos de 13 átomos em configuração ICO. Além disso, podemos ainda ressaltar o comportamento magnético observado nas séries 3d, 4d e 5d, onde NCs dos MTs 3d possuem o comportamento magnético mais acentuado entre as três séries. No entanto, destaca-se o comportamento magnético dos elementos das séries 4d e 5d que não apresentam comportamento magnético na fase *bulk*, mas em configuração de NCs pequenos, mostram um comportamento magnético bem acentuado [11,30–32].

Os metais do grupo 4 (Ti, Zr e Hf) também possuem algumas aplicações em catálise como, por exemplo, NCs de 2 à 15 átomos de Ti que apresentam alta reatividade em processos de quimissorção de H_2 , onde os tamanhos mais estáveis, como 7 e 13 átomos, apresentam maior energia de adsorção, indicando que, nessas quantidades, são altamente reativos. Essa reatividade se dá devido a troca de carga entre os metais vizinhos aos átomos de H [33]. Utilizando o modelo da banda d [34], Kumar et al. [35] demonstraram que clusters de 13 formados de Ti e Zr são mais reativos em quimissorção de H_2 , devido ao centro da banda d estar mais próximo do nível de Fermi, confirmando a reatividade desses NCs.

Megha et al. [36] realizaram um estudo da adsorção molecular de CO_2 em clusters de Zr de 2 à 7 átomos, resultados obtidos indicam que estes pequenos clusters de Zr podem ser utilizados como catalisadores em processos de dissociação de CO_2 em CO e O. Clusters de Al dopados com Zr e Hf também apresentaram alta reatividade na adsorção de moléculas de CO_2 , como no trabalho de Kagdada et al. [37], onde é relatado que um único átomo desses elementos é capaz de alterar a reatividade, aumentando a energia de adsorção e favorecendo a ligação entre as moléculas e o cluster, indicando que o cluster pode ser usado em processos de catálise dessas espécies moleculares. Neste sentido, o estudo de nanoclusters baseados em Ti, Zr e Hf combinados com os demais 30 MTs é importante, pois permite obter um entendimento das propriedades dos MTs do grupo 4 com os demais MT da tabela periódica.

1.1.1 Nanoclusters Bimetálicos

Os NCs compostos de um único metal apresentam diversas propriedades que mostram sua viabilidade na aplicação em catálise. No entanto, é possível melhorar ainda mais as propriedades reativas dos NCs metálicos a partir da combinação entre várias espécies metálicas diferentes, formando, assim, nanoligas ou NCs bimetálicos quando compostos de dois MTs (A_mB_n). Com seus tamanhos e composições controlados por $(m+n)$ e (m/n) , respectivamente, onde m é o número de átomos do metal A e n é o número de átomos do metal B . Os NCs bimetálicos podem apresentar um melhoramento em propriedades específicas devido aos efeitos sinérgicos e diversidade de composições, favorecendo a sua aplicação em diversas áreas, como eletrônica, engenharia e catálise [8].

Os métodos experimentais para a produção de um NC bimetálico são diversos, desde métodos em fase gasosa, em solução ou suportado em substrato, os quais permitem a formação de estruturas *core-shell* (caroço-casca), fases segregadas, fases mistas e multicamadas [8, 13]. A geração experimental de um NC bimetálico também segue as abordagens físicas (método *top-down*) e químicas (método *bottom-up*), em ambas abordagens existem

diversas técnicas de geração dos NCs bimetálicos [8, 38]. Como exemplo, os dois metais utilizados para a formação do NC bimetálico podem ser preparados por redução química utilizando agentes redutores [13]. Neste processo, o metal com maior potencial de redução precipita primeiro e forma o núcleo e em seguida o segundo metal é depositado formando uma casca sobre o núcleo, este processo é utilizado, por exemplo, para a formação da nanoliga $\text{Ag}_{core}\text{Pd}_{shell}$ [39]. Embora no método experimental pareça fácil a formação de uma estrutura *core-shell*, não é tão simples de explicar os mecanismos que levam a essa combinação, pois muitos fatores entre os elementos envolvidos estão relacionados, como (i) raio atômico, (ii) energia coesiva, (iii) energia de segregação, (iv) energia de superfície, (v) transferência de carga eletrônica e (vi) energia de interação entre o caroço e a casca. Porém, pode-se encontrar na literatura alguns poucos trabalhos que buscam indicar quais destes fatores mais favorecem a formação de *core-shell*. Como o trabalho de Mendes et al. [40], onde o raio atômico, a energia de superfície e a transferência de carga são indicados como os fatores que favorecem a formação de *core-shell* para NCs bimetálicos de $\text{Pt}_{13}\text{MT}_{42}$ e $\text{Pt}_{42}\text{MT}_{13}$. Ainda, há a possibilidade de analisar a intensidade de ligação dos dímeros, pois estes se apresentam como limite inferior para nanoclusters maiores. Nos trabalhos de Batista et al. [41, 42], por exemplo, realizou-se a comparação da energia de ligação necessária para formar um heterodímero (PtMT) e para formar um homodímero (Pt_2), NCs onde a formação do heterodímero é mais energeticamente favorável, é possível que haja a formação de uma estrutura *core-shell*, já que nessa região há mais ligações que na parte externa do NC.

O controle da formação dos NCs bimetálicos aumenta a complexidade desses sistemas com a geração de isômeros devido a permutação dos átomos que os formam. Podem existir isômeros *homotops*, definição dada por Jellinek [43], onde a quantidade de átomos de uma nanoliga AB e a geometria são fixas, mas a forma que os metais A e B são dispostos pode ser diferente. Assim, o número de isômeros *homotops* aumenta combinatoriamente com o tamanho do cluster, dificultando a otimização global das configurações [8]. Existem também os *composomers*, definição dada por Johnston e Belchior [44], onde uma nanoliga AB possui o mesmo número de átomos ($N = N_A + N_B$) e mesma geometria, mas composições atômicas diferentes (N_A/N_B) [8].

As aplicações dos NCs bimetálicos são diversas, assim como as aplicações de NCs monometálicos, mas o que chama a atenção aqui é o efeito colaborativo que dois metais podem apresentar quando combinados em uma nanoliga. Em catálise estes sistemas podem apresentar maior reatividade, como observado por Li et al. [7], onde o cluster formado apenas de Au_{42} é significativamente menos reativo que os clusters formados por $\text{Au}_{30}\text{Ag}_{12}$, $\text{Au}_{30}\text{Cu}_{12}$ ou $\text{Au}_{30}\text{Pt}_{12}$ no processo de oxidação de CO. É observado também que em alguns

NCs bimetálicos, certos sítios de adsorção de CO, NO e H₂ são preferidos quando o NC é formado apenas de Au ou Pt, mas há um comportamento intermediário da energia de adsorção, entre estes dois metais quando o NC é composto por Pt₂₀Au₃₅, evidenciando o efeito colaborativo dos dois metais [42].

Como discutido, o tamanho reduzido e a grande exposição de átomos na superfície dos NCs faz com que eles possuam alta reatividade química em múltiplos sítios reativos, cada sítio sendo mais apropriado para a catálise de uma molécula específica. Por exemplo, os casos de CO ou NO, como mostrado por Amorim et al. [45], onde vários sítios são analisados e há diferenças na energia de adsorção, mostrando que alguns sítios são mais eficientes do que outros para certos tipos moleculares. Ainda, é possível melhorar a atividade catalítica dos metais com a distribuição dos átomos sobre uma superfície suporte, geralmente um óxido metálico, grafeno, etc. A adsorção de átomos ou clusters pequenos de MTs altamente reativos sobre superfícies (substratos) e/ou nanopartículas de materiais não tão reativos, dá origem ao desenvolvimento dos SACs (do inglês, *Single-Atom Catalysts*) [46], e estes compõem uma parte relevante para aplicações em catálise, pois a quantidade de metais (como a Pt) necessários é muito menor.

O uso de *TWC* melhorados e mais eficientes tem aumentado devido a quantidade de veículos em funcionamento, encarecendo ainda mais a produção desses dispositivos devido ao alto custo econômico dos metais envolvidos [47]. Um exemplo da eficiência dos SACs é mostrada por Qiao et al. [48] onde átomos de Pt são depositados sobre FeO_x para processos de oxidação de CO. O processo se mostra estável e altamente reativo, e, mesmo com, os átomos sobre a superfície, não há agregação de Pt, ou seja, a Pt continua com sítios reativos disponíveis sobre o óxido após o processo de catálise. Alguns metais mais comuns em processos de catálise como Ru, Rh, Pd, Pt e Ir também foram testados como SACs depositados sobre MgO e se mostraram eficientes para a oxidação de CO, principalmente em temperaturas mais altas [49] que é onde um *TWC* falha em catalisar moléculas poluentes.

Além dos SACs que apresentam alta reatividade, existem também as SAA (do inglês, *Single-Atom Alloy*), que são uma classe de catalisadores de sítio único em que pequenas quantidades de átomos metálicos isolados estão presentes na camada superficial de um hospedeiro metálico [50,51]. Normalmente, eles são compostos por átomos únicos de um metal cataliticamente ativo ligado à superfície de um metal hospedeiro menos reativo (seja cluster ou superfície metálica). Este único átomo pode aumentar significativamente o desempenho catalítico de um catalisador metálico devido aos efeitos sinérgicos, assim, apresentando alta atividade catalítica e seletividade para reações químicas [52]. Por exemplo, no estudo do SAA de Au₃₇Pd₁ depositado em TiO, onde são analisadas a adsorção de

moléculas de CO em dois sítios distintos como Pd_{core} e Pd_{shell} , é observado que o sítio mais favorável para moléculas de CO é aquele em que o átomo de Pd está na superfície. Assim, mostra-se que a menor coordenação dos átomos de Pd na superfície favorece a adsorção de CO em contrapartida aos sítios mais coordenados [53].

Juntando as ideias de SAC e SAA, os nanoclusters dopados com um único átomo também podem apresentar melhoramento de propriedades devido aos efeitos sinérgicos. Entre as alterações que poucas quantidades de átomos dopantes podem ocasionar, temos o trabalho de Du et al. [54], onde o momento magnético total é alterado significativamente com a introdução de um único átomo de MT. Outro fator que torna interessante o estudo dos NCs dopados com um único átomo é o melhoramento na reatividade dos sistemas, como observado por Ferrari et al. [55], onde um cluster de Pt_{19} apresenta menor magnitude da energia de adsorção do que um cluster de $\text{Pt}_{18}\text{Nb}_1$, mostrando que a troca de um único átomo metálico torna o sistema mais reativo e, ainda, que não basta apenas trocar por outro átomo, mas sim, que há trocas que beneficiam a reatividade do sistema como, por exemplo, a troca pelo átomo de Nb. Porém, a troca por um átomo de Sn pouco afetou a energia de adsorção, mostrando que a reatividade foi praticamente a mesma da observada para o cluster puro.

Outra característica interessante desses NCs é a possibilidade de controlar o momento magnético através da combinação de outros elementos com um único MT na composição. Por exemplo, no trabalho de Medel et al. [56], MTs da série 3d são combinados com 8 átomos de Mg formando clusters que apresentam momentos magnéticos diferentes dependendo do MT que é combinado ao Mg. A possibilidade de controle do momento magnético se deve ao comportamento de superátomo, onde os elétrons de valência formam uma supercamada eletrônica que se comporta semelhante as encontradas em um átomo, como observado no trabalho de Gilmour et al. [57], em que os clusters de 7 átomos formados de Sc, Ti, Y, Zr, Lu e Hf apresentam comportamento de superátomo devido a distribuição dos elétrons nessas supercamadas eletrônicas. Com isso, os NCs podem apresentar comportamento magnéticos que é dado pela presença de elétrons desemparelhados, seguindo as regras de Hund, como se fosse um átomo, o que permite controlar o momento magnético com a mudança de um único átomo do cluster [57, 58].

Tendo em vista as propriedades promissoras de nanoclusters e a melhoria que acontece quando há combinação de dois metais, formando os nanocluster bimetálicos, escolhemos estes sistemas como objeto de estudo. Neste trabalho, focaremos no estudo de nanoclusters de 13 átomos, baseados em Ti, Zr e Hf no contexto de sistemas bimetálicos com heteroátomos substitucionais, ou seja, combinados a um dos 30 MT da Tabela Periódica. Portanto, combinaremos 12 átomos de Ti, Zr ou Hf a um MT em geometria

icosaédrica em estrutura caroço-casca, visto que esta é altamente estável e simétrica para estes elementos [12, 30] e muitos dos MTs possuem alta reatividade quando na configuração de nanocluster [20, 21]. Esta combinação abrange todos os MTs, possibilitando, assim, um estudo geral de nanoclusters bimetálicos combinados.

Pretendemos com este estudo contribuir para o entendimento da formação e aplicação desses sistemas através dos seguintes objetivos: *(i)* estudar as principais propriedades físico-químicas dos nanoclusters mono e bimetálicos escolhidos. *(ii)* Estabelecer os mecanismos de formação e estabilização das estruturas caroço-casca. *(iii)* Verificar a ocorrência de efeitos colaborativos dos sistemas formados. Para alcançar os objetivos, empregamos cálculos de primeiros princípios, para obtenção do melhor entendimento dos sistemas estudados.

2 METODOLOGIA

O foco do presente trabalho consiste no estudo de sistemas nanométricos, mais especificamente, nanoclusters compostos de 13 átomos, com ênfase no caráter atomístico destes sistemas. Devido a dificuldade experimental em determinar as propriedades dos sistemas atômicos em nanoescala, é de extrema utilidade realizar um estudo teórico computacional, obtendo as propriedades dos sistemas dentro do limite de convergência dos dados analisados. Assim, faz-se necessária a utilização de conhecimentos da Mecânica Quântica para determinar as propriedades dos sistemas que serão estudados.

O desenvolvimento da Mecânica Quântica permitiu compreender o comportamento da matéria em nível atomístico prevendo propriedades Físicas e Químicas de sólidos, agregados atômicos (clusters) e moléculas. Para tanto, faz-se necessário solucionar a equação de Schrödinger obtendo a função de onda que descreve as características e propriedades dos sistemas [59]. Porém, uma solução analítica desta equação para sistemas complexos como os citados acima não é possível, sendo assim, algumas aproximações são necessárias para tornar a solução da equação possível. Em geral, dependendo do propósito do estudo, pode-se realizar o desacoplamento entre os graus de liberdade temporal e espacial e, até mesmo, o desacoplamento entre os movimentos nuclear e eletrônico.

Vários métodos para solucionar a equação de Schrödinger foram desenvolvidos ao longo dos anos permitindo soluções mais precisas. Podemos falar sobre o método de Hartree - Fock que é baseado na função de onda e é muito útil para sistemas de poucos átomos como moléculas [60]. Para sistemas maiores, um método extremamente útil é a Teoria do Funcional da Densidade (do inglês, *Density Functional Theory - DFT*), baseado não mais na função de onda, mas na densidade eletrônica do sistema [61]. Ambas as aproximações são de caráter computacional devido as múltiplas interações entre os constituintes e a necessidade do tratamento auto-consistente. Por isso, um bom ajuste computacional com testes de convergência é necessário para que se obtenha um bom custo-benefício, ou seja, resultados precisos com um custo (tempo) computacional razoável.

2.1 Problema de Muitos Corpos

A principal questão da estrutura da matéria é entender sua constituição, o que implica em adentrar na busca de conhecimentos sobre a interação de muitos corpos como elétrons e núcleos. Essas múltiplas interações formam um problema complexo no entendimento da matéria, sendo necessárias algumas aproximações para tornar o problema solucionável. Utilizaremos o sistema eletrostático gaussiano¹ e o sistema de unidades

¹ $4\pi\epsilon_0 = 1$

atômicas ².

O problema de muitos corpos é descrito pelo operador Hamiltoniano de todas as interações existentes neste sistema, envolvendo N elétrons com o conjunto de coordenadas $\{\mathbf{r}_i\}$ e P núcleos com o conjunto de coordenadas $\{\mathbf{R}_\alpha\}$:

$$\hat{H}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \hat{T}_e(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{T}_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + \hat{V}_{en}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha\}) + \hat{V}_{ee}(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{V}_{nn}(\{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (2.1)$$

onde $\hat{T}_e(\{\mathbf{r}_i\})$ é o operador de energia cinética dos elétrons:

$$\hat{T}_e(\{\mathbf{r}_i\}) = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (2.2)$$

com ∇_i^2 sendo o operador Laplaciano que envolve derivadas de segunda ordem com relação as coordenadas do i -ésimo elétron na posição \mathbf{r}_i .

$\hat{T}_n(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ é o operador de energia cinética dos núcleos de massa M_α

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

onde ∇_α^2 é o operador Laplaciano com relação a coordenada do α -ésimo núcleo de massa M_α na posição \mathbf{R}_α .

$\hat{V}_{en}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha\})$ é o operador energia potencial de interação entre elétrons e núcleos de carga Z_α

$$\hat{V}_{en}(\{\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha\}) = - \sum_{\alpha=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}, \quad (2.4)$$

$\hat{V}_{ee}(\{\mathbf{r}_i\})$ é o operador energia potencial de interação entre elétrons

$$\hat{V}_{ee}(\{\mathbf{r}_i\}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}, \quad (2.5)$$

² $e = \hbar = m_e = 1$

e $\hat{V}_{nn}(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ é o operador energia potencial de interação entre núcleos de cargas Z_α e Z_β

$$\hat{V}_{nn}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \quad (2.6)$$

A equação de Schrödinger para o operador Hamiltoniano de muitos corpos pode ser definida de forma geral como:

$$\hat{H}\Psi(\{\mathbf{r}_i, \{\mathbf{R}_\alpha\}; t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\mathbf{r}_i, \{\mathbf{R}_\alpha\}; t), \quad (2.7)$$

onde \mathbf{r}_i e \mathbf{R}_α representam respectivamente as coordenadas dos elétrons e núcleos, t representa a dependência temporal existente na equação de Schrödinger geral.

A parte temporal da equação (2.7) pode ser facilmente separada utilizando a técnica de separação de variáveis, o que consiste em supor:

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

substituindo (2.8) na equação (2.7), temos:

$$\hat{H}\psi(\{\mathbf{r}_i, \{\mathbf{R}_\alpha\})\tau(t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\{\mathbf{r}_i, \{\mathbf{R}_\alpha\})\tau(t), \quad (2.9)$$

com a técnica de separação de variáveis obtemos duas equações:

$$\hat{H}\psi(\{\mathbf{r}_i, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E\psi(\{\mathbf{r}_i, \{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (2.10)$$

e

$$i\hbar \frac{\partial \tau(t)}{\partial t} = E\tau(t), \quad (2.11)$$

a solução para a equação (2.11) é:

$$\tau(t) = Ae^{\frac{iE}{\hbar}t}, \quad (2.12)$$

onde A é uma constante arbitrária.

Podemos agora tratar apenas a parte espacial, desprezando campos externos e efeitos relativísticos, o que permite a equação de Schrödinger ser escrita na forma da equação (2.10). A função de onda $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$ carrega toda a informação física de um sistema de N elétrons e P núcleos. Para compreender a estrutura da matéria é necessário conhecer a solução da equação de Schrödinger obtendo a função de onda. Porém, fazer isso não é uma tarefa fácil da forma em que o hamiltoniano de muitos corpos é apresentado em (2.1), pois o sistema é formado por muitos corpos e possui múltiplas interações elétron-elétron, elétron-núcleo e núcleo-núcleo, o que impede uma solução analítica, como a do átomo de Hidrogênio. Então, é necessário aplicar aproximações que tornem a equação solucionável, para isso começaremos com a aproximação definida por Born e Oppenheimer [62].

2.1.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Consiste em uma aproximação para desacoplar a parte nuclear da parte eletrônica. Reside no fato do núcleo atômico ser muito mais massivo que os elétrons ($\frac{M_\alpha}{m_e} = 1836$), assim o núcleo não acompanha o rápido movimento dos elétrons, podemos então considerar que os núcleos são fixos e que apenas os elétrons estão em movimento [63].

Desta forma o operador de energia cinética dos núcleos é nulo e o operador \hat{V}_{nn} é constante já que não há modificação na posição dos núcleos não alterando a energia potencial de interação entre os núcleos. Podemos, então, separar o movimento dos elétrons do movimento nuclear e descrever a função de onda $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$. Ainda existirá a dependência paramétrica da coordenada \mathbf{R}_α , devido à interação dos elétrons com os núcleos (\hat{V}_{e-n}). Assim, podemos escrever a função de onda como interação entre N elétrons em movimento, em um campo de P núcleos fixos:

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \phi(\{\mathbf{R}_\alpha\})\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\}), \quad (2.13)$$

onde $\phi(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ é a função de onda dos núcleos imóveis e $\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\})$ é a função de onda eletrônica, onde a coordenada $\{\mathbf{R}'_\alpha\}$ serve como um parâmetro devido a interação dos elétrons com os núcleos.

Aplicando (2.13) em (2.10), temos:

$$\hat{H}\phi(\{\mathbf{R}_\alpha\})\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\}) = E\phi(\{\mathbf{R}_\alpha\})\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\}), \quad (2.14)$$

com a separação de variáveis, podemos reescrever o Hamiltoniano como:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n, \quad (2.15)$$

onde \hat{H}_e corresponde a parte eletrônica e \hat{H}_n corresponde a parte nuclear. Dessa forma, podemos supor que a energia total também se divide em parte nuclear e eletrônica, assim:

$$E = E_e + E_n. \quad (2.16)$$

Podemos, então, separar o movimento eletrônico do movimento nuclear, o que resulta em duas equações:

$$\hat{H}_e \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\}) = E_e \psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}'_\alpha\}), \quad (2.17)$$

$$\hat{H}_n \phi(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_n \phi(\{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (2.18)$$

que correspondem a uma equação de Schrödinger para o movimento eletrônico e uma para o movimento nuclear.

As duas equações, (2.17) e (2.18), representam o desacoplamento dos movimentos eletrônico e nuclear, principal ponto da aproximação de Born-Oppenheimer. A equação (2.17) consiste no problema da estrutura eletrônica que iremos discutir. Solucionada esta equação, podemos resolver a equação (2.18), onde os núcleos estão sob ação de um potencial gerado pelos elétrons.

2.1.2 Problema da Estrutura Eletrônica

Neste sentido, buscando compreender a estrutura da matéria estamos interessados nas interações eletrônicas dos sistemas atômicos, o que nos permite desconsiderar a equação (2.18) e resolver apenas a equação (2.17). Precisamos resolver a parte eletrônica, que consiste em N elétrons movendo-se em um campo de P núcleos fixos.

O Hamiltoniano do sistema pode ser reescrito como dependente apenas da parte eletrônica de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en}. \quad (2.19)$$

Os dois primeiros termos, energia cinética e potencial dos elétrons, são universais possuindo a mesma forma em qualquer sistema. O último termo é definido como um potencial de interação entre elétrons e núcleos, logo, podemos fazer $\hat{V}_{en} = \hat{V}_{ext}$, ou seja, o potencial devido as interações entre elétrons e núcleos será considerado como um potencial externo. Este potencial externo é diferente para cada sistema, pois descreve as interações entre elétrons e núcleos dos átomos de cada sistema que se quer estudar, assim, o Hamiltoniano pode ser reescrito, como:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}. \quad (2.20)$$

Podemos definir a equação de Schrödinger em termos deste Hamiltoniano e determinar a energia eletrônica deste sistema:

$$\left(\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext} \right) \psi = E_e \psi. \quad (2.21)$$

Até aqui não possuímos uma forma de solucionar a equação de Schrödinger para sistemas de muitos elétrons interagentes, tampouco uma solução analítica para estes sistemas. Como citado anteriormente, temos duas possibilidades, uma baseada na função de onda, chamada de método de Hartree - Fock [60], e outra baseada na densidade eletrônica, chamada abreviadamente de *DFT* [61], que é a mais viável para sistemas com grandes quantidades de átomos.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade - DFT

Thomas e Fermi [64, 65] foram os pioneiros em realizar uma descrição estatística de um sistema quântico com a finalidade de calcular a energia de um sistema eletrônico com base na sua densidade eletrônica substituindo, assim, o uso da função de onda. Para isso, utilizaram um modelo de gás de elétrons homogêneo já existente, mas agora, usado para descrever um sistema de gás de elétrons não homogêneo [59]. A teoria conseguiu representar bem a densidade eletrônica como variável básica de um sistema eletrônico substituindo a função de onda, porém, falhava em descrever ligações químicas por considerar que a densidade seria a mesma em todos os pontos do espaço. Em 1964, Hohenberg e Kohn [61] reviveram o método de Thomas e Fermi, propondo dois teoremas que serviram como fundamentos para um método de cálculo da energia total com base na densidade eletrônica (*DFT*).

2.2.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A *DFT* é baseada em dois teoremas elaborados por Hohenberg e Kohn [61] que servem de base para estabelecer uma relação entre energia e densidade eletrônica.

Teorema 1. *Existe uma relação unívoca entre a densidade eletrônica e o potencial externo. Assim, a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica.*

Teorema 2. *A energia do estado fundamental E_0 obedece ao princípio variacional e é mínima para a densidade eletrônica $\rho_0(\mathbf{r})$ correta.*

O primeiro teorema estabelece que para uma determinada densidade eletrônica só pode existir um potencial externo e que todas as propriedades dos sistemas de muitos corpos podem ser determinadas por esta correspondência entre potencial externo e densidade eletrônica [59, 66]. Desta forma, podemos realizar a prova do teorema propondo dois potenciais externos V_{ext} e V'_{ext} correspondentes à mesma densidade eletrônica, assim os Hamiltonianos diferem apenas por estes dois potenciais externos e suas funções de onda ψ e ψ' ,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ext}, \quad (2.22)$$

$$\hat{H}' = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}'_{ext}. \quad (2.23)$$

Dessa forma, as energias do estado fundamental correspondentes aos Hamiltonianos são definidas como:

$$E_0 = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle, \quad (2.24)$$

$$E'_0 = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle. \quad (2.25)$$

Então, podemos utilizar o princípio variacional e escrever:

$$E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle, \quad (2.26)$$

logo,

$$E_0 < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle = \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle, \quad (2.27)$$

onde:

$$\langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) \left[\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \right] d\mathbf{r}, \quad (2.28)$$

ainda temos:

$$E'_0 < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle, \quad (2.29)$$

logo,

$$E'_0 < \langle \psi | \hat{H}' | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle, \quad (2.30)$$

onde:

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H}' - \hat{H} | \psi \rangle = E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) \left[\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \right] d\mathbf{r}. \quad (2.31)$$

Portanto, temos as equações (2.27) e (2.28),

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) \left[\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \right] d\mathbf{r}, \quad (2.32)$$

e as equações (2.30) e (2.31),

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) \left[\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext} \right] d\mathbf{r}. \quad (2.33)$$

Somando (2.32) e (2.33),

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0, \quad (2.34)$$

o que é um absurdo! Logo, podemos concluir que não pode existir dois potenciais externos

que correspondem a mesma densidade eletrônica e isso confirma a relação unívoca entre potencial externo e densidade eletrônica. Assim, está provada a validade do primeiro teorema.

No primeiro teorema fica estabelecido a correspondência unívoca entre o potencial externo e a densidade eletrônica, como vimos na prova. Também fica estabelecida a energia do estado fundamental como um funcional único desta mesma densidade. No entanto, o primeiro teorema não nos diz como isso deve ser feito. O papel do segundo teorema é estabelecer $E[\rho(\mathbf{r})]$ como um funcional suficiente para determinar a energia e a densidade exata do estado fundamental [66].

Podemos definir o funcional de energia total como:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.35)$$

onde $F_{HK}[\rho]$ é o funcional universal da densidade de HK, pois é o mesmo para todos os sistemas eletrônicos. O termo na integral é a contribuição do potencial externo.

Para provarmos que o segundo teorema é válido, devemos verificar se o funcional de energia total realmente atinge o valor mínimo para a densidade verdadeira do estado fundamental. Para isso, devemos restringir $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$, que representa a condição de conservação do número de partículas. Podemos agora verificar:

$$E[\rho_0] = \langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle, \quad (2.36)$$

considerando ψ_0 a função de onda do estado fundamental. Então, ρ_0 determina as funções de onda ψ_0 e ρ as funções de onda ψ , logo:

$$E[\psi_0] < E[\psi], \quad (2.37)$$

então,

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{ext} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle, \quad (2.38)$$

assim,

$$F_{HK}[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < F_{HK}[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle, \quad (2.39)$$

logo,

$$E[\rho_0] < E[\rho], \quad (2.40)$$

assim, se ρ_0 é a verdadeira (correta) densidade, então $E[\rho_0]$ é mínima no estado fundamental. Logo, provamos a validade do segundo teorema.

2.3 Equações de Kohn-Sham

Embora os dois teoremas anteriores sejam a base para a *DFT*, não fica claro como obter o funcional de energia total dos sistemas eletrônicos, pois não conhecemos a forma do funcional HK. Para contornar este problema, Kohn e Sham (KS) [67] desenvolveram um método para calcular os estados eletrônicos levando em consideração efeitos de troca e correlação, utilizando uma aproximação de elétrons não interagentes para a energia cinética, corrigindo também o problema do funcional de energia cinética de Thomas e Fermi [60, 64, 65].

A energia do estado fundamental é definida como:

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G[\rho], \quad (2.41)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica e $G[\rho]$ é um funcional universal da densidade. O primeiro e o segundo termos do lado direito da equação (2.41) representam o potencial externo e a interação Coulombiana clássica, enquanto o terceiro termo é o funcional $G[\rho]$, o qual é escrito como:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.42)$$

onde $T_s[\rho]$ é a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes e pode ser definida como:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.43)$$

uma vez que os orbitais $\psi_i(\mathbf{r})$ são funcionais de ρ , então T_s será um funcional implícito da densidade.

$E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação de um sistema interagente e inclui todas as partes que não são definidas explicitamente, como: as interações elétron-elétron não clássicas (troca e correlação), a parte da energia cinética referente a diferença entre as energias do sistema de elétrons não interagente e um interagente, e a correção de auto-interação produzida pelo potencial Coulombiano [68]. Podemos definir de forma geral como um funcional da densidade, assim:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})[\varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)]d\mathbf{r}, \quad (2.44)$$

onde $\varepsilon_x(\rho)$ e $\varepsilon_c(\rho)$ são as energias por partículas de troca e correlação. Mais detalhes sobre este funcional serão dados na seção seguinte.

Com isso, podemos definir o funcional de energia total como:

$$E[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})V_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.45)$$

Considerando o vínculo onde a densidade eletrônica total é fixa, então $\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, podemos aplicar o princípio variacional:

$$\delta \left(E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} - N \right] \right) = 0, \quad (2.46)$$

logo,

$$\int \delta\rho \left\{ \frac{\delta T_s}{\delta\rho} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) - \mu \right\} d\mathbf{r} = 0, \quad (2.47)$$

portanto, obtemos:

$$\mu = \frac{\delta T_s}{\delta\rho} + V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.48)$$

o último termo corresponde ao potencial de troca e correlação e é dado por:

$$V_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho}. \quad (2.49)$$

Podemos ainda definir um potencial efetivo de KS (V_{eff}^{KS}) composto pelo potencial externo, a interação Coulombiana e o potencial de troca e correlação, assim:

$$V_{eff}^{KS} = V_{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + V_{xc}(\rho(\mathbf{r})). \quad (2.50)$$

Resolver a equação (2.48) é equivalente a resolver uma equação de Schrödinger de partícula única:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^{KS} \right) \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.51)$$

onde $\psi_i(\mathbf{r})$ são os orbitais de KS, ε_i são os autovalores de KS. Podemos agora definir a densidade eletrônica com os orbitais KS, assim:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.52)$$

As equações (2.50), (2.51) e (2.52) são conhecidas como as equações de KS. As equações (2.48)-(2.52) devem ser resolvidas autoconsistentemente, este processo é esquematizado no fluxograma da Figura 2.1:

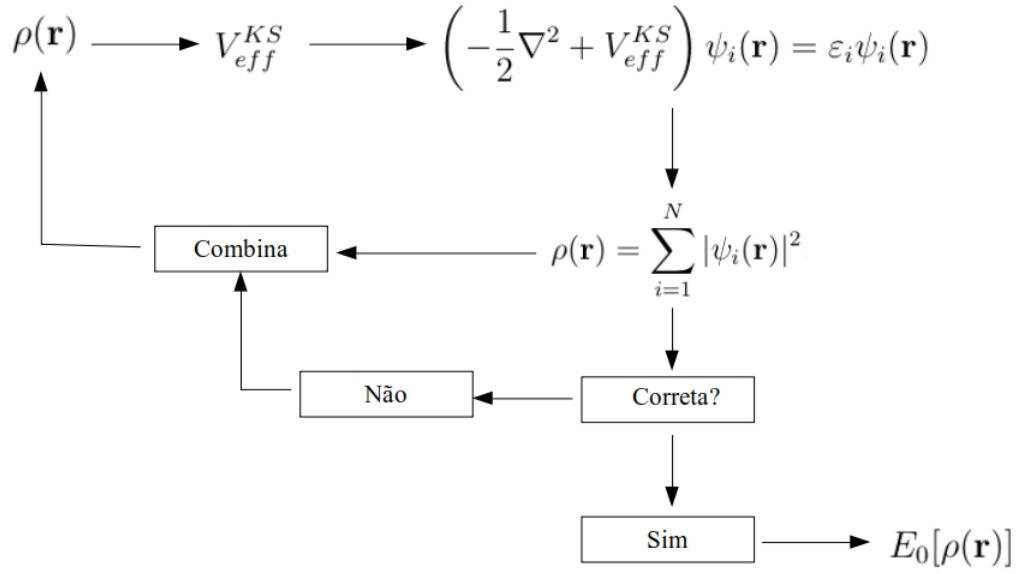


Figura 2.1 - Fluxograma do ciclo auto-consistente, onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade inicial do ciclo que deve ser sugerida previamente. Fonte: próprio autor

Obtida a densidade eletrônica autoconsistentemente, de acordo com o procedimento mostrado na Figura 2.1, a energia eletrônica total do estado fundamental pode ser escrita através da equação (2.45). Então, substituindo no funcional de energia total, temos:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho]. \quad (2.53)$$

Multiplicando a equação (2.51) por $\psi_i^*(\mathbf{r})$ e integrando em \mathbf{r} , temos:

$$\varepsilon_i = \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int |\psi_i(\mathbf{r})|^2 V_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.54)$$

somando sobre i , podemos reescrever, assim:

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) V_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = T_s[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) V_{eff}^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (2.55)$$

Dessa forma, podemos reescrever o funcional de energia total utilizando a equação (2.55), assim:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \int \rho(\mathbf{r}) V_{ext}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + E_{xc}[\rho], \quad (2.56)$$

o primeiro termo do lado direito possui um somatório que ocorre sobre todos os estados ocupados.

Portanto, as equações de KS compõem um conjunto de equações de partícula única que são mais fáceis de serem resolvidas se comparadas com a equação de Schrödinger acoplada (original), principalmente, para um grande número de elétrons. Embora a *DFT* seja uma teoria exata, a forma exata dos funcionais de troca e correlação não é definida. Assim, ao longo dos anos, muitos funcionais $E_{xc}[\rho]$ foram desenvolvidos com o objetivo de melhorar os resultados. Funcionais baseados na densidade local (*Local Density Approximation - LDA*) [67] e funcionais baseados em aproximações de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation - GGA*) [69] são alguns exemplos de $E_{xc}[\rho]$ conhecidos e aplicados em diversos trabalhos.

2.4 Funcionais de Troca e Correlação

A necessidade de descrever de forma precisa o funcional de troca e correlação é uma das principais dificuldades da *DFT*, isso porque este funcional não é descrito de forma única, podendo existir vários funcionais com diferentes aplicabilidades [60, 70]. Podemos tratar o funcional de troca e correlação de forma mais precisa separando a parte de troca da parte de correlação, assim:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] = E_x[\rho(\mathbf{r})] + E_c[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.57)$$

O termo de troca surge das funções de onda antissimétricas dos sistemas multieletrônicos, carregando a característica fermiônica dos elétrons. O termo de correlação surge do movimento acoplado de todos os elétrons, ou seja, a posição e o movimento de cada elétron depende da posição e do movimento dos demais.

O funcional mais simples desenvolvido é o derivado do gás de elétrons homogêneos, neste funcional a densidade $\rho(\mathbf{r})$ é constante em todos os pontos do espaço. Dessa forma a densidade eletrônica é interpretada localmente no problema, recebendo a denominação de aproximação de densidade local (*LDA*) [67]. O funcional de troca e correlação pode ser definido como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}([\rho(\mathbf{r}), \mathbf{r}]) d\mathbf{r}, \quad (2.58)$$

onde $\varepsilon_{xc}^{hom}([\rho(\mathbf{r}), \mathbf{r}])$ é a densidade de energia de troca e correlação por partícula de um gás de elétrons homogêneo. A energia de troca e correlação pode ser dividida em uma contribuição apenas de troca e outra apenas de correlação, assim:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho) = \varepsilon_x^{hom}(\rho) + \varepsilon_c^{hom}(\rho), \quad (2.59)$$

e o potencial de troca e correlação é, então:

$$V_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}}{\partial \rho(\mathbf{r})} = \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\mathbf{r}))}{\partial \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.60)$$

A energia de troca é dada pela energia de troca de Dirac, sendo definida como:

$$\varepsilon_x^{hom}(\rho) = -C_x \rho(\mathbf{r})^{1/3}, \quad (2.61)$$

onde a constante $C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$.

A parte da energia correspondente à correlação é completamente negligenciada na demonstração original [67], porém, ao longo dos anos muitos pesquisadores focaram em descrever a energia de correlação como, por exemplo, os trabalhos de Gell e Bruecker (1957) [39] no limite de altas densidades, Carr (1961) [71] no limite de baixas densidades e cálculos de Monte Carlo Quântico para densidades intermediárias, realizados por Ceperley e Alder (1980) [72].

Embora a *LDA* seja uma boa aproximação para sistemas onde a densidade eletrônica é praticamente homogênea (constante), ela é falha em algumas questões importantes como, por exemplo, na ação de eliminar as autointerações em estados fortemente localizados, no

fato de não descrever corretamente a interação de longo alcance, o que afeta a energia de ionização em moléculas ou clusters [59].

Após o funcional *LDA*, vários outros foram propostos com o objetivo de melhorar a descrição da energia de troca e correlação, estes novos funcionais compõem o que chamou-se de “escada de Jacob”, um análogo bíblico que faz referência a uma escada que seria usada para alcançar os céus, que para a *DFT* seria um funcional de troca e correlação universal, exato e aplicável para todos os sistemas, onde o primeiro degrau dessa escada é o funcional *LDA* [73]. O segundo degrau dessa “escada” são os funcionais *GGA*, os quais consideram a densidade $\rho(\mathbf{r})$ e o gradiente desta densidade $\nabla\rho(\mathbf{r})$ como variáveis para descrever a energia de troca e correlação. A forma dos funcionais *GGA* é definida como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r}, \quad (2.62)$$

e o potencial de troca e correlação é definido como:

$$V_{xc}^{GGA} = \frac{\partial E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial\rho(\mathbf{r})} = \frac{\partial f}{\partial\rho(\mathbf{r})} - \nabla \left(\frac{\partial f}{\partial\nabla\rho(\mathbf{r})} \right), \quad (2.63)$$

onde $f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r}))$ é uma função analítica parametrizada e não possui uma única forma específica. Várias formas para esta função já foram e ainda são propostas. Uma delas, que foi utilizada neste trabalho, é a formulação proposta por Perdew, Burke e Ernzerhof, que dá origem ao funcional *PBE* [69]. Este funcional foi construído para simplificar a parametrização proposta por Perdew e Wang [74] que havia sido desenvolvido para satisfazer uma série de condições exatas. Especificamente, o *PBE* foi construído para resolver as condições que são energeticamente significativas.

Podemos escrever o funcional de troca como:

$$E_x^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_x(\rho(\mathbf{r})) F_x^{PBE}(s) d\mathbf{r}, \quad (2.64)$$

onde $F_x(s)$ assume a forma:

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \quad (2.65)$$

com:

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_F\rho(\mathbf{r})}, \quad (2.66)$$

e

$$\mu = \frac{\beta\pi^2}{3}, \quad (2.67)$$

para $\beta = 0,066725$, $\kappa = 0,804$, $s(\mathbf{r})$ é um gradiente de densidade adimensional e k_F é o módulo do vetor de onda de Fermi, dado por:

$$k_F(\mathbf{r}) = (3\pi^2\rho(\mathbf{r}))^{1/3}. \quad (2.68)$$

Logo, o funcional de correlação pode ser escrito como:

$$E_c^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \rho(\mathbf{r})\varepsilon_c(\rho(\mathbf{r}))H_c^{PBE}(r_s, t)d\mathbf{r}, \quad (2.69)$$

onde:

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right) \right], \quad (2.70)$$

com:

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, \quad A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma \left(\gamma e^{\frac{-\varepsilon_0}{\gamma}} - 1 \right)}, \quad t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_s\rho(\mathbf{r})} \text{ e } k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}}, \quad (2.71)$$

onde r_s é o raio de Seitz, t é um gradiente de densidade adimensional, A é um parâmetro e k_s o número de onda de Thomas-Fermi.

2.5 Funções de Base

2.5.1 Condições periódicas de contorno

A estrutura cristalina de um material consiste na repetição infinita da célula primitiva, formando arranjos atômicos regulares. As posições e os tipos dos átomos na célula

unitária são chamados de bases. O conjunto de pontos da rede, construída da repetição da base, gera o cristal periódico, este conjunto de pontos formam a rede de Bravais [66]. A rede de Bravais fornece a geometria da estrutura periódica, e é constituída tridimensionalmente em todos os pontos com vetor de translação \mathbf{R} , onde: $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$, os vetores \mathbf{a}_i são chamados de unitários ou primitivos e indicam a posição dos pontos na rede, e os n_i indicam os passos dados a partir do ponto de origem [75].

O teorema de Bloch permite associar um potencial $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$, com a mesma periodicidade da rede cristalina, a um conjunto de funções de base de ondas planas, assim, permitindo escrever:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.72)$$

onde $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ é uma função com a mesma periodicidade da rede cristalina.

O potencial periódico pode ser determinado através de uma série de Fourier, dada em termos dos vetores de onda \mathbf{k} da rede recíproca. Assim, um conjunto desses três vetores determinam a rede recíproca, assim como, os vetores \mathbf{a}_i determinam a rede de Bravais (espaço real). Os vetores primitivos da rede recíproca são definidos segundo a relação $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$, onde os vetores \mathbf{b}_i correspondem aos vetores primitivos da rede recíproca que compõem os pontos da rede recíproca dados pelo vetor $\mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3$. Estes vetores da rede recíproca definem a célula primitiva no espaço recíproco de volume Ω que é chamada de célula de *Wigner-Seitz*, conhecida também como a Primeira Zona de Brillouin (ZB) [59, 76].

Portanto, com o teorema de Bloch não é necessário determinar a função de onda eletrônica em todo o espaço resolvendo uma equação tipo equação de Schrödinger, como as equações de KS. É suficiente conhecer a solução na célula primitiva, porque as soluções fora da célula primitiva são exatamente as mesmas, exceto por um fator de fase $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{a}}$ [59]. Então, podemos utilizar o teorema de Bloch e escrever a função de onda eletrônica em um potencial periódico em termos de um conjunto de ondas planas, como:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.73)$$

onde \mathbf{G} é o vetor da rede recíproca e $C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}$ é um número complexo.

Assim, o problema de resolver infinitas equações de partícula única se reduz a um

problema de resolver um conjunto finito de ondas planas com um número infinito de pontos \mathbf{k} na primeira ZB [59]. Embora o conjunto de ondas planas resolva o problema de infinitas funções de onda, ainda precisamos saber quais funções de onda podem ser incluídas em uma soma de infinitos vetores da rede recíproca. Assim, é estabelecida a energia de corte (E_c), que é útil para limitar os cálculos àquelas funções de onda que possuam energia cinética menor que a energia de corte pré-estabelecida, assim as soluções devem ter energia cinética na forma:

$$E = \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2, \quad (2.74)$$

então, a soma de infinitos vetores de onda \mathbf{k} , se reduz a uma soma de apenas valores de energia cinética menores que a energia de corte E_c , definida como:

$$E_c = \frac{1}{2}G_c^2, \quad (2.75)$$

onde $G_c = |n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3|$. Então, o conjunto de base de ondas planas pode ser truncado para incluir apenas ondas planas com energia cinética menor do que a energia de corte, assim:

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 < E_c. \quad (2.76)$$

Dessa forma, a soma infinita de vetores de onda \mathbf{k} no conjunto de ondas planas pode ser definido como:

$$\phi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \sum_{|\mathbf{k}+\mathbf{G}| < G_{cut}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}. \quad (2.77)$$

A energia de corte é definida para cada elemento, de maneira que elementos com energia de corte maior na célula unitária serão considerados com a energia de corte que deve ser utilizada para as ondas planas [77]. Por exemplo, neste trabalho, na seção dos testes de convergência, a energia de corte atribuída para os testes foi a do Hf que é maior que a energia do Hg, assim, todas as ondas planas para descrever o Hg já estariam incluídas graças a consideração da energia de corte do Hf.

Obter as propriedades físicas envolve realizar a soma sobre todos os orbitais de

KS. O que significa que em sistemas periódicos devemos integrar sobre todos os estados ocupados da ZB. No entanto, o teorema de Bloch implica na dificuldade de calcular integrais sobre infinitos pontos \mathbf{k} da ZB. Usando a simetria do sistema, as integrais podem ser resolvidas em uma região menor da ZB, que é chamada de Zona de Brillouin Irredutível (ZBI) e consiste em uma porção mínima da ZB contendo toda a informação necessária para descrever toda a ZB [59]. Assim, a integração sobre infinitos pontos \mathbf{k} se reduz a uma soma ponderada de finitos pontos \mathbf{k} . Podemos, então, substituir a integral por esta soma ponderada, de modo que:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} \rightarrow \sum_k \omega_{ik}, \quad (2.78)$$

onde ω_{ik} é o peso dos pontos de integração, evitando a soma sobre infinitos pontos \mathbf{k} .

Em um sistema não periódico como uma molécula ou cluster, a abordagem descrita acima é mantida, porém, deve-se estabelecer uma região de separação entre as imagens periódicas no vácuo, criando-se a aproximação de supercélula. Nesta abordagem, as condições periódicas de contorno são mantidas e a supercélula é replicada em todas as direções, por isso a célula deve ser grande o suficiente para não haver interações com suas imagens replicadas infinitamente e periodicamente. Então, busca-se que as propriedades físicas e químicas convirjam com relação ao tamanho da célula, deste modo é preciso que o tamanho da célula seja ajustado (via testes de convergência) para não existir erros nos cálculos [59].

2.5.2 Método PAW

O método de ondas planas como função de base para os orbitais de KS, embora seja vantajoso, ainda possui o problema de ser impraticável para a descrição dos elétrons mais próximos ao núcleo atômico. Fisicamente, estes elétrons têm pouca ou nenhuma influência nas ligações químicas e propriedades que estamos interessados, bem diferente dos elétrons das camadas de valência, que participam ativamente das ligações químicas [77]. O tratamento desses elétrons próximos ao núcleo eleva o custo computacional devido ao enorme número de ondas planas que devem ser utilizadas para descrever a forte oscilação que as funções de onda de valência devem ter nesta região. Para contornar este problema, surgiram os métodos dos pseudopotenciais (PP) [78,79], onde os elétrons próximos ao núcleo são considerados fixos, assim, o PP substitui o forte potencial iônico e atua sobre uma pseudofunção de onda ao invés de utilizar as verdadeiras funções de onda de valência [79].

Outros exemplos de metodologias que tratam do sistema eletrônico são os métodos

de ondas planas aumentadas (do inglês *Augmented Plane Wave - APW*) e seus sucessores linearizados (*Linearized Augmented Plane Wave - LAPW*) [80]. O método APW, desenvolvido por Slater [81], consiste em descrever a região entre os átomos (chamada de região intersticial) com ondas planas e a região do núcleo atômico com uma solução da equação de Schrödinger para um potencial esférico. Embora o método APW seja muito eficiente em descrever as duas regiões, intersticial e nuclear, o problema está no seu alto custo computacional. Para superar este problema, várias metodologias foram sugeridas, dentre elas podemos destacar os LAPW, neste método são mantidas as ondas planas para a região intersticial, porém, na região próxima ao núcleo é utilizada uma combinação linear das soluções da equação de Schrödinger para o potencial esférico.

Combinando o método dos PP com o método LAPW, Blöchl desenvolveu o método dos projetores de ondas aumentadas (do inglês, *Projector Augmented Wave - PAW*) [82]. A combinação dos PP e LAPW permite descrever a função de onda de todos os elétrons (real ou *All-Electrons*) fornecendo, assim, a função de onda verdadeira do sistema. A função de onda real tem formas diferentes no espaço, por exemplo, na região intersticial (entre os átomos) a função de onda é suave, enquanto que na região do núcleo ela oscila rapidamente devido ao forte potencial atrativo naquela região.

O método PAW consiste em transformar as funções de onda do espaço de Hilbert em uma nova função $|\tilde{\Psi}\rangle$ chamada de função de onda auxiliar, as funções de onda de valência são mapeadas por esta função auxiliar, assim, as funções de onda $|\Psi\rangle$ fisicamente relevantes são transformadas em funções auxiliares computacionalmente convenientes. Utilizando uma transformação linear \mathcal{T} podemos transformar as funções auxiliares $|\tilde{\Psi}\rangle$ nas funções verdadeiras $|\Psi\rangle$, fazendo:

$$|\Psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\Psi}\rangle, \quad (2.79)$$

as funções de onda podem ser obtidas da solução das equações de KS e aplicando a transformação obtemos as funções auxiliares:

$$\hat{H}|\Psi\rangle = \varepsilon|\Psi\rangle, \quad (2.80)$$

$$\mathcal{T}^t\hat{H}\mathcal{T}|\tilde{\Psi}\rangle = \mathcal{T}^t\varepsilon|\tilde{\Psi}\rangle, \quad (2.81)$$

com (2.81) obtemos uma equação tipo Schrödinger com a diferença que o hamiltoniano é $\mathcal{T}^t\hat{H}\mathcal{T}$ e as funções de onda auxiliares são suaves.

A transformação \mathcal{T} nos leva dos PP's para o método das ondas aumentadas (AW) que utilizam as funções de onda verdadeiras. As funções de onda auxiliares são funções de ondas parciais que se transformam em funções de onda do método de PP.

As funções de ondas auxiliares são utilizadas para construir a função de onda verdadeira do sistema em cada região atômica, assim as funções auxiliares devem resultar em uma função de onda com a estrutura nodal completa. Portanto, a transformação \mathcal{T} deve ser definida como a soma entre a matriz identidade e a soma das contribuições atômicas, ou seja,

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_R S_R, \quad (2.82)$$

onde S_R é definida em termos das soluções da equação de Schrödinger para um átomo isolado $|\phi_i\rangle$ e o índice R se refere a cada sítio atômico. Para cada átomo S_R adiciona-se uma diferença entre a função de onda verdadeira e a auxiliar.

As contribuições de S_R são locais e servem como um conjunto de base, já que, próximo ao núcleo, as funções de onda de valência relevantes podem ser escritas como uma superposição de ondas parciais e um coeficiente até então desconhecido, dada por:

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{i \in R} c_i \phi_i(\mathbf{r}), \quad (2.83)$$

o índice i se refere ao sítio atômico R , aos números quânticos de momento angular (l, m) e um índice adicional que se refere a ondas parciais com o mesmo número quântico de momento angular no mesmo sítio. A expressão é válida em $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_R| < r_{c,R}$, ou seja, dentro da região aumentada, e \mathbf{R}_R é a posição do núcleo de sítio R . As ondas parciais não são necessariamente ligadas e portanto não são normalizadas, a menos que sejam truncadas além de um certo raio r_c . No método PAW o resultado não depende de onde as ondas planas são truncadas, desde que isso não seja feito próximo ao núcleo.

Para cada onda parcial escolhemos uma onda parcial auxiliar, assim, com a identidade, temos:

$$|\phi_i\rangle = \left(1 + \sum_R S_R\right)|\tilde{\phi}_i\rangle, \quad \text{para } i \in R. \quad (2.84)$$

$$S_R|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle. \quad (2.85)$$

Uma vez que \mathcal{T} modifica as ondas parciais apenas localmente por ser feito dentro da região aumentada, então, precisamos que em uma região além de r_c as funções sejam coincidentes, ou seja, $\phi_i(\mathbf{r}) = \tilde{\phi}_i(\mathbf{r})$ em $|\mathbf{r} - \mathbf{R}_R| > r_{c,R}$.

Precisamos expandir a função de onda auxiliar em ondas parciais auxiliares, assim, poderemos aplicar o operador de transformação a uma função de onda auxiliar arbitrária, para isso, temos:

$$\tilde{\Psi}(\mathbf{r}) = \sum_{i \in R} \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle, \quad \text{para } |\mathbf{r} - \mathbf{R}_R| < r_{c,R}, \quad (2.86)$$

onde definimos as funções projetoras $\langle \tilde{p}_i |$, que estabelecem a localidade das funções de onda auxiliares na região atômica. A partir de (2.86), temos $\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1$, que é válida dentro da região atômica r_c . A expressão em (2.86) vale para qualquer onda auxiliar $|\tilde{\Psi}\rangle$ que possa ser expandida localmente em ondas parciais auxiliares $|\tilde{\phi}_i\rangle$, se $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$, não sendo necessário que as funções projetoras e as funções auxiliares sejam ortogonais entre si.

Combinando (2.85) e (2.84), aplicando S_R a qualquer função de onda auxiliar:

$$S_R|\tilde{\Psi}\rangle = \sum_i S_R|\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle \quad (2.87)$$

$$= \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle, \quad (2.88)$$

desta forma, o operador de transformação pode ser escrito, como:

$$\mathcal{T} = 1 + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i |, \quad (2.89)$$

onde a soma ocorre sobre todas as ondas parciais de todos os átomos. Com isso, podemos escrever a função de onda verdadeira como:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i \left(|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle \right) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle, \quad (2.90)$$

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_R \left(|\Psi_R^1\rangle - |\tilde{\Psi}_R^1\rangle \right), \quad (2.91)$$

onde:

$$|\Psi_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle, \quad (2.92)$$

$$|\tilde{\Psi}_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle. \quad (2.93)$$

A função de onda verdadeira pode ser entendida como: na região longe dos átomos as ondas parciais são idênticas, assim, as funções auxiliares são idênticas às funções de onda verdadeiras $\Psi = \tilde{\Psi}$. Já próximo dos átomos a função de onda verdadeira é construída a partir de ondas parciais ($\Psi = \Psi_R^1$), que possuem a estrutura nodal correta, uma vez que a função de onda auxiliar e sua expansão em ondas parciais são iguais.

Na prática as ondas parciais são truncadas. Como resultado, as ondas planas também contribuem para a função de onda verdadeira dentro da região atômica. A vantagem é que os termos ausentes na expansão das ondas parciais são parcialmente explicitados por ondas planas, o que explica a rápida convergência da expansão das ondas parciais.

Podemos reescrever a função de onda verdadeira, como:

$$|\Psi\rangle = |\tilde{\Psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle - \sum_i (|\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi} \rangle, \quad (2.94)$$

o primeiro termo do lado direito é a função de onda auxiliar que é idêntica a função de onda verdadeira fora da região atômica. O segundo termo é a expansão em ondas planas, que são obtidas da solução equação de Schrödiger para o átomo isolado. E, por fim, o terceiro termo, que serve como cancelamento para a função de onda auxiliar do primeiro termo. Podemos representar esquematicamente a função de onda verdadeira com a ajuda da Figura 2.2:

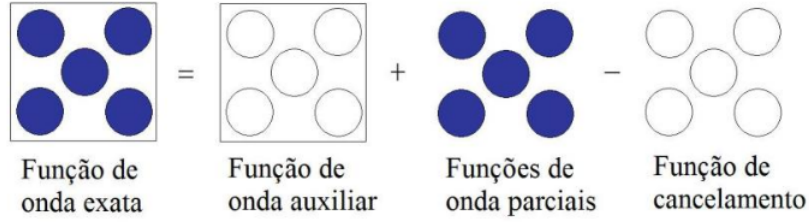


Figura 2.2 - Esquema representativo para as três contribuições da função de onda real. Adaptado de [2].

Os elétrons próximos ao núcleo são tratados utilizando a aproximação de caroço congelado (do inglês, *frozen-core approximation*), com isso a densidade eletrônica e a energia é idêntica a do átomo isolado. O operador de transformação produz apenas funções de onda ortogonais aos elétrons do caroço, assim, o conjunto atômico de ondas parciais $|\phi_i\rangle$ inclui apenas estados de valência que são ortogonais às funções de onda do caroço.

A função de onda de valência que representa os orbitais de KS para os estados do caroço é semelhante a função de onda dos elétrons de valência,

$$|\Psi^c\rangle = |\tilde{\Psi}^c\rangle + |\tilde{\phi}_i^c\rangle - |\tilde{\phi}_i^c\rangle, \quad (2.95)$$

onde i se refere aos estados do caroço, os coeficientes são iguais aos dos estados de valência, assim, não precisamos representá-los.

Podemos escrever o valor esperado de um determinado operador \hat{A} utilizando (2.91) e os estados do caroço (2.95), como:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n \langle \Psi_n | \hat{A} | \Psi_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \Psi_n^c | \hat{A} | \Psi_n^c \rangle, \quad (2.96)$$

$$= f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \mathcal{T}^t \hat{A} \mathcal{T} | \tilde{\Psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle, \quad (2.97)$$

onde f_n representa as ocupações dos estados de valência e N_c o número de estados do caroço. A primeira soma ocorre sobre os estados de valência, enquanto a segunda ocorre sobre os estados do caroço. Podemos decompor a matriz dos elementos em suas contribuições individuais, assim:

$$\langle \Psi_n | \hat{A} | \Psi_n \rangle = \left\langle \tilde{\Psi}_n \sum_R (\Psi_R^1 - \tilde{\Psi}_R^1) \left| \hat{A} \right| \tilde{\Psi}_n \sum_R (\Psi_R^1 - \tilde{\Psi}_R^1) \right\rangle, \quad (2.98)$$

o que resulta em escrever o valor esperado, como:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n \left(\langle \tilde{\Psi}_n | \hat{A} | \tilde{\Psi}_n \rangle + \langle \Psi_n^1 | \hat{A} | \Psi_n^1 \rangle - \langle \tilde{\Psi}_n^1 | \hat{A} | \tilde{\Psi}_n^1 \rangle \right) + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle, \quad (2.99)$$

podemos expandir os termos em suas respectivas ondas planas, o que nos permite escrever o valor esperado, como:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle = & \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \hat{A} | \tilde{\Psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle \\ & + \sum_R \left(\sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \phi_j | \hat{A} | \phi_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_{c,R}} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle \right) \\ & - \sum_R \left(\sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \tilde{\phi}_j | \hat{A} | \tilde{\phi}_i \rangle + \sum_{n \in R1}^{N_{c,R}} \langle \tilde{\phi}_n^c | \hat{A} | \tilde{\phi}_n^c \rangle \right), \end{aligned} \quad (2.100)$$

onde $D_{i,j}$ é a matriz de densidade de um centro e é definida como:

$$D_{i,j} = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_j \rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_n \rangle = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_n \rangle \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_j \rangle. \quad (2.101)$$

Os estados auxiliares do caroço, $|\tilde{\phi}_n^c\rangle$, permitem incorporar a cauda das funções de onda do caroço na parte de ondas planas, assim, assegurando que a integração das contribuições de ondas parciais se cancelem além da região atômica r_c . Esses estados auxiliares são iguais ao verdadeiro estado do caroço na cauda, mas são suaves dentro da esfera atômica.

Podemos escrever a densidade eletrônica, como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \sum_R (\rho_R^1(\mathbf{r}) - \tilde{\rho}_R^1(\mathbf{r})), \quad (2.102)$$

cada contribuição é definida:

$$\tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_n f_n \tilde{\Psi}_n^*(\mathbf{r}) \tilde{\Psi}_n(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_c, \quad (2.103)$$

$$\rho_R^1(\mathbf{r}) = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \phi_j^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) + \rho_{c,R}, \quad (2.104)$$

$$\tilde{\rho}_R^1(\mathbf{r}) = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \tilde{\phi}_j^*(\mathbf{r}) \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_{c,R}, \quad (2.105)$$

onde $\rho_{c,R}$ é a densidade do caroço do átomo correspondente e $\tilde{\rho}_{c,R}$ é a densidade auxiliar do caroço, que é idêntica a densidade do caroço fora da região atômica, mas suave dentro.

Quanto a energia total, também podemos escrevê-la como contribuição dessas três partes:

$$E([\tilde{\Psi}_n], R_i) = \tilde{E} + \sum_R (E_R^1 - \tilde{E}_R^1), \quad (2.106)$$

as funções suaves da parte de ondas planas, \tilde{E} , são avaliadas em um *grid* igualmente espaçado no espaço real e recíproco, similar a representação para PP.

$$\begin{aligned} \tilde{E} = \sum_n \langle \tilde{\Psi}_n | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\Psi}_n \rangle &+ \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \tilde{Z}(\mathbf{r})][\tilde{\rho}(\mathbf{r}') + \tilde{Z}(\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &+ \int d^3r \tilde{\rho}(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}, [\tilde{\rho}]) + \int d^3r \bar{v}(\mathbf{r}) \tilde{\rho}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.107)$$

onde $\tilde{Z}(\mathbf{r})$ é uma dependência angular de densidade do caroço. Os dois últimos termos da expressão (2.106) consistem em correções centradas no átomo e são avaliados em um *grid* radial e uma expansão de harmônicos esféricos. A estrutura nodal da função de onda pode ser descrita em um *grid* logarítmico radial que se torna muito denso próximo ao caroço.

$$\begin{aligned}
E_R^1 &= \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \phi_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_{c,R}} \langle \phi_n^c | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_n^c \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{[\rho^1(\mathbf{r}) + Z(\mathbf{r})][\rho^1(\mathbf{r}') + Z(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
&+ \int d^3 r \rho^1(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}, [\rho^1]),
\end{aligned} \tag{2.108}$$

$$\begin{aligned}
\tilde{E}_R^1 &= \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \tilde{\phi}_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\phi}_i \rangle \\
&+ \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{[\tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) + \tilde{Z}(\mathbf{r})][\tilde{\rho}^1(\mathbf{r}') + \tilde{Z}(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\
&+ \int d^3 r \tilde{\rho}^1(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\mathbf{r}, [\tilde{\rho}^1]) + \int d^3 r \bar{v}(\mathbf{r}) \tilde{\rho}^1(\mathbf{r}).
\end{aligned} \tag{2.109}$$

A densidade de carga $-eZ(\mathbf{r})$ é definida como uma soma de funções δ no sítio nuclear, $Z(\mathbf{r}) = -\sum_R Z_R \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R})$, com o número Z_R . O potencial $\bar{v}(\mathbf{r})$ em (2.107) e (2.109) significa que o potencial auto-consistente resultante das ondas planas parciais não é necessariamente suave, assim, $\bar{v}(\mathbf{r})$ auxilia na convergência das ondas planas sem alterar o resultado.

O método PAW mostra-se vantajoso para a solução das equações de KS por permitir reconstruir a função de onda verdadeira dos sistemas utilizando funções auxiliares, com isso, o tratamento das regiões atômicas (nuclear e intersticial) é feito de forma completa e a precisão nos resultados se torna satisfatória. Uma vez que estabelecemos a metodologia utilizada para obter os orbitais de KS e obtemos o funcional de energia total, junto com os demais parâmetros de cálculo, podemos determinar todas as outras propriedades físicas e químicas que nos interessam para caracterizar os sistemas estudados.

2.6 Detalhes computacionais

2.6.1 Parâmetros computacionais e testes de convergência

Realizamos cálculos de primeiros princípios para os NCs de 13 átomos constituídos como Ti_{12}MT , Zr_{12}MT e Hf_{12}MT com os MTs sendo compreendidos entre os grupos 3

a 12 das séries 3d³, 4d⁴ e 5d⁵, configurados em geometria ICO em duas formações diferentes, com o MT na parte interna (*in*) e na parte externa (*out*) do icosaedro, todos os cálculos foram baseados em *DFT* [61,67]. Utilizamos o funcional de troca e correlação PBE [69] em todos os cálculos computacionais, para resolver as equações de KS utilizamos o método PAW [82,83], como implementado no código computacional VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) [84,85].

Em nossos cálculos, utilizamos ondas planas com energia de corte de 500 eV, em uma caixa cúbica de 20 Å para que os sistemas pudessem ser replicados com espaço suficiente para que não houvesse interação entre as imagens. Para descrever a ZB empregamos um ponto \vec{k} (ponto Γ) para todas as configurações estudadas observando que não há dispersão dos estados eletrônicos dentro da ZB. Em todos os sistemas analisados atingiu-se o equilíbrio geométrico com as forças atômicas sendo menores que -0,015 eV/Å e a convergência em energia: 10⁻⁶ eV.

Para determinar os parâmetros computacionais mencionados anteriormente, realizamos testes de convergência. Destacamos algumas propriedades em função dos parâmetros de convergência, os quais podem ser visualizados nas tabelas a seguir. Os testes foram realizados para as configurações Hf₁₃ (A) e Hf₁₂Hg (B), conforme a Figura 2.3. Para os testes, comparamos quatro propriedades para as duas configurações (A e B) mencionadas, sendo elas: energia relativa total ($\Delta E_{tot} = E_{tot}^A - E_{tot}^B$), número de coordenação efetivo (ECN), comprimento médio de ligação (d_{av}) e momento magnético total (m_{tot}).

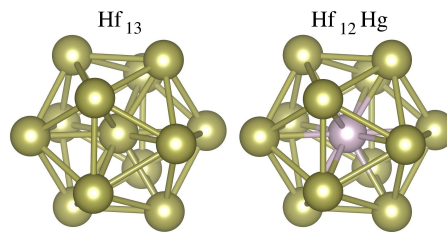


Figura 2.3 - Sistemas testados para a convergência: Hf₁₃ (A) e Hf₁₂Hg (B). Fonte: próprio autor

Tamanho da Caixa: Nanoclusters são sistemas não-periódicos, assim, precisamos utilizar a aproximação de supercélula para realizar os cálculos de propriedades desses sistemas. Por isso, precisamos testar o tamanho mais adequado da caixa de simulação

³3d = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn
⁴4d = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd
⁵5d = Lu, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg

para que não haja interação com suas réplicas. Realizamos os testes de convergência e determinamos como adequado o tamanho da caixa de lado 20 Å, onde todas as propriedades testadas convergiram, conforme nos mostra a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Teste de convergência para as configurações Hf₁₃ (A) e Hf₁₂Hg (B) com relação ao tamanho da caixa (*Box Size*).

<i>Box Size</i> (Å)	ΔE_{tot} (eV)	ECN ^A	ECN ^B	d_{av}^A (Å)	d_{av}^B (Å)	m_{tot}^A (μ_B)	m_{tot}^B (μ_B)
12	-12,4168	6,3730	6,3914	2,2093	2,9398	6,0000	2,0000
14	-12,4939	6,3722	6,3941	2,9461	2,9382	6,0000	2,0000
16	-12,4236	6,3730	6,3913	2,9457	2,9389	6,0000	2,0000
18	-12,4608	6,3731	6,3945	2,9457	2,9396	6,0000	2,0000
20	-12,4599	6,3729	6,3945	2,9450	2,9398	6,0000	2,0000
22	-12,4337	6,3702	6,3946	2,9441	2,9398	6,0000	2,0000
24	-12,4271	6,3724	6,3913	2,9456	2,9389	6,0000	2,0000

$\Delta E_{tot} = E_{tot}^A - E_{tot}^B$ é a energia relativa total entre os sistemas A e B, ECN é o número de coordenação efetivo, d_{av} é o comprimento médio de ligação e m_{tot} é o momento magnético total.

Energia de Corte: Para a expansão das ondas planas precisamos realizar os testes referentes à energia de corte, para que inclua todas as funções de onda com energia inferior ao ENCUT (*Energy Cutoff*), de maneira a se estabelecer o mesmo valor para todos os sistemas. Para realizar os testes de convergência, utilizamos Hf₁₃ e Hf₁₂Hg, conseqüentemente, os mais caros computacionalmente. Na Tabela 2.2 são mostrados os testes da energia de corte com os valores fornecidos pelos VASP (ENMAX) utilizando como padrão a energia do Hf de 282,9640 eV. Testamos valores proporcionalmente inferiores e superiores, chegamos a energia de corte escolhida de 500 eV, observando que a convergência foi atingida já para valores inferiores a este.

Tabela 2.2 - Teste de convergência para as configurações Hf₁₃ (A) e Hf₁₂Hg (B) com relação a energia de corte (ENCUT = *Energy Cutoff*).

ENCUT (eV)	ΔE_{tot} (eV)	ECN ^A	ECN ^B	d_{av}^A (Å)	d_{av}^B (Å)	m_{tot}^A (μ_B)	m_{tot}^B (μ_B)
141,4820	-10,4053	6,1700	6,3569	2,8254	2,7650	6,0000	2,0000
212,2230	-12,3137	6,3542	6,3587	2,9876	2,9451	6,0000	2,0000
282,9640	-12,3937	6,3776	6,3901	2,9423	2,9341	6,0000	2,0000
318,3345	-12,4290	6,3733	6,3923	2,9461	2,9402	6,0000	2,0000
353,7050	-12,4594	6,3731	6,3945	2,9459	2,9398	6,0000	2,0000
424,4460	-12,4279	6,3730	6,3920	2,9456	2,9388	6,0000	2,0000
565,9280	-12,4362	6,3729	6,3913	2,9450	2,9383	6,0000	2,0000

$\Delta E_{tot} = E_{tot}^A - E_{tot}^B$ é a energia relativa total entre os sistemas A e B, ECN é o número de coordenação efetivo, d_{av} é o comprimento médio de ligação e m_{tot} é o momento magnético total.

Convergência em energia: Testamos a condição de interrupção do *loop* auto-consistente eletrônico, ou seja, o relaxamento dos graus de liberdade eletrônicos serão interrompidos se a mudança da energia total entre duas etapas forem menores que o EDIFF (*Energy Difference*). Na Tabela 2.3, realizamos os testes para o critério de convergência em energia, onde alcançamos boa precisão para 10^{-6} eV.

Tabela 2.3 - Teste de convergência para as configurações Hf₁₃ (A) e Hf₁₂Hg (B) com relação ao critério de convergência em energia (convergência eletrônica, EDIFF).

EDIFF (eV)	ΔE_{tot} (eV)	ECN ^A	ECN ^B	d_{av}^A (Å)	d_{av}^B (Å)	m_{tot}^A (μ_B)	m_{tot}^B (μ_B)
10^{-2}	-12,4600	6,3729	6,3946	2,9454	2,9386	6,0000	2,0000
10^{-3}	-12,4598	6,3740	6,3943	2,9457	2,9385	6,0000	2,0000
10^{-4}	-12,4600	6,3726	6,3939	2,9459	2,9394	6,0000	2,0000
10^{-5}	-12,4600	6,3731	6,3946	2,9457	2,9391	6,0000	2,0000
10^{-6}	-12,4599	6,3729	6,3945	2,9450	2,9398	6,0000	2,0000
10^{-7}	-12,4600	6,3731	6,3947	2,9456	2,9398	6,0000	2,0000
10^{-8}	-12,4599	6,3729	6,3946	2,9450	2,9398	6,0000	2,0000

$\Delta E_{tot} = E_{tot}^A - E_{tot}^B$ é a energia relativa total entre os sistemas A e B, ECN é o número de coordenação efetivo, d_{av} é o comprimento médio de ligação e m_{tot} é o momento magnético total.

Convergência em força: Testamos a condição de parada do *loop* de relaxamento iônico, ou seja, o relaxamento será interrompido se todas as forças forem menores que o EDIFFG (*Energy Difference Gradient*). Neste teste obtemos bom resultado para -0,015 eV/Å.

Tabela 2.4 - Teste de convergência para as configurações Hf₁₃ (A) e Hf₁₂Hg (B) com relação ao critério de convergência em força (convergência iônica, EDIFFG).

EDIFFG (eV/Å)	ΔE_{tot} (eV)	ECN ^A	ECN ^B	d_{av}^A (Å)	d_{av}^B (Å)	m_{tot}^A (μ_B)	m_{tot}^B (μ_B)
-0,100	-12,4265	6,3729	6,3918	2,9450	2,9389	6,0000	2,0000
-0,050	-12,4265	6,3729	6,3918	2,9450	2,9389	6,0000	2,0000
-0,025	-12,4265	6,3729	6,3918	2,9450	2,9389	6,0000	2,0000
-0,020	-12,4265	6,3729	6,3918	2,9450	2,9389	6,0000	2,0000
-0,015	-12,4266	6,3731	6,3918	2,9457	2,9389	6,0000	2,0000
-0,010	-12,4266	6,3732	6,3918	2,9461	2,9389	6,0000	2,0000
-0,005	-12,4265	6,3731	6,3913	2,9460	2,9389	6,0000	2,0000

$\Delta E_{tot} = E_{tot}^A - E_{tot}^B$ é a energia relativa total entre os sistemas A e B, ECN é o número de coordenação efetivo, d_{av} é o comprimento médio de ligação e m_{tot} é o momento magnético total.

Com os testes de convergência estabelecemos os principais parâmetros de cálculo para a posterior determinação das propriedades dos sistemas. Assim, alcançada a convergência para as propriedades analisadas, podemos seguir e realizar os cálculos para os demais sistemas.

2.7 Sistemas estudados

Neste trabalho estudamos NCs de 13 átomos em configuração ICO, pois esta geometria possui apenas dois átomos não-equivalentes, ou seja, o átomo no centro do icosaedro e qualquer outro átomo externo (superfície) são os únicos, que quando trocados, alteram a configuração (composição) [12]. Devido a esta alta simetria, só existem estas duas configurações de troca atômica possíveis, pois não há diferença quando qualquer um dos 12 átomos externos são trocados entre si, apenas quando trocados com o átomo interno.

As configurações estudadas foram baseadas em Ti, Zr e Hf, e seguiram a combinação de 12 átomos de Ti, Zr ou Hf e um MT das três séries (3d, 4d e 5d) da Tabela Periódica. Ressaltamos que a estrutura mais estável para Ti, Zr e Hf na configuração de clusters com 13 átomos é a ICO [23], conseqüentemente, ao variarmos apenas um átomo (trocando por outro MT) estamos mantendo aproximadamente 92,3% da composição original e estável como ICO. As estruturas geradas ainda sofreram duas variações quanto à disposição dos MTs nos NCs, primeiro configurações ICO com 12 átomos de Ti, Zr ou Hf ao redor de um MT na parte interna (*in*, *core-shell*) formando configurações Ti₁₂MTⁱⁿ, Zr₁₂MTⁱⁿ e Hf₁₂MTⁱⁿ e, também, configurações com o MT na parte externa (*out*) formando configurações Ti₁₂MT^{out}, Zr₁₂MT^{out} e Hf₁₂MT^{out}.

As configurações geradas são esquematizadas conforme a Figura 2.4, onde são mostradas as duas combinações de elementos estudadas para cada sistema, com o indicativo de como os MTs *in* e *out* são ajustados na geometria ICO.

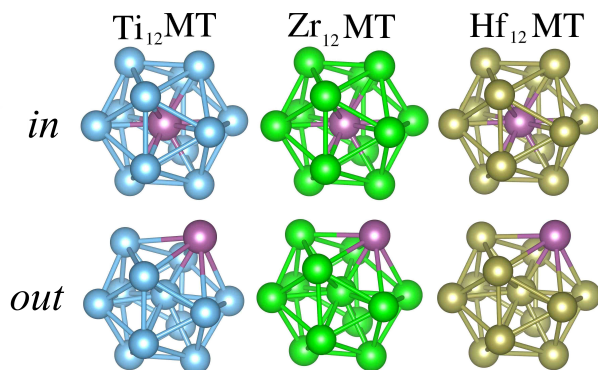


Figura 2.4 - Esquema das configurações $Ti_{12}MT$, $Zr_{12}MT$ e $Hf_{12}MT$ com os 30 MT das séries 3d, 4d e 5d. O átomo dos MTs são apresentados em lilás e os átomos de Ti em azul, Zr em verde e Hf em marrom. Fonte: próprio autor.

Dada as duas formas de combinações dos MTs nos NCs, foram geradas 30 configurações para cada disposição dos MTs. Assim, cada forma *in* ou *out* resultou em 30 NCs para os NCs baseados em Ti, Zr ou Hf.

2.7.1 Propriedades Energéticas

Energia relativa total

Utilizamos as configurações que apresentam a menor energia total, pois se referem as configurações mais estáveis, a partir destes sistemas podemos realizar o cálculo das energias relativas totais dos NCs (ΔE_{tot}) que é calculada pela diferença entre a energia total dos sistemas *in* e *out*. Os resultados servirão para explicar a preferência de formação *in* ou *out* dos NCs. As ΔE_{tot} são tomadas em relação as energias totais das configurações *in* e *out*, sendo calculadas por:

$$\Delta E_{tot} = E_{tot}^{in} - E_{tot}^{out}, \quad (2.110)$$

onde E_{tot}^{in} e E_{tot}^{out} são as energias totais dos configurações *in* e *out*, respectivamente. Os valores negativos indicarão preferência para a formação *in* enquanto que valores positivos indicarão preferência para a formação *out*.

Energia de ligação

A energia de ligação afere o quão estável é a formação do composto em relação às suas partes individuais. Valores negativos implicam em sistemas que se unem (se ligam) para a formação do aglomerado, enquanto valores positivos indicam a não coesão das unidades. Nesse sentido, quanto mais negativo forem os valores de energia de ligação (maiores em módulo), mais estável será o sistema estudado.

A energia de ligação por átomo, E_b , para os clusters nas configurações *in* e *out*, é calculada através da equação:

$$E_b = \frac{E_{tot}^{X_{12}MT} - 12 \times E_{tot}^{X-livre} - E_{tot}^{MT-livre}}{13}, \quad (2.111)$$

onde $E_{tot}^{X_{12}MT}$ é a energia total dos clusters sendo X = Ti, Zr ou Hf e MT os metais de transição, $E_{tot}^{X-livre}$ é a energia total do átomo livre de Ti, Zr ou Hf e $E_{tot}^{MT-livre}$ é a energia total do átomo-livre de metal das três séries 3d, 4d e 5d. Ainda calculamos as energias de ligação para os dímeros e os *bulks*. A expressão da energia de ligação para os dímeros é dada por:

$$E_b = \frac{E_{tot}^{X-MT} - E_{tot}^{X-livre} - E_{tot}^{MT-livre}}{2}, \quad (2.112)$$

onde E_{tot}^{X-MT} é a energia total dos dímeros. A expressão da energia de coesão dos cristais (*bulks*) de MT é dada por:

$$E_{coe} = \frac{E_{tot}^{bulk} - nE_{tot}^{MT-livre}}{n}, \quad (2.113)$$

onde E_{tot}^{bulk} é a energia total do *bulk* e n corresponde ao número de átomos da célula unitária.

Energia de interação

Aprofundando o entendimento energético dos clusters, analisamos os efeitos energéticos das interações entre os dois metais nos clusters (X e MT *in* ou *out*), removemos o átomo de MT dos X_{12} e realizamos o cálculo de energia total congelando (sem otimização estrutural) os X_{12} na posição original (com MT), o que gerou os sistemas $E_{tot}^{X_{12}-frozen}$. Com a energia total do sistema congelado, a energia total do clusters $E_{tot}^{X_{12}MT}$

(*in* ou *out*) e a energia total do átomo de MT livre $E_{tot}^{MT-livre}$, realizamos o cálculo da energia de interação E_{int} . A energia de interação explica quão favorável (ou desfavorável) energeticamente é a interação entre o MT e os X_{12} , assim, podemos obter uma explicação mais precisa sobre o quão forte (ou fraco) os átomos se ligam no cluster.

A expressão que utilizamos para a energia de interação é dada por:

$$E_{int} = E_{tot}^{X_{12}MT} - E_{tot}^{X_{12}-frozen} - E_{tot}^{MT-livre}, \quad (2.114)$$

onde $E_{tot}^{X_{12}MT}$ é a energia total dos sistemas de 13 átomos, $E_{tot}^{X_{12}-frozen}$ é a energia total dos sistemas X_{12} congelados (sem o MT) e, por fim, $E_{tot}^{MT-livre}$ é a energia total do átomo livre de MT.

Energia de Distorção

Buscando melhorar nosso entendimento sobre as modificações estruturais (distorções) existentes nos clusters bimetálicos causadas pela interação entre os átomos de MT e os X_{12} (*in* ou *out*), realizamos o cálculo da energia de distorção ΔE_{dist} . Para isso, utilizamos a energia total $E_{tot}^{X_{12}-frozen}$ correspondente ao sistema congelado e também utilizamos a energia total $E_{tot}^{X_{12}}$ que corresponde ao sistema sem o MT, mas com otimização estrutural (relaxado). A energia de distorção é calculada com relação a quantidade de átomos dos sistemas, ou seja, 12 átomos. Com a energia de distorção podemos obter um entendimento energético sobre as distorções estruturais dos sistemas, fazendo uma subtração entre a energia do sistema congelado e a do sistema relaxado, assim podemos comparar o quanto os clusters distorcem em relação aos sistemas X_{12} relaxados.

A expressão utilizada para calcular a energia de distorção é dada por:

$$\Delta E_{dist} = \frac{E_{tot}^{X_{12}-frozen} - E_{tot}^{X_{12}}}{12}, \quad (2.115)$$

onde $E_{tot}^{X_{12}-frozen}$ é a energia total dos sistemas X_{12} congelados (sem o MT) e $E_{tot}^{X_{12}}$ é a energia do sistema de 12 átomos com otimização estrutural, o cálculo é feito considerando o número de átomos do sistema, ou seja, 12 átomos.

Energia de ligação alternativa

Utilizando a energia de interação e a energia de distorção, podemos obter a mesma equação (2.111) para a energia de ligação, isso é possível, porque a energia de interação e

distorção são parcelas que compõem a energia de ligação. Neste sentido, podemos somar as contribuições de energias de interação e de distorção com uma parcela de energia de ligação correspondente ao sistema X_{12} relaxado E_b^u .

A energia de ligação E_b^u é calculada de forma semelhante a equação (2.111), subtraindo a energia total do sistema X_{12} relaxado e a energia total do átomo livre X , então a expressão é dada por:

$$E_b^u = \frac{E_{tot}^{X_{12}} - 12 \times E_{tot}^{X-livre}}{12}. \quad (2.116)$$

A energia de ligação pode ser obtida somando a energia de ligação do sistema X_{12} relaxado, a energia de interação e a energia de distorção, observando que devemos dividir por 13, pois corresponde a quantidade de átomos dos clusters bimetálicos, assim:

$$E_b = \frac{12 \cdot E_b^u + E_{int} + \Delta E_{dist}}{13}, \quad (2.117)$$

podemos substituir as respectivas energias por suas equações correspondentes, sendo elas: (2.114), (2.115) e (2.116), temos:

$$E_b = \frac{\cancel{12} \cdot \left(\frac{E_{tot}^{X_{12}} - 12 \times E_{tot}^{X-livre}}{\cancel{12}} \right) + E_{tot}^{X_{12}MT} - E_{tot}^{X_{12}-frozen} - E_{tot}^{MT-livre} + \cancel{12} \cdot \left(\frac{E_{tot}^{X_{12}-frozen} - E_{tot}^{X_{12}}}{\cancel{12}} \right)}{13},$$

simplificando, temos:

$$E_b = \frac{\cancel{E_{tot}^{X_{12}}} - 12 \times E_{tot}^{X-livre} + E_{tot}^{X_{12}MT} - \cancel{E_{tot}^{X_{12}-frozen}} - E_{tot}^{MT-livre} + \cancel{E_{tot}^{X_{12}-frozen}} - \cancel{E_{tot}^{X_{12}}}}{13},$$

eliminando as quantidades iguais e organizando o que resta, temos:

$$E_b = \frac{E_{tot}^{X_{12}MT} - 12 \times E_{tot}^{X-livre} - E_{tot}^{MT-livre}}{13}, \quad (2.118)$$

chegamos exatamente à mesma equação (2.111). Assim, podemos concluir que a energia de ligação pode ser decomposta em parcelas de interação e distorção, provando que a nossa

análise está em concordância com as demais análises energéticas.

2.7.2 Propriedades Estruturais

Número de coordenação efetivo e comprimento médio de ligação

Empregamos os conceitos de número de coordenação efetivo (do inglês, *Effective Coordination Number - ECN*) e comprimento médio de ligação (do inglês, *Average Bond Length - d_{av}*) [86, 87] para analisar as características estruturais dos nossos sistemas estudados. Enquanto o d_{av} é definido como a média dos comprimentos de todas as ligações da estrutura, sua obtenção é proveniente do conceito de *ECN* que, por sua vez, é completamente diferente do conceito de número de coordenação (do inglês, *Coordination Number - CN*). O *CN* define o número de átomos vizinhos próximos a um átomo central, atribuindo o mesmo peso para todos átomos mais próximos, delimitando uma esfera de coordenação definida a partir de um raio de corte que precisa ser imposto. Assim, comprimentos de ligação maiores que o raio de corte não são considerados na obtenção do *CN*, portanto, estruturas mais distorcidas não são completamente representadas estruturalmente pelo resultado do *CN* [88]. Já o *ECN* considera um átomo i cercado por outros átomos a distâncias diferentes, atribuindo-lhes pesos diferentes para cada comprimento de ligação, sem a necessidade do estabelecimento de um raio de corte arbitrário. Esta abordagem viabiliza que pequenas mudanças na coordenação sejam consideradas. Os pesos são calculados com relação ao comprimento médio de ligação, d_{av}^i , assim, os átomos com comprimentos de ligação menor (maior) que o d_{av}^i possuem pesos maiores (menores), então o *ECN* para um átomo i é obtido pela soma de todos os pesos e dessa forma não é necessário que os resultados sejam sempre inteiros como no caso do *CN*.

Portanto, para cada átomo i da estrutura o ECN_i é definido como:

$$ECN_i = \sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right], \quad (2.119)$$

onde d_{ij} é a distância entre um átomo i e outro átomo j , o d_{av}^i é definido como:

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}. \quad (2.120)$$

O d_{av}^i é obtido auto-consistentemente com a seguinte condição: $|d_{av}^i(novo) - d_{av}^i(antigo)| < 0,00010$. O valor inicial para o d_{av}^i é definido como o menor comprimento de ligação entre um átomo i e todos os átomos j , d_{min}^1 . O valor final é obtido após algumas interações e depois é utilizado para determinar o ECN . O valor médio do ECN e d_{av} . Para uma configuração particular são dados por:

$$ECN = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N ECN_i, \quad (2.121)$$

$$d_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{av}^i, \quad (2.122)$$

onde N é o número total de átomos do cluster.

2.7.3 Propriedades Vibracionais

Em um conjunto de átomos organizados como moléculas ou cluster as propriedades vibracionais podem ser calculadas definindo o número N de átomos existentes no sistema e as suas coordenadas (x , y , e z) [77]. Uma vez definida a quantidade de átomos e as coordenadas, podemos calcular os modos normais do sistema através da matriz Hessiana que consiste em derivadas de segunda ordem da energia com relação às posições atômicas. Para o caso de uma molécula ou cluster não linear há $3N - 6$ modos vibracionais, dos quais $3N$ correspondem aos graus de liberdade espaciais dos átomos e existem 6 outros modos normais, sendo 3 translacionais e 3 rotacionais. Para o caso de um cluster linear, como um dímero, existem apenas $3N - 5$ modos vibracionais, onde não há o modo associado à rotação sobre o próprio eixo do dímero [89]. Como a matriz Hessiana é definida pelas derivadas de segunda ordem, então é esperado que as frequências apresentem pontos de inflexão (máximos locais ou mínimos locais), estamos interessados no mínimos locais, ou seja, quando as derivadas de segunda ordem são reais e positivas. Os mínimos locais são importantes, pois garantem que os sistemas sejam de fato considerados como configurações de mais baixa energia e isso confirma que estamos lidando com sistemas que, ao menos, devem ser mínimos locais na superfície de energia potencial.

Para calcular as frequências vibracionais (ν_{freq}) deste trabalho utilizamos o pacote computacional VASP. O cálculo das ν_{freq} consiste em determinar a matriz Hessiana por diferenças finitas, para isso empregamos pequenos deslocamento de $\pm 0,010$ Å em cada coordenada em relação a posição de equilíbrio. Para os dímeros tratados nesse trabalho utilizamos os $3N - 5$ modos vibracionais, uma vez que os dímeros são lineares, eliminando

os modos translacionais e rotacionais obtivemos apenas 1 modo vibracional para cada homodímero e heterodímero. Para os clusters de 13 átomos utilizamos $3N - 6$, já que este aglomerado de átomos não é linear, eliminando os modos translacionais e rotacionais, obtivemos 33 modos vibracionais para cada cluster bimetalico.

2.7.4 Propriedades Eletrônicas

Momento magnético

O momento magnético total (m_{tot}) é calculado com relação ao número de spins restantes da ocupação do subnível d , experimentalmente o m_{tot} é determinado através do experimento de Stern - Gerlach, onde os clusters são defletidos na presença de um campo magnético perpendicular a trajetória dos feixes de clusters [11]. As propriedades magnéticas dependem do tamanho do cluster (quantidade de átomos), assim, m_{tot} depende da simetria, coordenação e das distâncias de interação dos átomos, dessa forma é esperado que sistemas menores apresentem momento magnético maior, observando que na fase *bulk* os MTs apresentam baixo (ou nulo) momento magnético. A dependência do m_{tot} com o tamanho dos clusters está atrelado a esses sistemas apresentarem comportamento superparamagnético, ou seja, a medida que o sistema diminui com relação a fase *bulk*, maior é a quantidade de spins desemparelhados que podem se alinhar rapidamente ao campo magnético externo no experimento de Stern - Gerlach. Esta característica permite que o momento magnético em clusters apresente valores inteiros já que o momento magnético do elétron é $1 \mu_B$. Por sua vez, o comportamento superparamagnético está relacionado ao comportamento de superátomos encontrado nos clusters devido ao preenchimento dos orbitais d levando o conjunto inteiro a “imitar” o comportamento magnético de um átomo individual [57]. O preenchimento do subnível d segue as regras de Hund, onde a ocupação de spins deve ser máxima nos orbitais d , assim, é possível controlar o momento magnético dos clusters com a combinação de dois MT fazendo com que o preenchimento do orbital apresente elétrons com diferentes números de spins desemparelhados, o que pode levar ao controle do m_{tot} [56].

Centro de gravidade dos estados d ocupados

A adsorção molecular faz o estudo dos nanoclusters de MT extremamente importante, já que esses sistemas apresentam alta reatividade devido a alta quantidade de átomos na superfície o que faz deles excelentes candidatos a catalisadores, porém o tratamento não é tão simples devido ao alto custo computacional em simular esses sistemas e ao alto custo com reagentes para um estudo experimental. Neste sentido, o modelo da banda d desenvolvido por Hammer e Norskov [34], é uma ferramenta útil para fornecer

um tratamento quantitativo sobre a reatividade dos clusters de MT. Neste modelo, a reatividade dos sistemas está relacionada à densidade de estados ocupados (do inglês, *Density of States - DOS*) na região de Fermi que, por sua vez, mostra a ocupação dos estados em uma certa faixa de energia [77]. As ocupações dos estados d são definidas com relação ao nível de Fermi, que é a energia que separa os estados ocupados dos estados vazios. Assim, neste modelo o centro da banda d é deslocado para próximo do nível de Fermi, fazendo as interações entre adsorbato e superfície metálica darem origem aos estados ligantes e antiligantes, como o preenchimento da banda d é deslocado em direção ao nível de Fermi os estados antiligantes são estados desocupados, pois estarão acima deste nível. A medida que a quantidade de estados antiligantes aumenta devido ao deslocamento do centro da banda d , as interações se tornam energeticamente mais fortes, assim, quanto mais próximo do nível de Fermi estiver o centro da banda d mais forte serão as interações. Deste modo, para o caso dos nanoclusters, em vez de falarmos no centro da banda d , estaremos considerando o centro de gravidade, ε_d , dos estados d ocupados, o qual consiste em uma forma de obter a reatividade dos clusters, uma vez que podemos relacionar a reatividade com a proximidade do centro da banda d ao nível de Fermi, informando que esses são os estados que podem ser acessados por uma molécula em um processo de catálise.

3 RESULTADOS

Nosso estudo é focado em nanoclusters bimetálicos de 13 átomos baseados em Ti, Zr e Hf, os quais apresentam a estrutura ICO como a geometria mais estável, em acordo com a literatura [30]. O nanocluster ICO de 13 átomos constitui o menor tamanho de nanocluster permitindo a formação de estrutura carço-casca. Neste sentido, estudamos a formação (ou não) de uma estrutura *core-shell* para as composições Ti_{12}MT , Zr_{12}MT e Hf_{12}MT (onde MT são os 30 metais de transição da Tabela Periódica), considerando duas configurações possíveis, ou seja, MT dentro do icosaedro (*in*) e MT fora do icosaedro (*out*). Além de buscarmos a caracterização dos sistemas do ponto de vista energético, estrutural e eletrônico, buscamos também explicar as tendências de preferência dos MTs nas estruturas ICO. Para isso, preliminarmente ao estudo dos nanoclusters, realizamos também o estudo de dois sistemas que são limites para os nanoclusters, isto é, os dímeros relacionados e os respectivos sistemas cristalinos (*bulks*), para os quais apresentamos um conjunto de caracterizações energéticas, estruturais e eletrônicas.

3.1 Propriedades dos Dímeros

Empregamos cálculos de primeiros princípios baseados na *DFT* para estudar os homodímeros (sistemas formados por: Ti_2 , Zr_2 e Hf_2) e os heterodímeros (sistemas formados por: TiMT , ZrMT e HfMT , onde MT corresponde aos 30 metais de transição da Tabela Periódica), para estes sistemas empregamos uma supercélula de 20 Å, mesmo tamanho da supercélula utilizada para os sistemas de 13 átomos, assim garantimos que a replicação periódica dos dímeros não irá ter nenhuma interação com suas réplicas. Os demais parâmetros e detalhes de cálculo foram utilizados em semelhança àqueles usados nas otimizações geométricas dos nanoclusters. Desta forma, os dímeros estudados são apresentados esquematicamente na Figura 3.1:

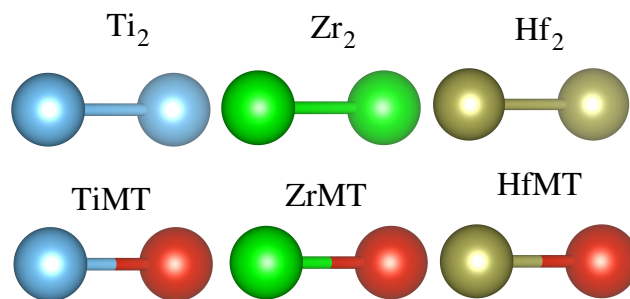


Figura 3.1 - Representação esquemática dos homodímeros (linha superior: Ti_2 , Zr_2 e Hf_2) e dos heterodímeros (linha inferior: TiMT , ZrMT e HfMT , onde MT são os metais de transição da Tabela Periódica, correspondentes às séries 3d, 4d e 5d). Os átomos de Ti, Zr, Hf e MTs são representados pelas cores azul, verde, marrom e vermelha, respectivamente. Fonte: próprio autor.

Como os dímeros são as unidades mais básicas de interação entre os MT envolvidos, o estudo desses sistemas possibilitará um maior entendimento das ligações químicas envolvidas no limite mínimo de vizinhos. Além de viabilizar o entendimento entre hetero- e homo-ligações. Neste sentido, realizamos o estudo de três propriedades que dão dimensão da intensidade das interações entre os dois átomos do dímero, sendo elas: frequência vibracional, energia de ligação e comprimento de ligação.

Frequência vibracional

As ligações químicas dos diversos sistemas existentes na natureza (de moléculas diatômicas a sistemas biológicos) são caracterizadas por frequências de vibração (ν_{freq}) específicas associadas aos correspondentes níveis vibracionais [76]. Nesse contexto, pensando de forma simplificada no modelo “massa-mola” (por exemplo, um oscilado harmônico diatômico), temos que: ligações triplas, por exemplo, serão mais fortes que ligações duplas que, por sua vez, serão mais fortes que ligações simples. Como o sistema é o mesmo (os elementos envolvidos nessas ligações são os mesmos), verificamos que o fator de alteração entre os tipos de ligação é a “mola”, a qual está associada à constante de força (k). Por conseguinte, quanto maior (menor) for o k , maior (menor) será a frequência associada. Logo, ligações mais fortes (mais intensas) possuem constantes de força maiores e vibram em frequências mais altas do que ligações mais fracas envolvendo as mesmas “massas”. Por outro lado, mudando os átomos que participam da ligação química, estamos mudando a ‘massa’ envolvida. Para um aumento (diminuição) de massa temos uma redução (aumento) na frequência vibracional.

Considerando um sistema molecular simples, em fase gasosa, caracterizado como uma associação de átomos com $3N$ coordenadas, onde N é o número de átomos, temos todos os movimentos desse sistema representados por seus $3N$ graus de liberdade, o que significa que cada átomo pode deslocar-se nas três direções do espaço, resultando nos movimentos de translação, rotação e vibração. Assim, para um sistema molecular isolado haverá três graus de liberdade translacionais e, pelas combinações de movimentos individuais de seus átomos, três graus de liberdade rotacionais (com rotações da molécula em torno do seu centro de massa). Restando dessa forma, combinações de movimentos dos átomos entre si, sem que resulte translação e rotação, ou seja, graus de liberdade vibracionais. Se o sistema molecular em questão é não-linear, temos $3N - 6$ vibrações, no entanto, se for linear, teremos $3N - 5$ graus de liberdade (já que haverão somente dois graus de liberdade para a rotação, pois não existe rotação em torno do eixo molecular). Para os dímeros que estamos estudando nessa seção, os quais são lineares, teremos $3N - 5$ modos vibracionais, ou seja, 1 frequência característica apenas, as quais são mostradas na Figura 3.2.

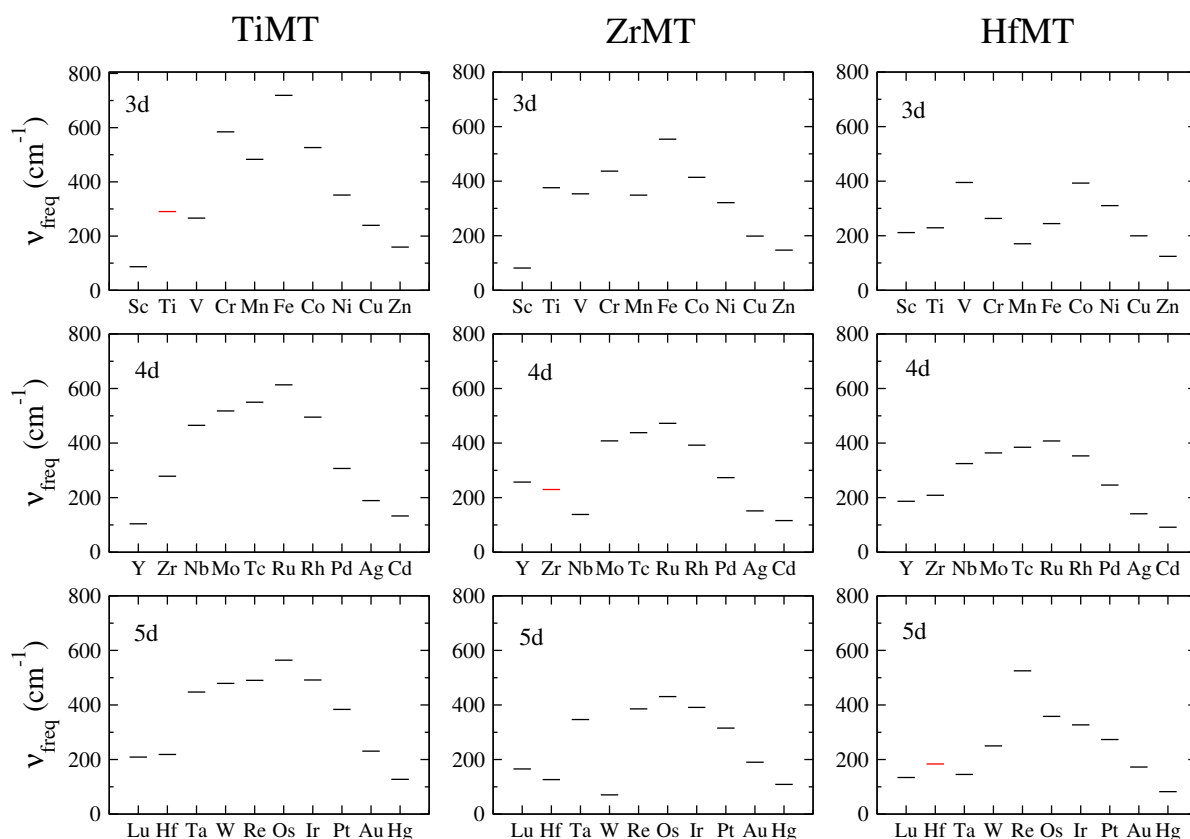


Figura 3.2 - Frequências vibracionais dos homodímeros (Ti_2 , Zr_2 e Hf_2) na cor vermelha e dos heterodímeros (TiMT, ZrMT e HfMT) na cor preta. Fonte: próprio autor.

A partir da Figura 3.2, as análises das frequências vibracionais possibilitam tirarmos duas conclusões principais: (i) Os sistemas são mínimos locais já que os valores da ν_{freq} são reais e positivos, isso se deve ao fato das frequências estarem relacionadas à segunda derivada da energia com relação à posição, que quando positivas, implicam no fato da estrutura ser um mínimo local na superfície de energia potencial. (ii) A intensidade das ligações químicas, dosada pelos valores das frequências, implicam que valores maiores (menores) de ν_{freq} representam ligações entre os dímeros mais (menos) intensas. Salvo algumas exceções, podemos constatar que as combinações envolvendo Ti, Zr e Hf com MTs do meio das séries são as que levam aos resultados de mais intensa ligação (maiores frequências vibracionais) entre os dímeros, enquanto combinações com MTs com pouca ou quase completa ocupação dos estados d são as que possuem as ligações menos intensas (menores frequências vibracionais).

Energia de ligação

Sabendo que nossos sistemas são de fato mínimos locais, podemos, então calcular a energia de ligação ($-E_b$) dos sistemas. Junto com a frequência vibracional, podemos ter uma informação sobre a estabilidade energética dos sistemas e a intensidade da ligação entre os dois MTs, pois a energia de ligação afere sobre a estabilidade dos dímeros com relação aos metais constituintes. Com isso, podemos observar se os sistemas são realmente estáveis e qual o ganho energético na formação (se E_b é negativa) ou a perda energética na formação (se E_b for positiva). Na Figura 3.3, são apresentadas as energias de ligação para cada homodímero e heterodímero, com isso, podemos obter a informação sobre a estabilidade energética e a intensidade das ligações dos dímeros quando o módulo da energia de ligação for alterado, ou seja, quanto maior (menor) for o módulo da energia de ligação mais (menos) estável será o sistema, logo mais intensas serão as ligações dos dímeros.

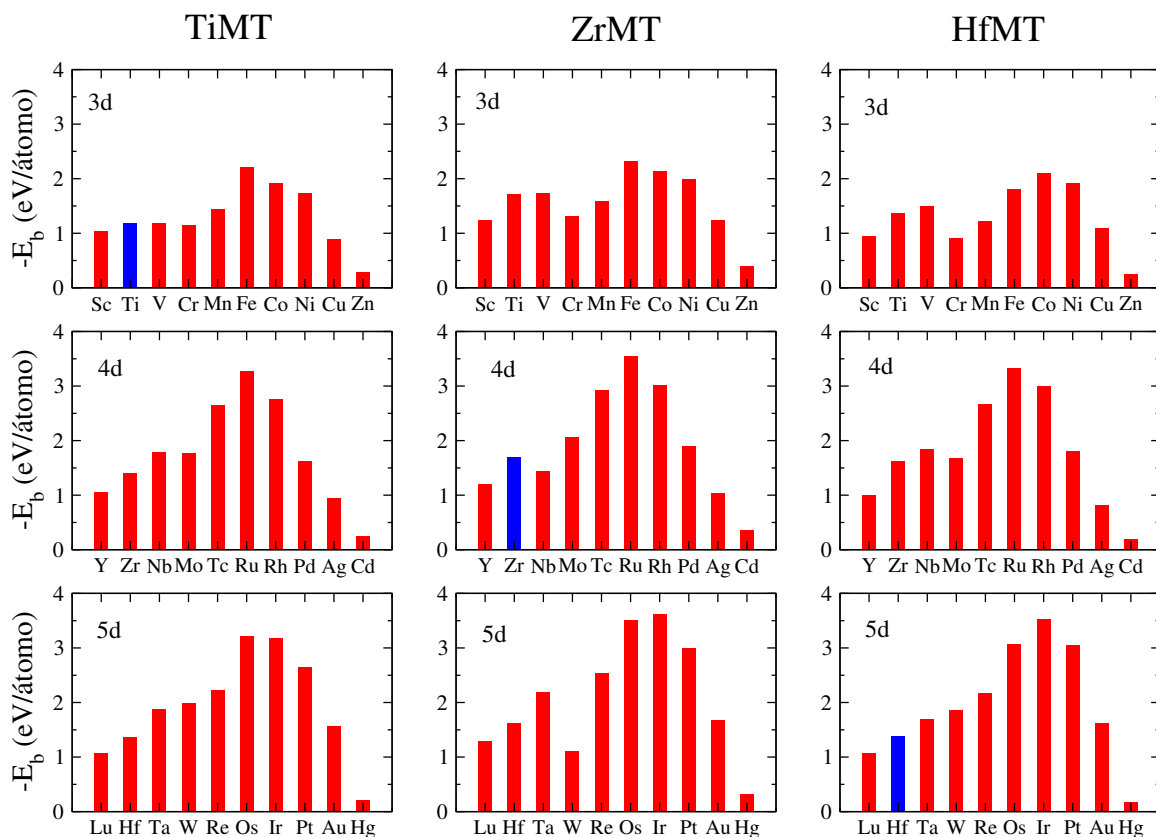


Figura 3.3 - Energia de ligação ($-E_b$) dos homodímeros (Ti_2 , Zr_2 e Hf_2) na cor azul e dos heterodímeros ($TiMT$, $ZrMT$ e $HfMT$) na cor vermelha em função do número atômico. Fonte: próprio autor.

Em total acordo com as tendências obtidas para as frequências vibracionais dos

dímeros, os valores da energia de ligação em módulo mostrados na Figura 3.3, se correlacionam perfeitamente mostrando que quanto mais (menos) intensa a ligação química entre os dímeros, mais altas (baixas) as frequências vibracionais e maior (menor) será sua estabilidade energética. Para os MT do início das séries é observado uma energia de ligação (em módulo) menor, indicando que estes sistemas são menos estáveis, logo a intensidade da ligação desses sistemas é menor, o contrário é observado para os MTs centrais Fe, Co e Ni (3d), Tc, Ru e Rh (4d), Os, Ir e Pt (5d), combinados com Ti, Zr e Hf. Nesses casos as ligações são mais intensas, uma vez que o módulo da energia de ligação é maior, estando em acordo com o que foi informado nas frequências vibracionais, mostrando que de fato as ligações são mais intensas para estes casos em particular. Nos MTs do fim das séries (Zn, Cd e Hg), que possuem o subnível d completamente preenchido, a estabilidade é menor, mostrando que a ocupação dos estados d também afeta a estabilidade dos sistemas. O preenchimento da camada eletrônica d dá à energia de ligação um comportamento aproximadamente parabólico ao longo das três séries com exceções para TiCr, TiMo, ZrCr, ZrNb, ZrW, HfCr, HfMn e HfMo.

De modo que, os MTs do início das três séries comportam-se em acordo com a baixa ocupação dos estados ligantes, que possuem caráter atrativo, o que aumenta o módulo da energia de ligação até o centro das séries. A partir daí, ocorre a ocupação dos estados antiligantes, possuindo caráter repulsivo, o que explica a redução do módulo da energia de ligação desses sistemas, ou seja, o comportamento é dominado pelos estados dos diferentes átomos de MT.

Comprimento de ligação

Para completar o estudo sobre a interação entre os átomos constituintes dos homo e heterodímeros, realizamos a análise do comprimento de ligação dos dímeros (d_{dim}), os quais viabilizam uma direta correlação com as propriedades de frequência vibracional e energia de ligação. Quanto mais (menos) intensa a ligação nos dímeros mais curto (longo) é o comprimento de ligação e, conseqüentemente, mais alta (baixa) a frequência vibracional e maior (menor) o módulo da energia de ligação. Na Figura 3.4 observamos os valores de d_{dim} em relação ao preenchimento da camada d , onde constatamos completa concordância com as tendências obtidas anteriormente, onde os maiores comprimentos de ligação ocorrem para os dímeros de Ti, Zr ou Hf combinados com MTs do início ou final de cada série, enquanto os menores valores ocorrem para elementos do meio das séries dos MTs.

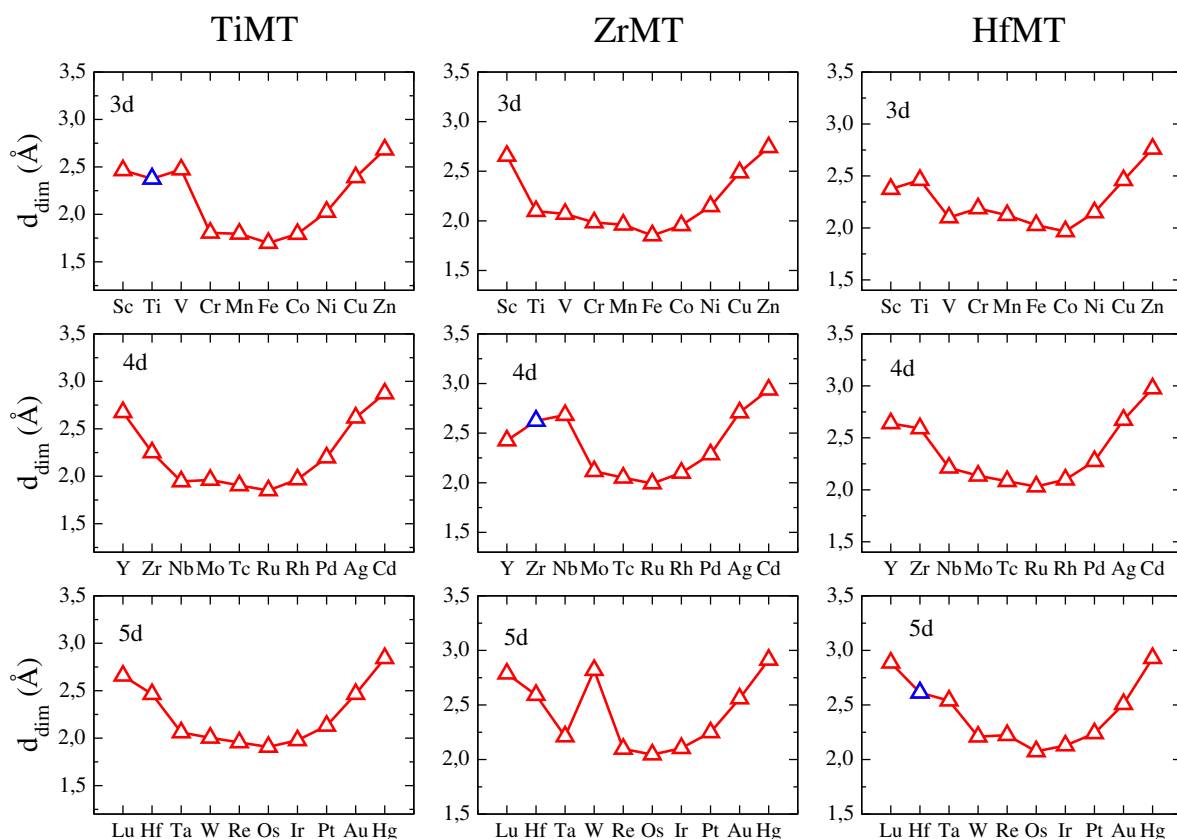


Figura 3.4 - Comprimento de ligação dos homodímeros (Ti_2 , Zr_2 e Hf_2) na cor azul e dos heterodímeros ($TiMT$, $ZrMT$ e $HfMT$) na cor vermelha em função do número atômico. Fonte: próprio autor.

A estabilidade energética está relacionada a intensidade das ligações químicas dos dímeros, assim, vemos que os sistemas mais (menos) estáveis apresentaram o módulo da energia de ligação maior (menor). Relacionando isso com o comprimento das ligações, observamos que a medida que os sistemas se tornam mais (menos) estáveis, menor (maior) são seus comprimentos de ligação, o que implica em ligações mais (menos) intensas que, por sua vez, implica em uma frequência vibracional maior (menor). Novamente, para os MTs centrais, é observado menor comprimento de ligação, o que podemos relacionar diretamente com energia de ligação devido a maior estabilização para esses MTs o que leva a uma contração nos comprimentos de ligação e, com as frequências vibracionais que são maiores nesses MTs. Dessa forma, observamos que os dímeros, resultantes das combinações entre Ti, Zr ou Hf e os MTs, nos fornecem um conjunto de dados que auxiliam no entendimento da interação atômica e consequente formação de ligação química no limite de baixa coordenação. De maneira geral, observamos que as tendências de ν_{freq} , $-E_b$ e d_{dim} em função do número atômico seguem o modelo químico ligante e anti-ligante de ocupação dos estados d , o qual é bem estabelecido no contexto de *bulk* [90]. O formato (aproximadamente) quase parabólico das curvas dessas propriedades determina a magnitude

de interação entre as combinações de átomos. A ocupação dos estados ligantes aumenta do início da série até metade da ocupação dos estados d , o que acentua um caráter mais atrativo ao sistema que leva a uma diminuição no d_{dim} e a um aumento no módulo de E_b (aumento de ν_{freq} também); já a ocupação dos estados anti-ligantes (da metade da série até a completa ocupação dos estados d) possui um caráter mais repulsivo que leva a um aumento do d_{dim} e uma diminuição do módulo de E_b (diminuição de ν_{freq}).

3.2 Propriedade dos *Bulks*

Visando realizar um estudo para sistemas já bem estabelecidos na literatura, além dos dímeros de MTs, analisamos as propriedades para os 30 MTs da Tabela Periódica em suas configurações cristalinas (*bulks*). Tal estudo viabiliza, primeiramente, uma direta comparação com a literatura [30, 91], o que serve para a confirmação de nossa metodologia. Além disso, as estruturas cristalinas dos MTs representam um ambiente químico de alta coordenação (ao contrário dos dímeros), por conseguinte, o estabelecimento de propriedades básicas dos MTs implicarão em conhecimento de base para comparação e entendimento das propriedades dos nanoclusters.

Para o estudo das estruturas cristalinas empregamos cálculos de primeiros princípios baseados na *DFT*, utilizando o funcional de troca e correlação *GGA - PBE* e resolvendo as equações de KS com o método PAW. Os cálculos foram realizados com o pacote computacional VASP, sendo os parâmetros de cálculo e os detalhes computacionais os mesmos descritos no capítulo de Metodologia. A única exceção reside no fato de termos realizado, inicialmente, para cada *bulk*, cálculos com o tensor de *stress* [92], com o dobro do valor da energia de corte, com o intuito de otimizar os parâmetros da célula unitária dos cristais além dos graus de liberdade. Posteriormente, procedeu-se com as otimizações, seguindo os mesmos critérios de convergência e precisão dos demais cálculos da dissertação. As propriedades dos MTs foram obtidas considerando três principais redes cristalinas: cúbica de corpo centrado (*bcc*), cúbica de face centrada (*fcc*) e hexagonal compacta (*hcp*). As estruturas estudadas são as de mais baixa energia e estão de acordo com as encontradas na literatura [76]. Analisamos a energia de coesão ($-E_{coe}$), o comprimento médio de ligação para obter o raio atômico dos MTs e o número de coordenação efetivo da fase *bulk*, os resultados obtidos dos cálculos computacionais são comparados com os resultados encontrados na literatura [76, 91].

A energia de coesão nos informa sobre a estabilidade dos sistemas cristalinos com relação aos átomos constituintes em cada célula unitária. Os valores negativos da E_{coe} indicam que há um favorecimento energético em formar os *bulks*. Na Figura 3.5 apresentamos os resultados para energia de coesão ($-E_{coe}$) dos sistemas cristalinos acompanhados das

respectivas redes cristalinas de mais baixa energia. Os valores da energia são todos negativos, esboçamos as tendências para $-E_{coe}$ em função do número atômico.

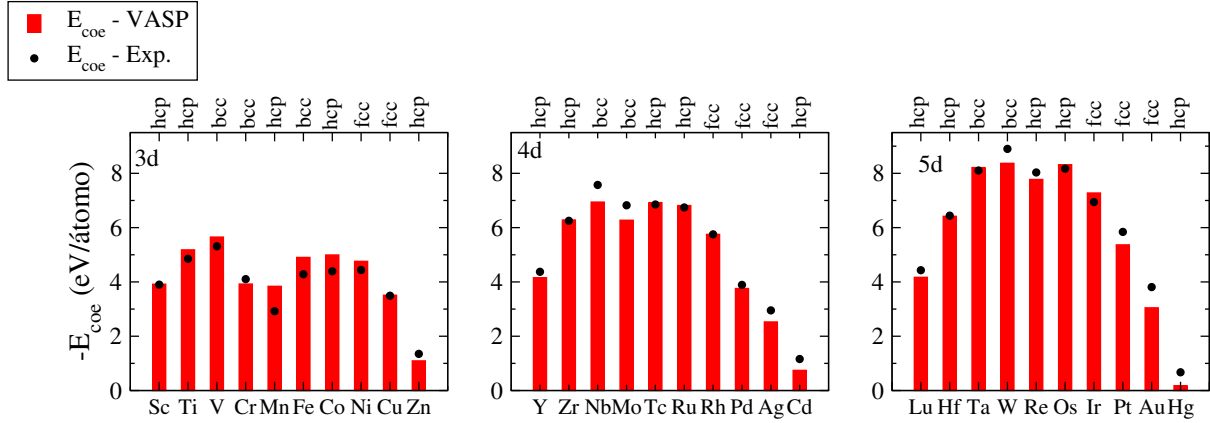


Figura 3.5 - Energia de coesão ($-E_{coe}$) em função do número atômico para os *bulks* de MTs. Fonte: próprio autor.

Os valores encontrados para a energia de coesão estão em bom acordo ao valores encontrados em outros trabalhos realizados via *DFT* [91] e com os valores experimentais [76], como vemos nos gráficos, com apenas alguns casos apresentando variações que não afetam o comportamento geral dos sistemas cristalinos. Nossos resultados possuem uma diferença em termos percentuais médios de $\pm 4\%$ em relação ao valores experimentais, as maiores discrepâncias ocorrem para o Mn e Hg, onde o desvio é cerca de 31% maior para o Mn e 26% menor para o Hg, com relação ao resultado experimental.

Buscando estimar o raio atômico dos MTs estudados, consideramos o ambiente de alta coordenação típico dos sistemas metálicos [76]. Logo, realizamos o estudo do tamanho dos átomos para cada sistema através da obtenção do raio atômico R_{MT} , neste caso utilizamos do modelo de esferas rígidas para isso empregamos os conceitos de número de coordenação efetivo (ECN) e o comprimento médio de ligação (d_{av}) [86,87]. Para o cálculo de R_{MT} utilizamos a expressão: $R_{MT} = d_{av}/2$. Os resultados obtidos para o R_{MT} são apresentados da Figura 3.6.

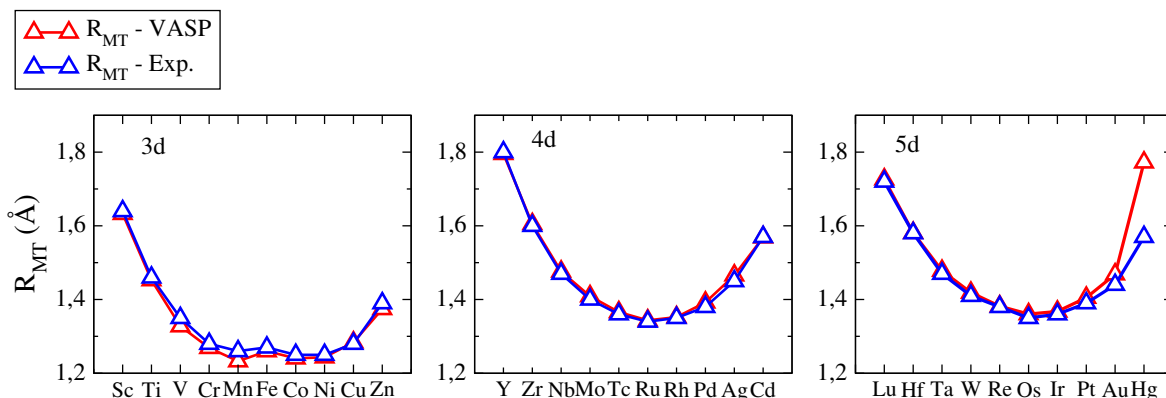


Figura 3.6 - Raio atômico em função do número atômico para os *bulks*. Fonte: próprio autor.

Observamos da Figura 3.6 uma excelente concordância entre os resultados de R_{MT} para os *bulks* em comparação com os valores experimentais [76]. Maiores desvios ocorrem para Mn e Hg, onde Mn é 2% menor e o Hg é 12% maior em relação aos resultados experimentais. Logo, a excelente concordância entre os valores teóricos e experimentais para as propriedades estruturais e energética dos *bulks* traz confiabilidade na metodologia empregada. Além disso, as propriedades cristalinas terão muita importância em termos de comparação e entendimento do comportamento de formação e estabilização dos nanoclusters estudados na seção seguinte.

A tendência, aproximadamente, parabólica observada na energia de coesão e no raio atômico em relação ao preenchimento da camada eletrônica d para as três séries nos remete novamente a discussão sobre a ocupação dos estados ligantes e antiligantes, esta explicação que provém da química e que já discutimos parcialmente quando tratamos dos dímeros. Para os *bulks* este comportamento é explicado pela ocupação dos estados d e possíveis hibridizações $s - d$ [90]. Cada uma das três séries dos MTs é dividida em duas regiões, em baixas energias temos os estados ligantes e em altas energias temos os estados antiligantes. Quando a ocupação dos estados ligantes aumenta, ocorre uma diminuição do d_{av} , conseqüentemente, do R_{MT} e um aumento no módulo de E_{coe} . Quando completada a ocupação dos estados ligantes, o d_{av} mínimo e a máxima E_{coe} são alcançados. Para a ocupação dos estados antiligantes, o d_{av} aumenta e o módulo da E_{coe} diminui até o seu valor máximo ser alcançado. As fugas de um comportamento parabólico nas curvas, principalmente na série $3d$, se devem às distorções nos sistemas devido aos efeitos magnéticos (curva de Pauling-Slater) [90].

Outras propriedades estruturais e eletrônicas também foram estudadas, como: número de coordenação efetivo, momento magnético total e eletronegatividade. Posterior-

mente, a análise de propriedades como a energia de coesão, raio atômico e eletronegatividade viabilizarão o entendimento pela busca na preferência de formação dos nanoclusters de 13 átomos. Em particular, com a eletronegatividade, podemos buscar a explicação com relação as interações Coulombianas entre os átomos da casca e o átomo do caroço. Os resultados destas propriedades são apresentados na Tabela 3.1:

Tabela 3.1 - Valores de ECN , m_{tot} (μ_B) obtidos com os cálculos computacionais e a eletronegatividade de Pauling, χ , obtida de [3].

3d	ECN	m_{tot} (μ_B)	χ	4d	ECN	m_{tot} (μ_B)	χ	5d	ECN	m_{tot} (μ_B)	χ
Sc	11,9	0,5	1,3	Y	11,8	0,0	1,2	Lu	11,9	0,0	1,2
Ti	11,9	0,0	1,5	Zr	11,9	0,0	1,4	Hf	11,9	0,0	1,3
V	11,6	0,0	1,6	Nb	11,6	0,0	1,6	Ta	11,6	0,0	1,5
Cr	11,6	0,0	1,6	Mo	11,6	0,0	1,8	W	11,6	0,0	1,7
Mn	11,9	0,0	1,6	Tc	11,9	0,0	1,9	Re	11,9	0,0	1,9
Fe	11,6	2,1	1,8	Ru	11,9	0,0	2,2	Os	11,9	0,0	2,2
Co	11,9	3,1	1,8	Rh	12,0	0,0	2,2	Ir	12,0	0,0	2,2
Ni	12,0	0,6	1,8	Pd	12,0	0,3	2,2	Pt	12,0	0,0	2,2
Cu	12,0	0,0	1,9	Ag	12,0	0,0	1,9	Au	12,0	0,0	2,4
Zn	11,0	0,0	1,6	Cd	10,8	0,0	1,7	Hg	11,9	0,0	1,9

3.3 Propriedade dos Nanoclusters Bimetálicos de 13 átomos

Configurações atômicas

As estruturas mais estáveis que resultaram da otimização via DFT são apresentadas nas Figuras 3.7 ($Ti_{12}MT^{in}$), 3.8 ($Ti_{12}MT^{out}$), 3.9 ($Zr_{12}MT^{in}$), 3.10 ($Zr_{12}MT^{out}$), 3.11 ($Hf_{12}MT^{in}$) e 3.12 ($Hf_{12}MT^{out}$).

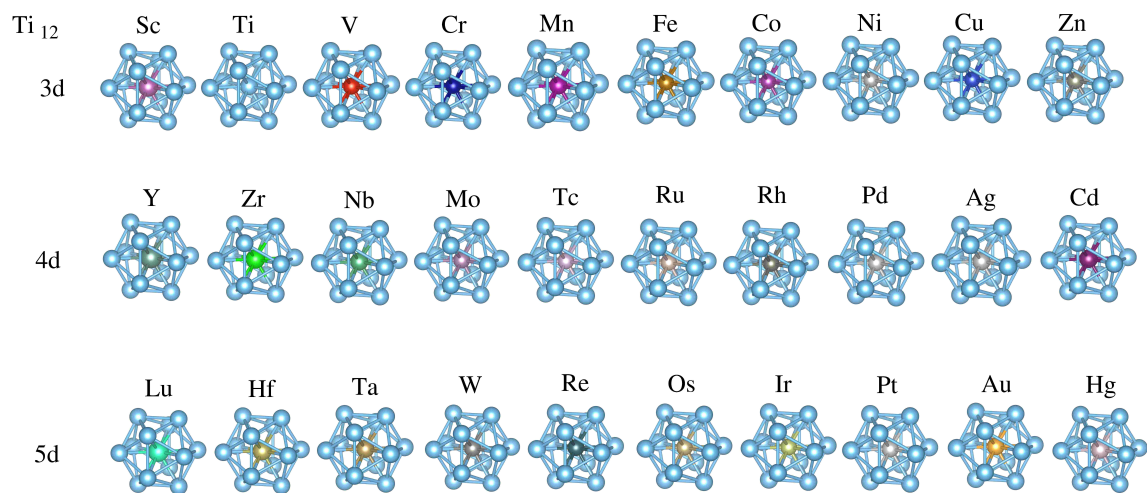


Figura 3.7 - Configurações $Ti_{12}MT^{in}$ com os 30 metais de transição das séries 3d, 4d e 5d. As disposições dos NCs estão de acordo com o número atômico dos MTs segundo a Tabela Periódica. Fonte: próprio autor.

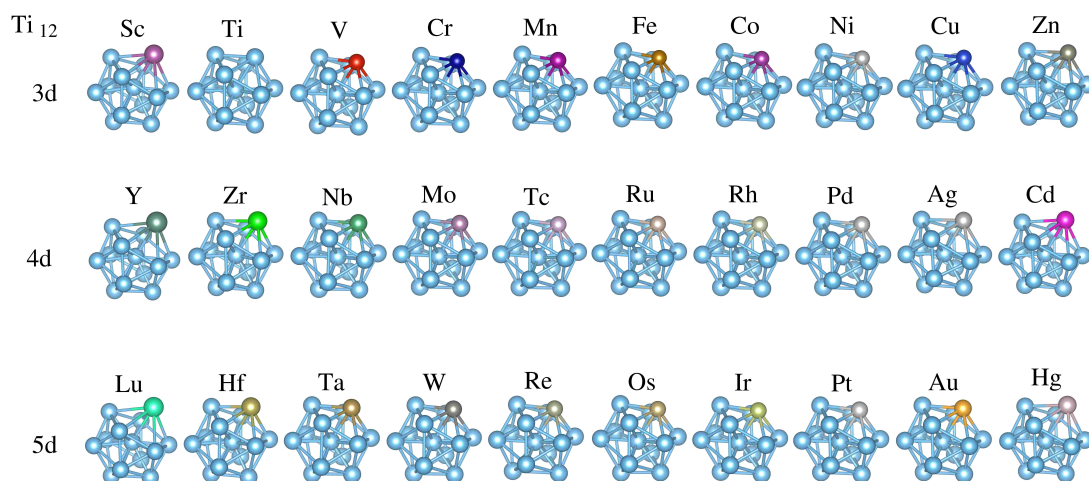


Figura 3.8 - Configurações $Ti_{12}MT^{out}$ com os 30 metais de transição das séries 3d, 4d e 5d. As disposições dos NCs estão de acordo com o número atômico dos MTs segundo a Tabela Periódica. Fonte: próprio autor.

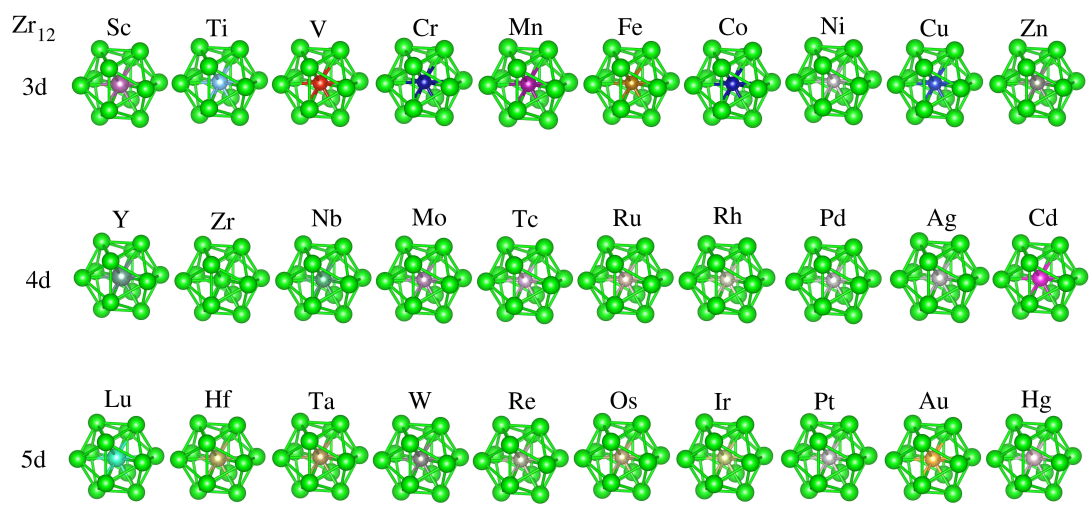


Figura 3.9 - Configurações $Zr_{12}MT^{in}$ com os 30 metais de transição das séries 3d, 4d e 5d. As disposições dos NCs estão de acordo com o número atômico dos MTs segundo a Tabela Periódica. Fonte: próprio autor.

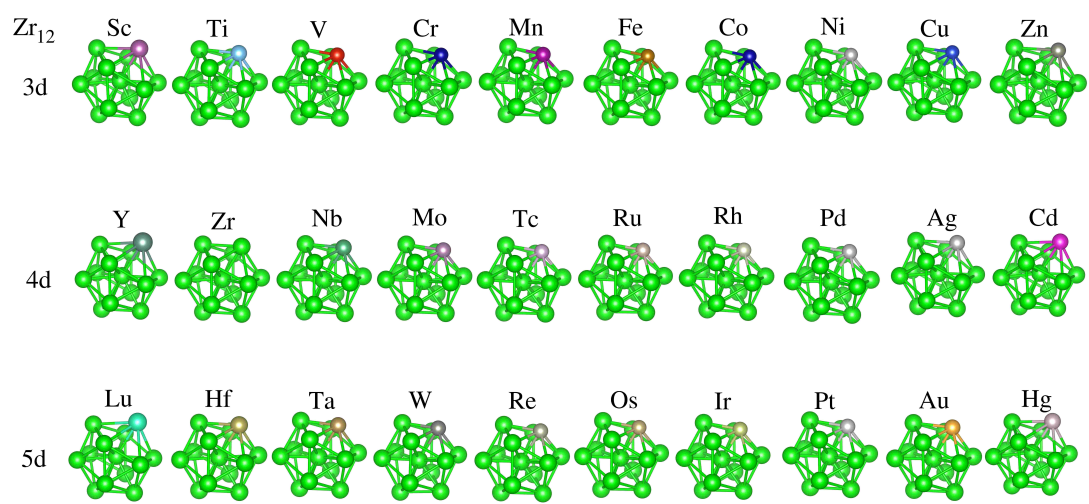


Figura 3.10 - Configurações $Zr_{12}MT^{out}$ com os 30 metais de transição das séries 3d, 4d e 5d. As disposições dos NCs estão de acordo com o número atômico dos MTs segundo a Tabela Periódica. Fonte: próprio autor.

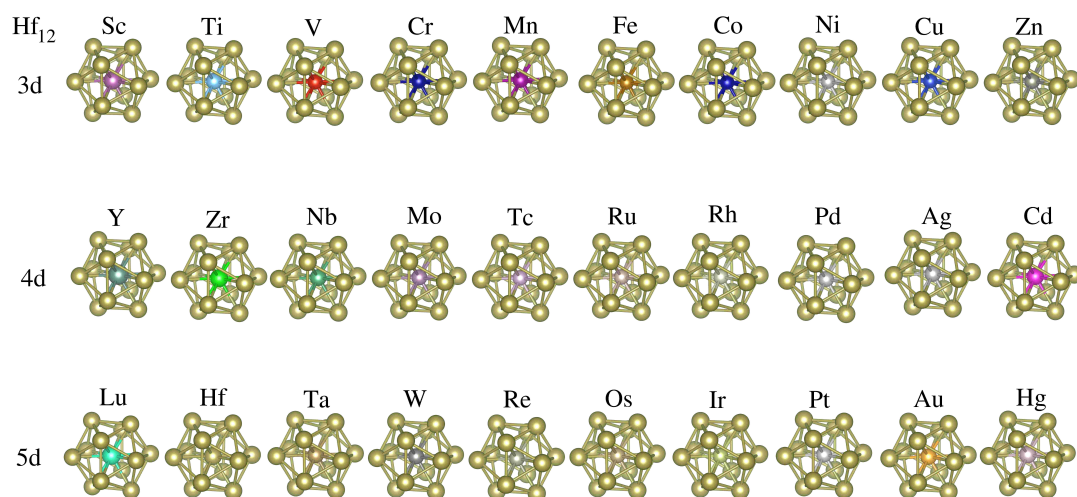


Figura 3.11 - Configurações $\text{Hf}_{12}\text{MT}^{\text{in}}$ com os 30 metais de transição das séries 3d, 4d e 5d. As disposições dos NCs estão de acordo com o número atômico dos MTs segundo a Tabela Periódica. Fonte: próprio autor.

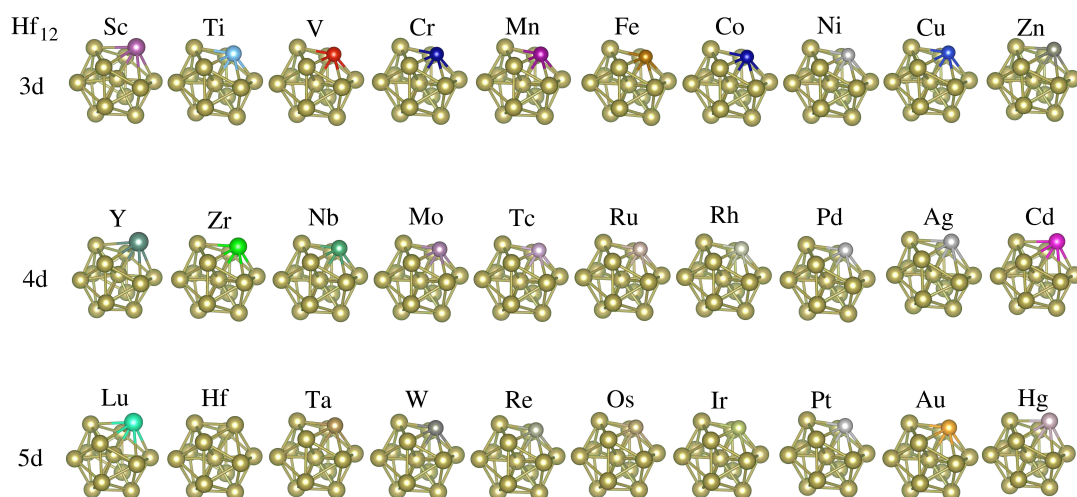


Figura 3.12 - Configurações $\text{Hf}_{12}\text{MT}^{\text{out}}$ com os 30 metais de transição das séries 3d, 4d e 5d. As disposições dos NCs estão de acordo com o número atômico dos MTs segundo a Tabela Periódica. Fonte: próprio autor.

Todas as configurações apresentadas representam as configurações mais estáveis geradas em nossos cálculos. A partir dessas configurações podemos realizar as análises energéticas, estruturais e magnéticas dos sistemas. Como, por exemplo, análises da energia relativa total, energia de ligação, número de coordenação efetivo, momento magnético total, frequências vibracionais e várias outras propriedades.

Frequência vibracional

Uma vez geradas as estruturas e otimizadas, podemos realizar os cálculos das frequências vibracionais (ν_{freq}) com o objetivo de verificar se os sistemas de fato são mínimos locais e obter uma primeira informação sobre as estruturas dos NCs bimetalícos de 13 átomos. Encontramos todas as $3N - 6$ ($N = 13$) ν_{freq} para todos os sistemas de mais baixa energia estudados e todas apresentam valores positivos (reais), logo os nanoclusters estudados são de fato mínimos locais como podemos observar na Figura 3.13.

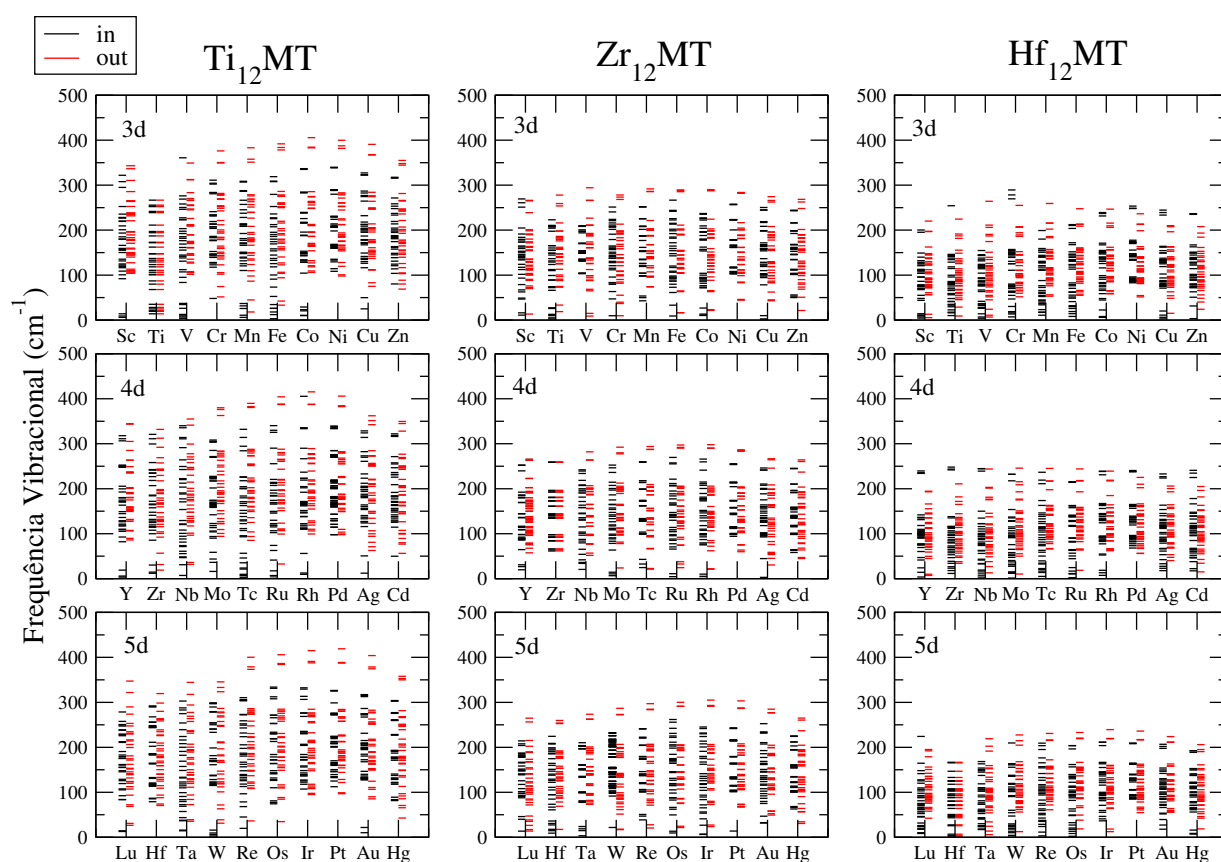


Figura 3.13 - Frequências vibracionais ν_{freq} para todos os nanoclusters analisados em função do número atômico. Fonte: próprio autor.

O cálculo das frequências (ou modos) vibracionais dos nanoclusters, conforme evidenciado na Figura 3.13, também serve como “impressão digital” da assinatura estrutural desses sistemas e suas geometrias, até mesmo podendo apontar características de alta simetria ou distorções. Sendo uma informação bastante importante do ponto de vista experimental, já que a mesma fornece uma forma direta de verificação e comparação entre as

possíveis geometrias obtidas via experimento, com seus modos vibracionais característicos resultantes de medidas de espectroscopia vibracional, e as estruturas geométricas simuladas computacionalmente e seus espectros simulados, como os mostrados na Figura 3.13. Analisando as ν_{freq} para as três séries dos sistemas estudados, observamos que as linhas do espectro vibracional são mais espaçadas para a maioria das configurações *out*, o que pode indicar que estes sistemas são mais distorcidos que seus correspondentes *in*, que apresentam maior simetria na sua formação. Além disso, podemos observar que as distorções são mais acentuadas para os sistemas $Ti_{12}MT$, seja ele *in* ou *out*, do que para os sistemas baseados em Zr e Hf. Contudo, a diferença nos valores de ν_{freq} entre $Zr_{12}MT$ e $Hf_{12}MT$ são muito pequenas para as séries 3d e 4d, apenas na série 5d a diferença é mais acentuada.

Com esta análise podemos estabelecer uma relação geral entre as $\nu_{freq}^{cluster}$ para os três sistemas, sendo ela:

$$\nu_{freq}^{Ti_{12}MT} > \nu_{freq}^{Zr_{12}MT} > \nu_{freq}^{Hf_{12}MT}. \quad (3.1)$$

As frequências vibracionais observadas para os sistemas Ti_{13} , Zr_{13} e Hf_{13} apresentadas em [30] também seguem uma relação semelhante a da inequação (3.1) com relação às frequências máximas, ou seja, $\nu_{freq}^{Ti} > \nu_{freq}^{Zr} > \nu_{freq}^{Hf}$. Observamos, a partir dos nossos resultados, que este comportamento não é afetado quando um dos 13 átomos de Ti, Zr ou Hf é trocado por algum outro MT, o que pode estar relacionado à alta simetria da estrutura ICO e devido a maior parte da estrutura dos sistemas puros ser mantida.

Energia de ligação

Na Figura 3.14 apresentamos a energia de ligação como função do número atômico dos sistemas estudados. A energia de ligação, E_b , nos dá uma indicação da estabilidade dos nanoclusters em relação a seus constituintes atômicos, de maneira que valores negativos implicam em sistemas que se unem (se ligam) para a formação do aglomerado, enquanto valores positivos indicam a não coesão das unidades básicas. O crescimento do módulo da energia de ligação indica que os sistemas são mais estáveis e que sua formação é mais provável. Devido a estabilidade estrutural para os sistemas ICO Ti_{13} , Zr_{13} e Hf_{13} apresentadas nos trabalhos [29–31], confirmamos o fato esperado de que esta estabilidade se manteve para os sistemas combinados com os MTs, isso porque, conforme mencionado antes, mais de 92% dos átomos que compõem a estrutura são mantidos.

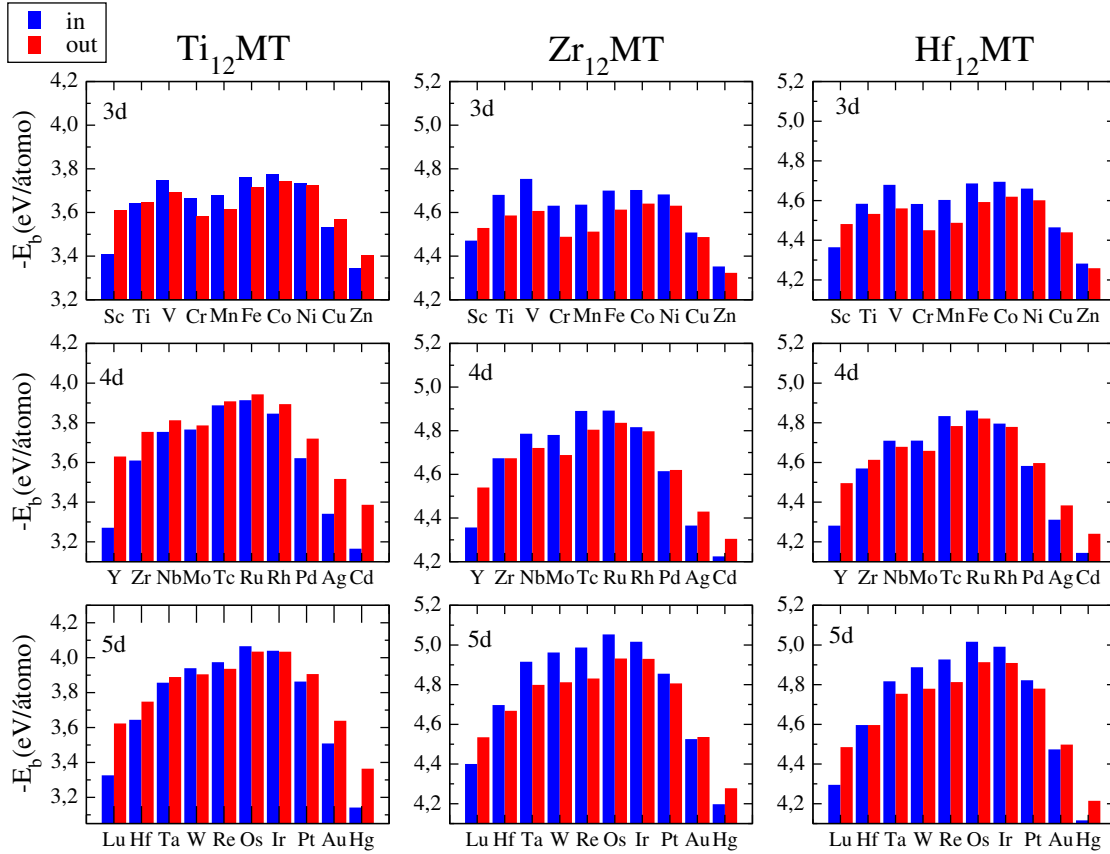


Figura 3.14 - Energia de ligação ($-E_b$) para todas as configurações, *in* e *out*, de NCs calculadas em função do número atômico. Fonte: próprio autor.

É importante ressaltar o comportamento, aproximadamente, parabólico (com concavidade voltada para baixo) do módulo da energia de ligação em relação ao preenchimento da camada eletrônica d , ou seja, o preenchimento de estados ligantes do início das séries até o centro atenua o módulo da energia de ligação, levando os sistemas a serem mais estáveis. O preenchimento dos estados antiligantes do centro até o fim das séries reduz o módulo da energia de ligação, mostrando que estes sistemas são relativamente menos estáveis. Observamos também que este comportamento, aproximadamente, parabólico é mantido para as configurações *in* e *out*, evidenciando que a estabilidade dos NCs está intimamente ligada ao preenchimento da camada eletrônica d e não à posição em que o MT é colocado no cluster.

Decomposição energética

Buscando entender os efeitos energéticos resultante da interação e distorção da combinação do MT com os 12 átomos de Ti, Zr ou Hf, realizamos a decomposição da energia de ligação. Dividimos a E_b em três partes, energia de ligação do sistema X_{12} ,

E_b^u , a energia de interação E_{int} entre o MT e X_{12} e a energia de distorção ΔE_{dist} entre as configurações X_{12} congelado e X_{12} relaxado (com otimização), mais detalhes sobre as equações empregadas são fornecidas no capítulo de Metodologia. As energias de interação e distorção nos ajudam a entender as mudanças energéticas devido à interação e às distorções estruturais resultantes nos clusters devido a combinação dos dois MTs. Na decomposição energética, a energia de interação é um termo aditivo na equação (2.117) e indica o quanto pode ser ganho (perdido) na formação do nanocluster, e a energia de distorção é um termo não aditivo na equação (2.117) indicando o quanto se perde energeticamente em distorções no sistema. Neste sentido, apresentamos os resultados para a decomposição energética nas Figuras 3.15 e 3.16. Para ambas as configurações (*in* e *out*) multiplicamos os valores da energia de distorção por 10, para melhorar a visualização gráfica dos resultados.

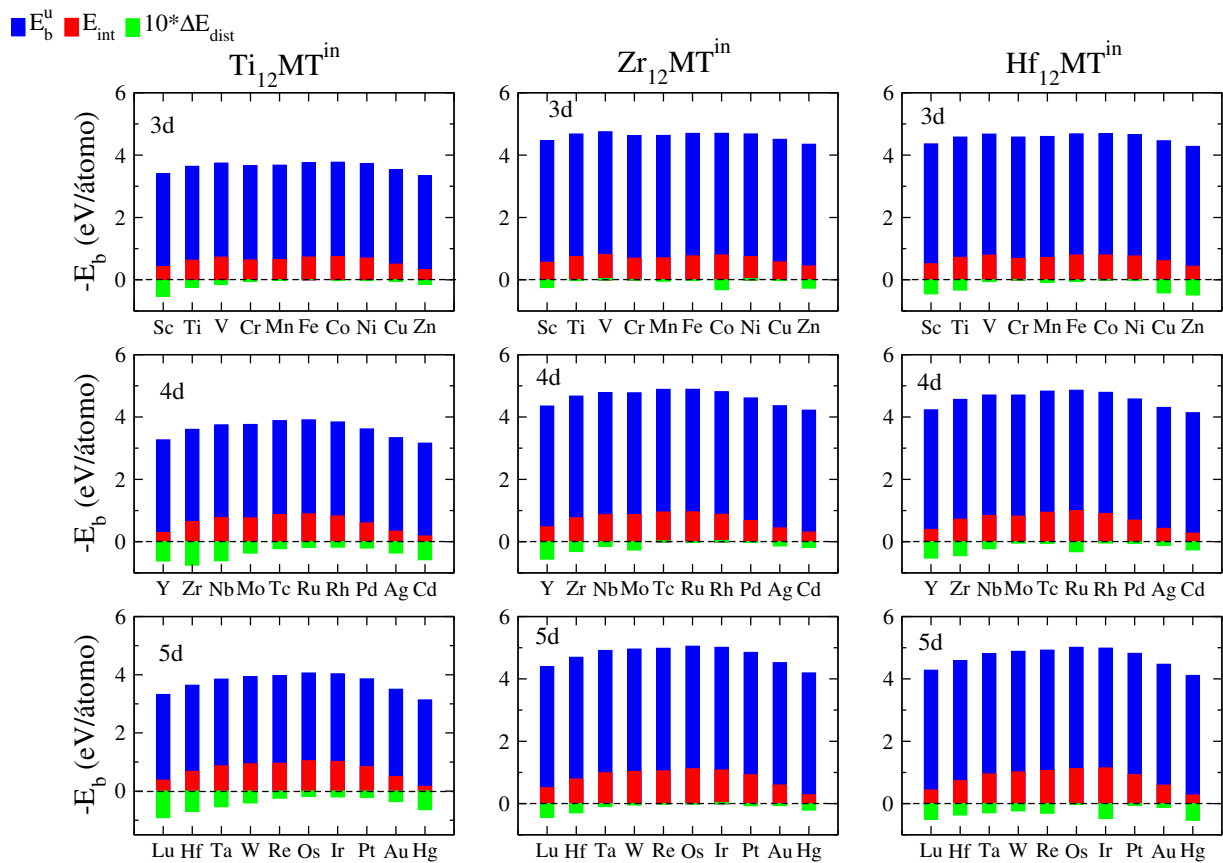


Figura 3.15 - Decomposição energética da energia de ligação para os sistemas *in* onde as cores azul, vermelho e verde representam a energia de ligação, energia de interação e a energia de distorção ($\times 10$), respectivamente, em função do número atômico. Fonte: Próprio autor.

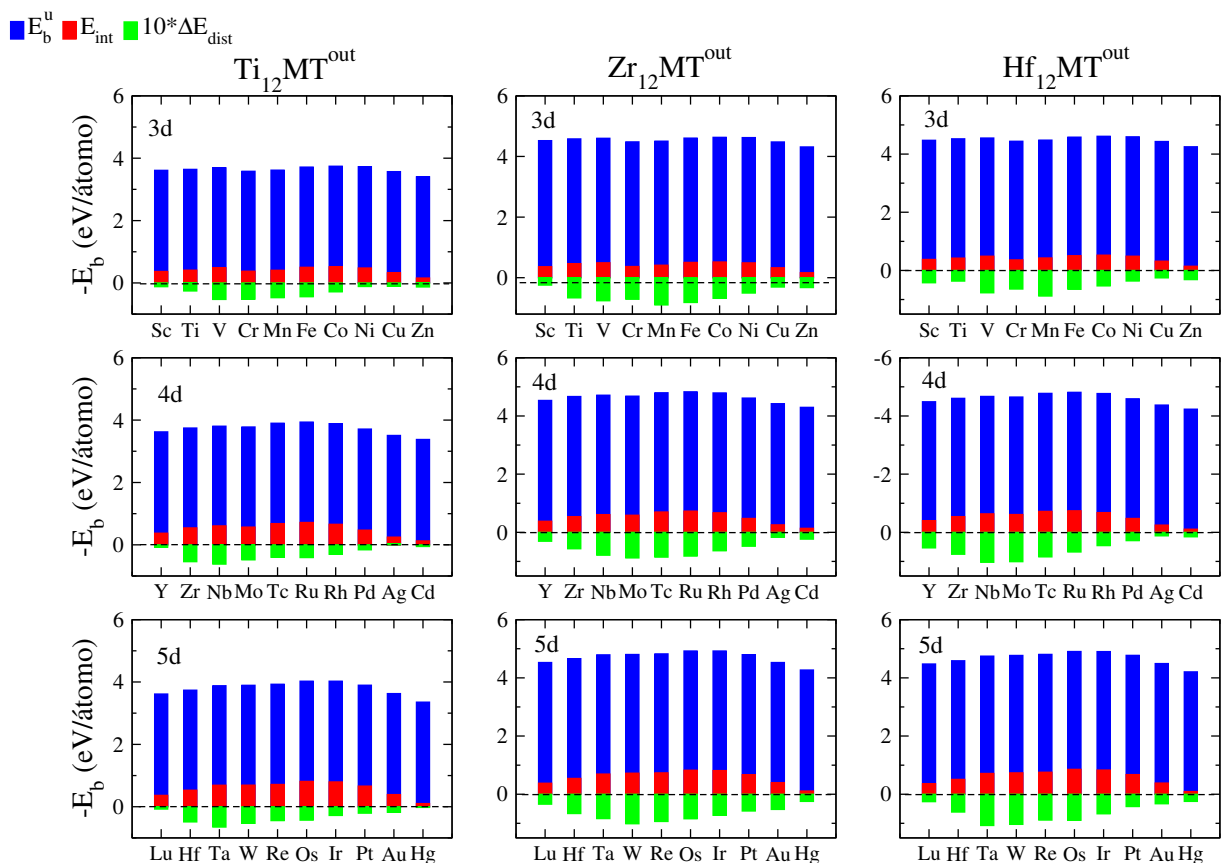


Figura 3.16 - Decomposição energética da energia de ligação para os sistemas *out* onde as cores azul, vermelho e verde representam a energia de ligação, energia de interação e a energia de distorção ($\times 10$), respectivamente, em função do número atômico. Fonte: Próprio autor.

Observamos que para os MTs nas configurações *in*, no começo e no final das séries, a energia de interação é menor, comprovando a menor estabilidade desses elementos, ou seja, o ganho energético é menor na formação desses sistemas. Para os mesmos MTs a energia de distorção é maior, ou seja, maior perda energética para a formação levando a sistemas menos compactos que os demais MTs ao longo das séries. Quanto aos MT centrais, o comportamento, aproximadamente, parabólico da energia de ligação também é observado na energia de interação, evidenciando a estabilidade geral dos sistemas e um ganho energético que favorece a formação dos sistemas. Já a energia de distorção é pouco aparente ou quase inexistente, evidenciando menor perda energética e resultando em estruturas mais compactas e simétricas, assim como sugerido pelas frequências vibracionais.

De modo geral, podemos concluir que a medida que a energia de ligação aumenta (diminui) e os clusters se tornam mais (menos) estáveis a energia de interação também aumenta (diminui). Já, a energia de distorção diminui (aumenta) a medida que a estabili-

dade energética aumenta (diminui). Neste sentido, posicionar o MT dentro do ICO causa poucas distorções nos clusters, indicando que estes sistemas podem ser mais compactos e simétricos. Por outro lado, para as configurações *out* não conseguimos observar uma conclusão tão direta como para os sistemas *in*. Observamos, das configurações *out*, que a energia de distorção tende a aumentar no início das séries até o centro, onde tendem a diminuir até o fim da série, indicando maior (menor) perda energética à medida que os sistemas se tornam mais (menos) estáveis ao longo das séries, levando os sistemas a serem mais distorcidos. Com isso, a simetria é parcialmente quebrada para favorecer a estabilização. Neste sentido, a medida que os sistemas *out* são formados, o ganho energético é menor, o que explica os baixos valores de energia de interação quando comparados com a configuração *in*. Deste modo, posicionar o MT na parte externa do ICO causa menores interações com os átomos vizinhos e, devido a um maior espaço livre (região externa ou região de vácuo), os MTs tendem a distorcer mais a estrutura.

De modo geral, é esperado que as configurações *in* sejam mais compactas devido ao menor espaço livre que o MT possui para ajustes estruturais, por outro lado, as configurações *out* são mais distorcidas devido a maior liberdade dada ao MT no lado externo da estrutura ICO, levando as configurações a serem menos compactas. Quanto a energia de interação, um padrão, aproximadamente, parabólico é observado para as duas configurações, o que indica a forte dependência com a ocupação dos estados d , evidenciando um maior ganho energético na formação dos nanoclusters, tendo em vista que é maior para os sistemas mais estáveis.

Número de coordenação efetivo e comprimento médio de ligação

Para analisar o comportamento estrutural dos NCs empregamos os conceitos de número de coordenação efetivo (ECN) e comprimento médio de ligação, d_{av} , evidenciando que para uma estrutura ICO ideal, temos: $ECN = 6,46$ [30]. Neste sentido, encontramos os valores para o ECN de acordo com a Figura 3.17 para os sistemas estudados em relação ao número atômico e levando em conta as configurações *in* e *out*.

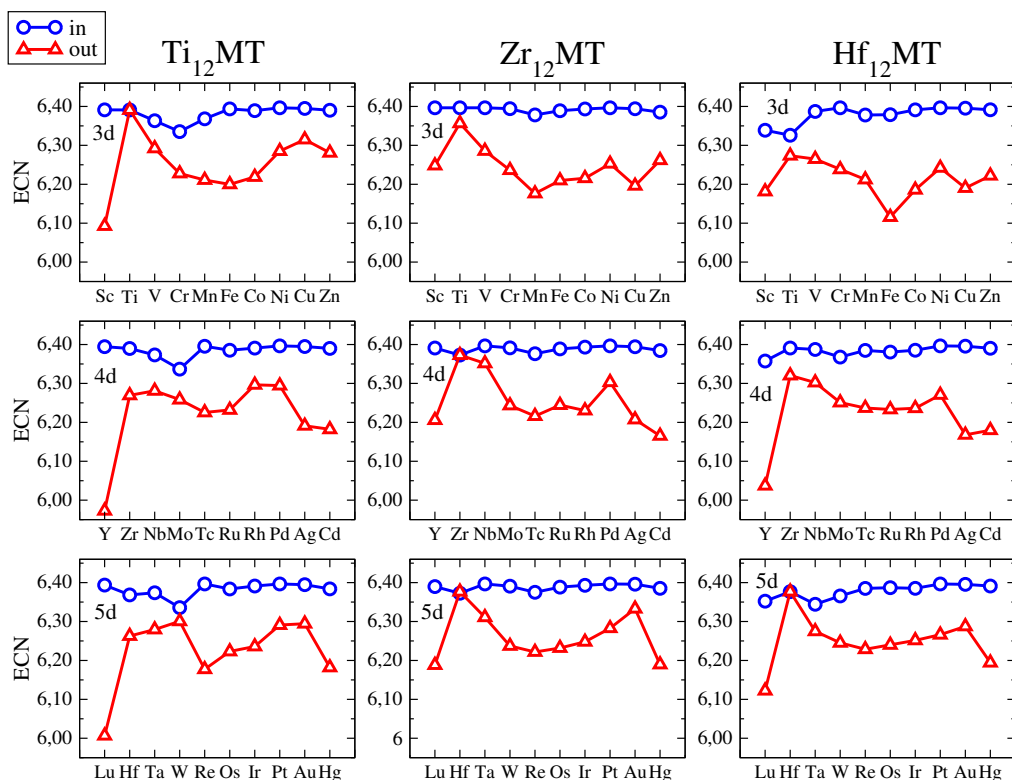


Figura 3.17 - ECN dos clusters ICO para as configurações *in* e *out* em função do número atômico. Fonte: próprio autor.

Podemos observar para os três sistemas, um comportamento, aproximadamente, linear e muito próximo do valor ideal para a maioria das configurações *in*, o que está relacionado a observarmos apenas pequenas distorções nesses sistemas e à manutenção da alta simetria do ICO, ou seja, quanto mais próximo do ICO ideal menos distorcido é o cluster. Porém, para as configurações *out* são observados valores relativos de *ECN* abaixo do valor do ICO ideal, o que resulta em estruturas mais distorcidas, ou seja, o MT na superfície do ICO possui um espaço livre maior para um rearranjo estrutural, forçando uma segregação maior nesses sistemas.

Conseqüentemente, a substituição de um átomo de Ti, Zr ou Hf por átomos de MT na configuração *in*, resulta em estruturas mais simétricas, devido ao fato de haver uma camada completa de átomos, igualmente espaçados, no entorno do átomo interno, forçando o sistema a permanecer na configuração ICO, independente do MT considerado. No entanto, para as configurações *out*, o átomo de MT possui mais liberdade para adaptações estruturais na posição externa, por conta dos diferentes tamanhos de raios atômicos dos MTs, gerando como consequência mais distorções, que diminuem a simetria do sistema em relação à configuração ICO ideal.

Os resultados do comprimento médio de ligação são apresentados na Figura 3.18 e nos ajudam a entender o comportamento estrutural dos sistemas estudados em função do número atômico.

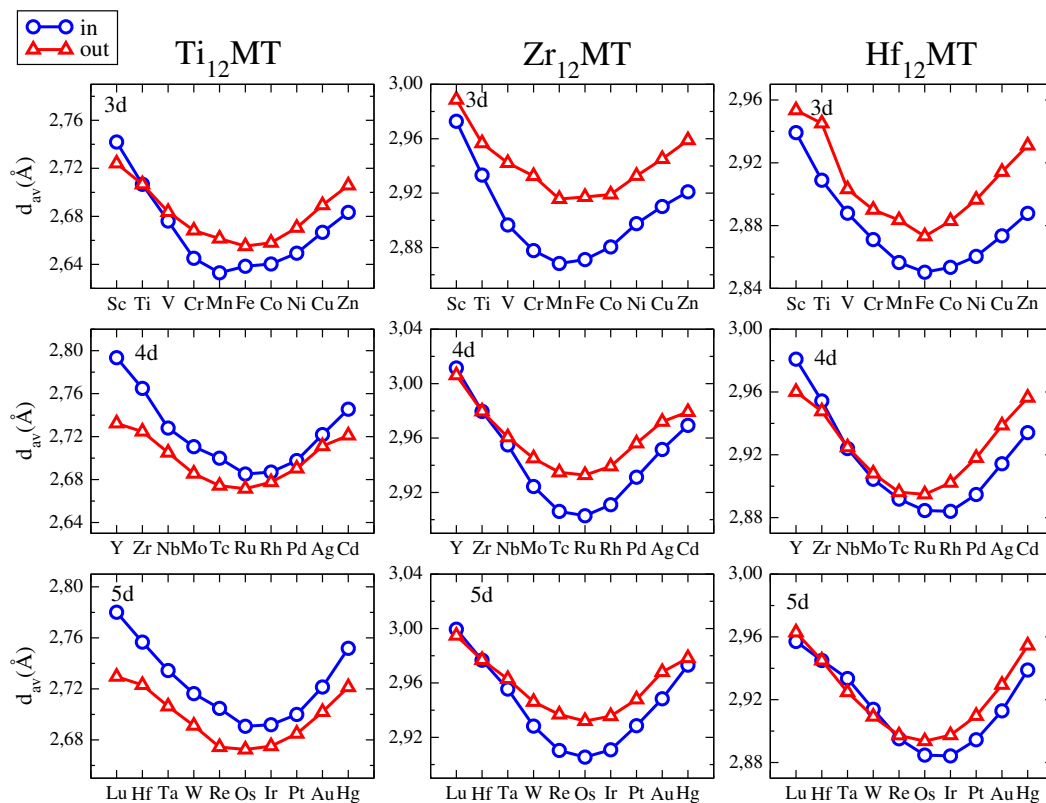


Figura 3.18 - Comprimento médio de ligação para as configurações *in* e *out* em função do número atômico. Fonte: próprio autor.

Podemos observar que para os clusters menos distorcidos (*ECN* próximo do ICO ideal, configurações *in*) o d_{av} é mais contraído em comparação com a configuração *out*, exceto para as séries 4d e 5d dos sistemas $Ti_{12}MT^{out}$, onde o comprimento médio de ligação é menor para a configuração *in*. Tal fato ocorre devido ao raio atômico dos átomos destas séries serem relativamente maiores que os da série 3d, assim, gerando comprimentos de ligações maiores.

Além disso, o comportamento aproximadamente parabólico observado na energia de ligação também é refletido no comprimento médio de ligação, mostrando que a ocupação de estados *d* ligante diminui o comprimento médio de ligação até o centro da série, devido ao caráter atrativo desses estados, levando à configurações mais compactas. A partir do centro da série até o final, onde os estados antiligantes começam a ser ocupados, há um

aumento no comprimento médio de ligação devido ao caráter repulsivo desses estados, mostrando o contrário, que as configurações possuem comprimento médio de ligação maior e são menos compactas.

Novamente o comportamento aproximado é mantido, assim como para a energia de ligação, evidenciando outra vez que o comprimento médio de ligação é regido em sua maioria pela ocupação da camada eletrônica d . Podemos observar casos em que as configurações *in* são mais compactas que as configurações *out* o que pode está relacionado a maior liberdade que o MT possui na superfície do ICO, assim, as configurações *out* podem possuir as ligações muito mais alongadas.

Momento magnético total

O momento magnético total (m_{tot}) encontrado para as configurações segue a tendência de comportamento, começando em $7 \mu_B$ no início das séries, para todos os três sistemas, e finaliza com $2 \mu_B$ no fim de cada série, como mostrado na Figura 3.19 em função do número atômico para todos os sistemas estudados.

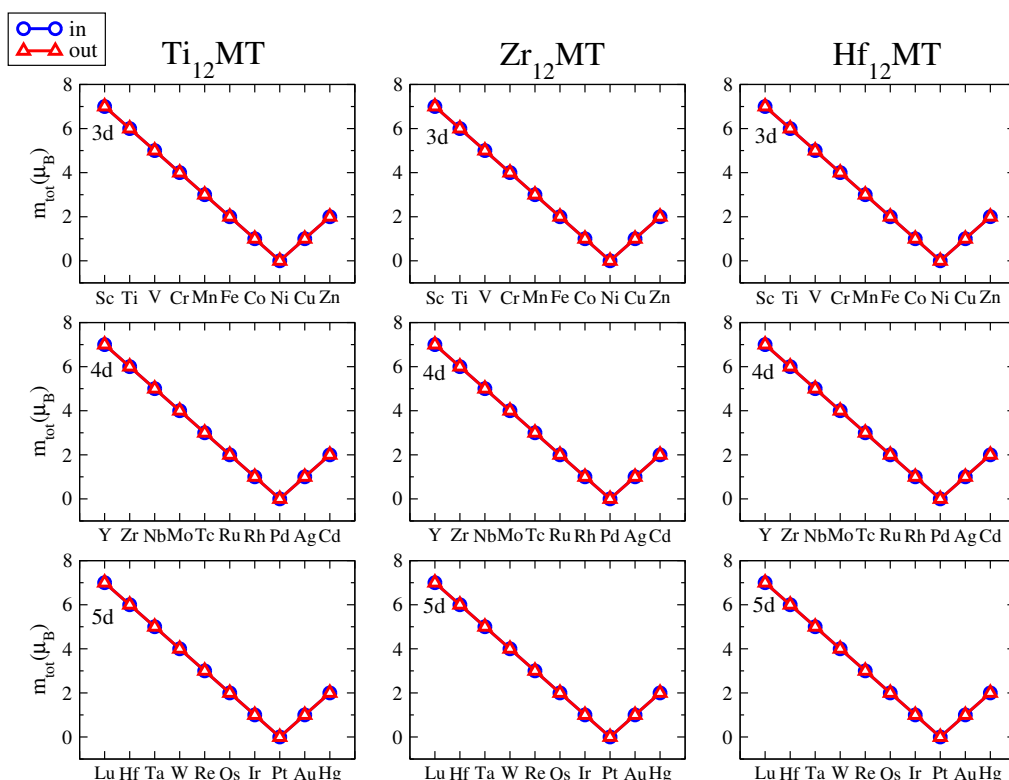


Figura 3.19 - Momento magnético total para todas as configurações *in* e *out* em função do número atômico.

Fonte: próprio autor

O momento magnético total encontrado em trabalhos anteriores para os NC Ti_{13} , Zr_{13} e Hf_{13} é $6 \mu_B$ [30, 93], portanto, nossos resultados estão de acordo para os sistemas monometálicos de 13 átomos. O comportamento magnético dos sistemas bimetalícos se mostra independente da configuração, ou seja, tanto para configurações *in* quanto para configurações *out* o momento magnético total tem a mesma tendência de comportamento em relação aos valores encontrados. Esse resultado remete ao fato do momento magnético total desses sistemas ser completamente dominado pelo conjunto de elétrons de valência do aglomerado como um todo, resultando em valores que correspondem aos elétrons desemparelhados para cada caso específico, sendo regido pela regra de Hund [56]. Tal comportamento é bastante interessante do ponto de vista de se poder controlar o valor do momento magnético de unidade em unidade, a partir da mudança do MT em questão na composição dos sistemas. Esse comportamento do momento magnético dos nanoclusters possui um caráter bastante similar ao encontrado para superátomos [56, 57].

Centro de gravidade dos estados d ocupados

Uma das principais aplicações dos nanoclusters de MT é como catalisador em reações químicas, isso se deve ao fato desses sistemas apresentarem alta reatividade em processos de adsorção molecular devido à grande quantidade de átomos em sua constituição ser exposta à superfície. Quando comparados com um MT em fase cristalina, os nanoclusters apresentam percentuais maiores de átomos na sua superfície, por exemplo, em nanoclusters de 13 átomos em estrutura ICO mais de 92% dos átomos estão na sua superfície, indicando que estes sistemas com mais sítios reativos disponíveis podem apresentar maior reatividade. Neste sentido, é de suma importância analisar a reatividade desses sistemas, a qual pode ser realizada com a utilização do modelo da banda d desenvolvido por Hammer e Norskov [34], que foi extremamente importante para avaliar a reatividade de superfícies metálicas.

Com as devidas alterações esse modelo pode ser aplicado para os nanoclusters através do cálculo do centro de gravidade dos estados d ocupados. Deste modo, para os nanoclusters de 13 átomos deste trabalho, calculamos o centro de gravidade dos estados d ocupados (ε_d) de acordo com o modelo de Hammer e Norskov, onde consideramos o nível de Fermi estando em 0 eV . Então, calculamos a média das contribuições dos spins *up* e *down* e obtemos de forma quantitativa uma estimativa da reatividade dos nanoclusters, verificando o quanto os valores de ε_d dos nanoclusters se aproximam do nível de Fermi. Os valores para ε_d são apresentados na Figura 3.20, para as duas configurações *in* e *out*.

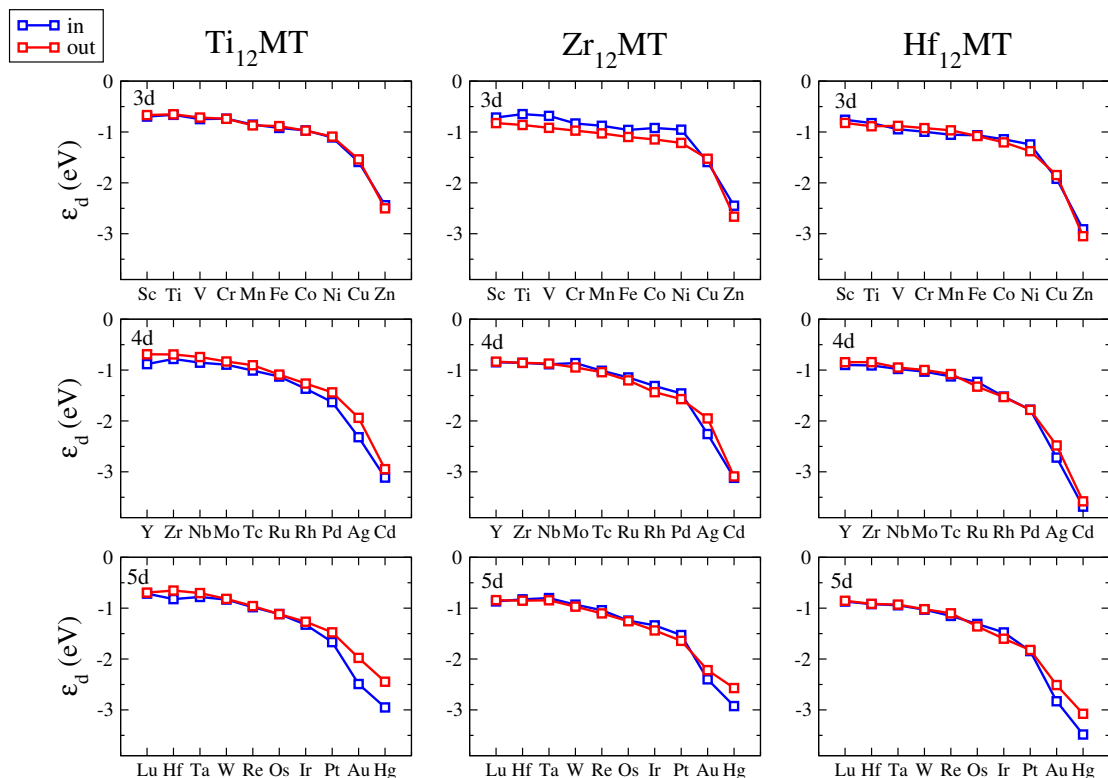


Figura 3.20 - Centro de gravidade dos estados d ocupados ε_d para as configurações *in* e *out* apresentadas em função do número atômico. Fonte: próprio autor.

No modelo da banda d , a reatividade dos sistemas está relacionada com quão próximo o ε_d está do nível Fermi, pois a banda d é deslocada para próximo do nível de Fermi e os estados desocupados ficam acima e, os estados ocupados permanecem abaixo do nível de Fermi, permitindo que estes estados possam ser acessados em uma possível adsorção molecular [34]. Neste sentido, podemos concluir que quanto mais próximo de 0 eV estiver o ε_d mais reativo é o sistema. Quando analisamos os resultados para os nanoclusters bimetálicos de 13 átomos é possível observar que grande parte dos sistemas são altamente reativos devido à proximidade do nível de Fermi, especialmente para os MTs com baixa ocupação dos estados d .

Observamos também que as configurações *in* e *out* pouco se diferem em relação a essa propriedade, evidenciando que a tendência para o centro de gravidade das duas configurações é muito próxima, o que resulta em ε_d praticamente iguais. Em alguns casos, ε_d é muito distante do nível de Fermi, como no caso dos MTs do centro até o fim da série, o que está relacionado com deslocamento da banda d mais distante do nível de Fermi, o que resulta em uma menor reatividade. Por outro lado, os MTs do inícios das séries possuem os valores de ε_d muito próximos do nível de Fermi, conferindo a esses sistemas

maior reatividade.

Preferência de formação *in* ou *out*

Para fins de comparação, em termos da estabilidade dos sistemas *in* e *out*, realizamos uma análise entre a energia total das duas configurações. Calculamos a energia relativa total (ΔE_{tot}) entre a energia total das duas configurações, como indicado no capítulo de Metodologia. A curva obtida indica qual a preferência de formação dos nanoclusters, assim, podemos obter informação de qual a formação mais provável do ponto de vista energético. Com isso, essa análise permite elucidar quais MTs preferem a posição interna do nanocluster, assumindo uma posição em que ficam protegidos pela camada externa de 12 átomos de Ti, Zr ou Hf, formando a estrutura caroço-casca (*core-shell*). As situações configuracionais onde o MT assume posição energeticamente estável na região externa, dividindo a superfície exterior do cluster com os demais átomos de Ti, Zr ou Hf. Os resultados obtidos para ΔE_{tot} são apresentados na Figura 3.21 para as duas configurações *in* e *out*.

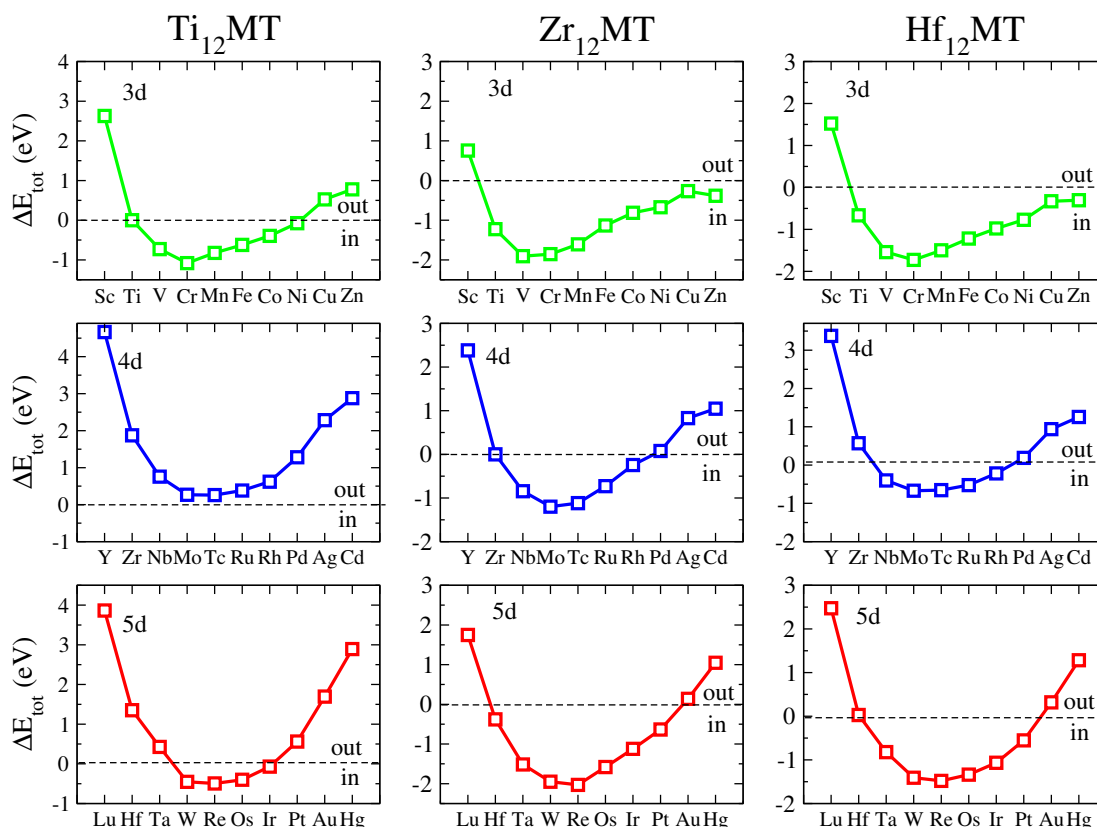


Figura 3.21 - Energias relativas totais, ΔE_{tot} , para todas as configurações de NCs calculadas em relação as configurações *in* e *out* em função do número atômico. Fonte: próprio autor.

Para elucidar uma explicação para a preferência de formação dos nanoclusters, realizamos a concatenação de algumas propriedades da fase cristalina e dos dímeros que podem servir de mecanismos para explicar estas preferências da Figura 3.21. Encontramos na literatura alguns trabalhos que atribuem a preferência de posicionamento dos MTs nos nanoclusters ICO à algumas propriedades dos sistemas cristalinos como: energia coesão dos *bulks*, raio atômico e eletronegatividade [40]. Em outros trabalhos, além de atribuírem às propriedades da fase cristalina, também relacionam com a intensidade da energia de ligação para a formação dos heterodímeros e homodímeros [41, 42]. Neste sentido, os mecanismos de formação são dados entre dois limites, os dímeros como o limite mínimo e os *bulks* como limite máximo de coordenação.

As análises são baseadas em quatro conclusões: (i) MTs que possuem maior energia de coesão tenderão a formar estruturas *in*, enquanto MTs com menor energia de coesão formarão estruturas *out*. (ii) MTs com maior raio atômico tendem a segregar para a superfície, onde o espaço livre para reajuste estrutural é maior, enquanto os MTs com raio atômico menor tendem a permanecer no caroço no NC. (iii) O MT com maior eletronegatividade tenciona (estressa) mais a geometria, forçando uma segregação para a superfície. (iv) Quando a energia de ligação do heterodímero (E_{b-dim}) for maior (menor) que a do homodímero o MT prefere a formação de estrutura *in* (*out*), isso deverá ser correto, pois dentro do icosaedro o MT faz 12 ligações com os átomos de Ti, Zr ou Hf externos, então é mais provável que o MT fique no interior do ICO, enquanto que fora do ICO os átomos de Ti, Zr e Hf preferem se agrupar em uma região (formando uma casca externa fechada), quando a energia de ligação do homodímero for maior que do heterodímero. Neste sentido, realizamos uma distribuição de quantas propriedades estão de acordo com os resultados da Figura 3.21, assim conseguimos elucidar quais propriedades impactam mais na formação dos nanoclusters *in* e *out*. As propriedades que influenciam na formação são apresentadas na Figura 3.22, onde as propriedades que contribuem para a formação são indicadas por cores e os casos que em que as propriedades não são conclusivas é mantido em branco, indicando que a propriedade não difere muito ou não está em acordo com a tendência observada na Figura 3.21.

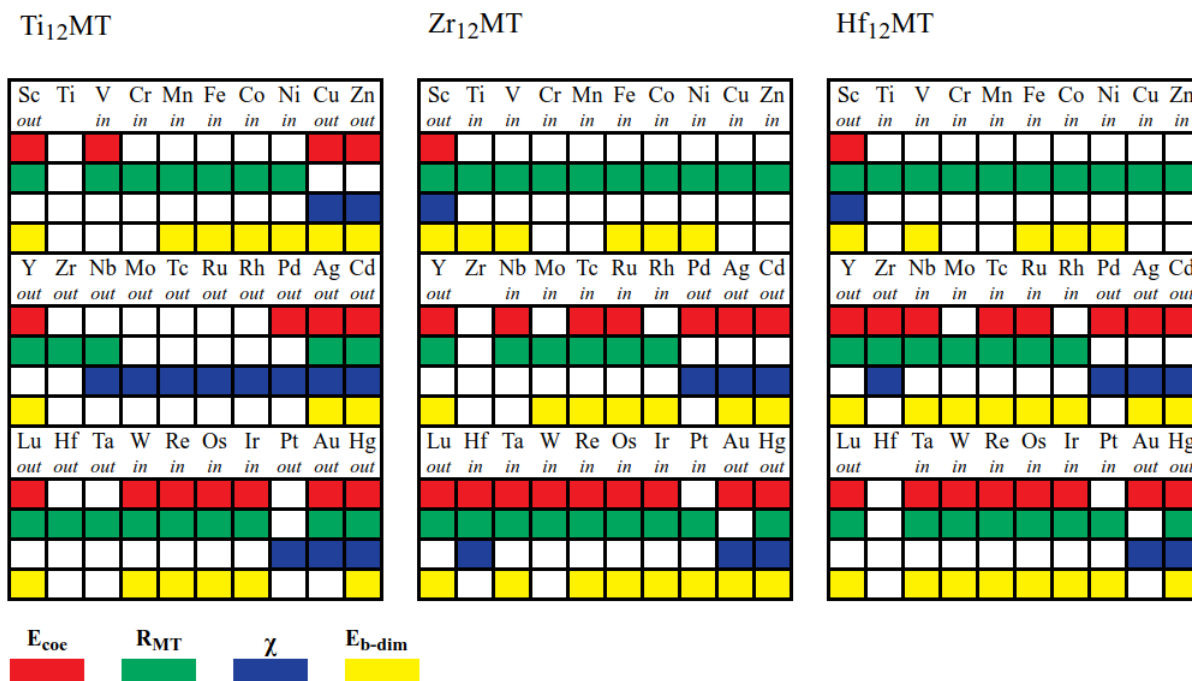


Figura 3.22 - Distribuição das propriedades (E_{coe} , R_{MT} , χ e E_{b-dim}) que influenciam na formação das configurações *in* e *out* para os nanoclusters baseados em Ti, Zr e Hf. Fonte: próprio autor

Para a maioria dos casos o raio atômico é a propriedade que mais contribui para a formação, seja para o caso das configurações *in* indicando que os MTs menores permanecem na região do caroço, ou para as configuração *out* mostrando que MTs maiores segregam para a superfície do cluster. Porém, em alguns casos o raio atômico não é tão significativo para a formação, isso pode ser explicado para casos em que há uma pequena diferença entre os raios atômicos dos átomos de Ti, Zr e Hf e os demais MTs. Neste sentido, quando a diferença entre os raios atômicos é muito pequena como, por exemplo, para os Ti com os MTs Cu, Zn, Mo-Pd e Pt, Zr com Pd-Cd e Au e Hf com Pd-Cd, onde a diferença é da ordem de 10^{-2} Å, as demais propriedade dominam a formação, pois nestes casos o raio atômico dos MTs é menor do que o dos átomos de Ti, Zr e Hf, mas a formação é *out*, indicando que esta propriedade vai contra com o que se espera para os MTs com raios menores. Esses casos não explicados pelo raio atômico são, na maioria das vezes, dominados pela eletronegatividade, onde a interação Coulombiana leva a uma maior tensão sobre a estrutura forçando uma segregação para a superfície do cluster. A energia de coesão dos *bulks* também têm um papel importante na formação, uma vez que para os casos *out* a E_{coe} é de fato menor como que a dos metais base, favorecendo a formação *out*. Em outros casos, por exemplo, formação *in*, a energia de coesão é maior o que confirma a nossa hipótese para os casos de energia de coesão maior, ou seja, os MTs preferem a

região do caroço. A energia de ligação dos heterodímeros TiMT com MTs Zr-Pd é menor que a do homodímero Ti_2 , indicando que é energeticamente mais favorável a formação de nanoclusters com esses MTs na região externa do ICO, já que nesta região o número de ligações é menor que no caroço (ligações com 6 átomos vizinhos na superfície). Porém, para a maioria dos casos *out* a energia de ligação dos heterodímeros é maior que a dos homodímeros, o que deveria favorecer a formação de estruturas *in*, mas o que acontece é uma dominação do raio atômico sobre a formação, indicando que o raio atômico favorece mais a segregação para a região externa do que a energia de ligação favorece a mistura.

A formação das configurações *in* é dominada, em sua maioria, pelo raio atômico e energia de ligação dos dímeros, ou seja, para os casos dos clusters de Ti, Zr e Hf da série 3d o raio atômico e a energia de ligação dos dímeros dominam as demais propriedades, uma vez que a energia para formar heterodímeros é maior para os MTs dessa série e os raios atômicos são menores, influenciando a formação das configurações *in*, ou seja, beneficiando a mistura. Além disso, ao contrário do que se observa para as configurações *out*, a eletronegatividade não contribui para a formação de configuração *in*, indicando que o raio atômico e a energia de ligação dos dímeros predominam para essa configuração. Há apenas uma única exceção, para o $Zr_{12}Hf$, onde a eletronegatividade do Hf é menor que a do Zr, o que favorece a formação da configuração *in* devido a uma menor interação Coulombiana nesse caso. Para os demais casos de formação *in*, a eletronegatividade dos átomos de Ti, Zr e Hf é menor que dos MTs, porém, a mistura é dominada pelas outras propriedades, principalmente, pelo raio atômico e a energia de ligação dos dímeros.

4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, realizamos o estudo de nanoclusters bimetálicos compostos de 13 átomos em geometria icosaédrica, combinando 12 átomos de Ti, Zr ou Hf a um dos 30 metais de transição da tabela periódica. Os sistemas foram estudados em duas configurações para cada metal, sendo elas, $\text{Ti}_{12}\text{MT}^{in}$, $\text{Ti}_{12}\text{MT}^{out}$, $\text{Zr}_{12}\text{MT}^{in}$, $\text{Zr}_{12}\text{MT}^{out}$, $\text{Hf}_{12}\text{MT}^{in}$ e $\text{Hf}_{12}\text{MT}^{out}$, as quais são as únicas possíveis devido a alta simetria (átomos não equivalentes) da geometria ICO para os metais base. Inicialmente, calculamos as principais propriedades dos hetero e homodímeros, a fim de estabelecer um limite de coordenação inferior para os NCs estudados posteriormente. Após isso, realizamos o estudo dos sistemas cristalinos (*bulks*), por representarem o limite de coordenação superior para os NCs, as propriedades analisadas serviram para o entendimento da preferência de formação dos NCs. Para os NCs bimetálicos, realizamos um estudo que consistiu em analisar as propriedades energéticas, estruturais, eletrônicas e vibracionais de tais sistemas, a fim de determinar se as estruturas geradas de fato eram estáveis e quais as características estruturais dos sistemas. Além de analisar o comportamento magnético dos sistemas devido a modificação do MT na composição e a reatividade dos sistemas através do modelo da banda *d* calculado pelo centro de gravidade dos estados *d* ocupados. Com isso, analisamos efetivamente a preferência de formação *in* ou *out* com ajuda dos resultados dos dímeros e dos *bulks*.

Através da análise inicial de propriedades dos dímeros, encontramos que de fato são estáveis e representam mínimos locais e que a intensidade das ligações está diretamente ligada com a frequência vibracional, com algumas poucas exceções ao longo das séries. A análise do comprimento de ligação confirma os resultados obtidos para as frequências vibracionais e a energia de ligação. Este estudo indicou que de fato poderíamos utilizá-lo como um limite inferior para os NCs e, assim, correlacionar a formação dos hetero e homodímeros com a preferência de formação das configurações dos NCs. Junto a isso, analisamos as propriedades dos sistemas cristalinos (*bulks*), onde os cálculos foram realizados para as três redes cristalinas de mais baixa energia, os resultados confirmaram a metodologia e estão em bom acordo com os resultados experimentais e outros trabalhos teóricos. A análise das propriedades dos *bulks* nos serviram como o limite superior para os NCs, indicando que as propriedades evidenciadas colaboram para a formação dos NCs.

Para os NCs bimetálicos, analisamos as propriedades vibracionais, confirmando que os sistemas estudados são de fato mínimos locais e obtemos a “impressão digital” dos NCs bimetálicos através dos espectros vibracionais. Posterior a isso, analisamos as propriedades energéticas, onde foi mostrada a estabilidade energética dos sistemas e com a decomposição energética obtemos informação sobre os ganhos e perdas energéticas devido a combinação dos MTs para as duas configurações estudadas *in* e *out*. A decomposição energética indica

o quanto se ganha ou se perde energeticamente com interações e distorções a medida que os MTs interagem com os átomos de Ti, Zr ou Hf, mostrando que as configurações *in* são mais compactas e menos distorcidas com maior ganho energético na formação, ao contrário do que se observa para as configurações *out* que são mais distorcidas, com maiores perdas energéticas na formação. Junto a isso, as análises do número de coordenação efetivo indicou que as estruturas *in* são mais simétricas e menos distorcidas, ao contrário do que se observou para as configurações *out* mostrando maiores fugas do valor ideal para a geometria ICO. Junto ao *ECN*, o d_{av} indicou comprimentos maiores para os sistemas mais distorcidos, que por sua vez são os menos estáveis. Estes resultados estão em total acordo com a decomposição energética.

Realizamos também a análise das propriedades eletrônicas como: momento magnético total e centro de gravidade dos estados *d* ocupados. O momento magnético total apresentou um comportamento que é rígido totalmente pela estrutura eletrônica, dominado pelos elétrons de valência, obedecendo as regras de Hund, sendo independente da posição em que o MT é colocado no cluster. O ε_d estabelece uma estimativa da reatividade dos NCs, indicando que a diferença de reatividade é pequena ou quase inexistente entre os NCs *in* e *out*, mostrando que os estados são muito próximos do nível de Fermi, logo são altamente reativos com exceção dos MTs com camada eletrônica *d* quase ou completamente preenchida.

Por fim, combinando os resultados dos dímeros, *bulks* e NCs bimetalicos, podemos estabelecer uma relação entre as propriedades que indicou a preferência de formação *in* ou *out* dos NCs. As análises indicam que o raio atômico é a propriedade que mais influencia a formação, seguido da energia de ligação dos dímeros, energia de coesão dos *bulks* e eletronegatividade. Assim, a formação *in* e *out* fica condicionada, principalmente, ao tamanho dos átomos, já que o raio atômico se sobrepôs em relação às demais propriedades, com poucas exceções a este comportamento, mas não causam alteração significativa na formação dos sistemas. Esta análise indicou também que pequenas diferenças entre as propriedades dos MTs não causam modificação no posicionamento do MT, prevalecendo ainda a formação mais favorável energeticamente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] AIKEN, J. D.; FINKE, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Elsevier, v. 145, n. 1-2, p. 1–44, 1999. 9, 14
- [2] PIOTROWSKI, M. J. et al. **Propriedades estruturais e eletrônicas de partículas de 13 e 55 átomos de metais de transição**. [S.l.: s.n.], 2012. 9, 47
- [3] PAULING, L. **The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals**. [S.l.]: Cornell University, 1940. 11, 72
- [4] WHITESIDES, G. M. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. **Small**, Wiley Online Library, v. 1, n. 2, p. 172–179, 2005. 13
- [5] BALETTO, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 77, n. 1, p. 371, 2005. 13
- [6] FECHINE, P. B. A. **Avanços no desenvolvimento de nanomateriais**. [S.l.]: Imprensa Universitária, 2020. 13, 14
- [7] LI, H.; ZHAO, H.; XIE, Z.; LI, C. et al. Stability and catalytic activity of Au₃₀M₁₂ (M = Au, Ag, Au, Pt) icosahedral clusters. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 763, p. 138186, 2021. 13, 18
- [8] FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 108, n. 3, p. 845–910, 2008. 13, 15, 17, 18
- [9] HABERLAND, H. **Clusters of atoms and molecules: theory, experiment, and clusters of atoms**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. 13
- [10] JONGH, L. D. Metal-cluster compounds: Model systems for nanosized metal particles. **Applied Organometallic Chemistry**, Wiley Online Library, v. 12, n. 6, p. 393–399, 1998. 13
- [11] ALONSO, J. Electronic and atomic structure, and magnetism of transition-metal clusters. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 100, n. 2, p. 637–678, 2000. 14, 16, 61
- [12] MACKAY, A. L. A dense non-crystallographic packing of equal spheres. **Acta Crystallographica**, International Union of Crystallography, v. 15, n. 9, p. 916–918, 1962. 14, 21, 54

- [13] TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles - novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 11, p. 1179–1201, 1998. 14, 17, 18
- [14] MILANI, P.; IANNOTTA, S. **Cluster beam synthesis of nanostructured materials**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. 14
- [15] HEER, W. A. D. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 65, n. 3, p. 611, 1993. 14, 15
- [16] ECHT, O.; SATTLER, K.; RECKNAGEL, E. Magic numbers for sphere packings: experimental verification in free xenon clusters. **Physical Review Letters**, APS, v. 47, n. 16, p. 1121, 1981. 15
- [17] 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. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 111, n. 1, p. 235–238, 1999. 15, 16
- [18] FIELICKE, A.; KIRILYUK, A.; RATSCH, C.; BEHLER, J.; SCHEFFLER, M.; HELDEN, G. von; MEIJER, G. Structure determination of isolated metal clusters via far-infrared spectroscopy. **Physical Review Letters**, APS, v. 93, n. 2, p. 023401, 2004. 15
- [19] KAŠPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 77, n. 4, p. 419–449, 2003. 15
- [20] PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; ZENG, Z.; SILVA, J. L. D. Adsorption of NO on the Rh₁₃, Pd₁₃, Ir₁₃, and Pt₁₃ clusters: A density functional theory investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 116, n. 38, p. 20540–20549, 2012. 15, 21
- [21] FIELICKE, A.; GRUENE, P.; MEIJER, G.; RAYNER, D. M. The adsorption of CO on transition metal clusters: A case study of cluster surface chemistry. **Surface Science**, Elsevier, v. 603, n. 10-12, p. 1427–1433, 2009. 15, 21
- [22] PERAÇA, C. d. S. T. **Estudo computacional do indicador teórico de nanoclusters de metais de transição aplicados em processos de crescimento de nanotubos de carbono**. [S.l.]: Universidade Federal de Pelotas, 2020. 569–588 p. 16
- [23] PERAÇA, C. S.; NAGURNIAK, G. R.; ORENHA, R. P.; PARREIRA, R. L.; PIOTROWSKI, M. J. A theoretical indicator of transition-metal nanoclusters applied in

- the carbon nanotube nucleation process: a DFT study. **Dalton Transactions**, Royal Society of Chemistry, v. 49, n. 2, p. 492–503, 2020. 16
- [24] POPOV, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, Elsevier, v. 43, n. 3, p. 61–102, 2004. 16
- [25] AQEL, A.; EL-NOUR, K. M. A.; AMMAR, R. A.; AL-WARTHAN, A. Carbon nanotubes, science and technology part (i) structure, synthesis and characterisation. **Arabian Journal of Chemistry**, Elsevier, v. 5, n. 1, p. 1–23, 2012. 16
- [26] YAZYEV, O. V.; PASQUARELLO, A. Effect of metal elements in catalytic growth of carbon nanotubes. **Physical Review Letters**, APS, v. 100, n. 15, p. 156102, 2008. 16
- [27] CAO, K.; ZOBERBIER, T.; BISKUPEK, J.; BOTOS, A.; MCSWEENEY, R. L.; KURTOGLU, A.; STOPPIELLO, C. T.; MARKEVICH, A. V.; BESLEY, E.; CHAMBERLAIN, T. W. et al. Comparison of atomic scale dynamics for the middle and late transition metal nanocatalysts. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 1–10, 2018. 16
- [28] PARK, N.; SUNG, D.; LIM, S.; MOON, S.; HONG, S. Realistic adsorption geometries and binding affinities of metal nanoparticles onto the surface of carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, American Institute of Physics, v. 94, n. 7, p. 073105, 2009. 16
- [29] WANG, S.-Y.; YU, J.-Z.; MIZUSEKI, H.; YAN, J.-A.; KAWAZOE, Y.; WANG, C.-Y. First-principles study of the electronic structures of icosahedral Ti_n ($n = 13, 19, 43, 55$) clusters. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 120, n. 18, p. 8463–8468, 2004. 16, 77
- [30] PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; SILVA, J. L. D. Density functional theory investigation of 3d, 4d, and 5d 13-atom metal clusters. **Physical Review B**, APS, v. 81, n. 15, p. 155446, 2010. 16, 21, 63, 69, 77, 81, 85
- [31] SUN, Y.; FOURNIER, R.; ZHANG, M. Structural and electronic properties of 13-atom 4d transition-metal clusters. **Physical Review A**, APS, v. 79, n. 4, p. 043202, 2009. 16, 77
- [32] KAIMING, D.; JINLONG, Y.; CHUANYUN, X.; KELIN, W. Magnetic properties of M_{13} clusters ($M = Y, Zr, Nb, Mo, \text{ and } Tc$). **Physical Review B**, APS, v. 54, n. 17, p. 11907, 1996. 16

- [33] KUMAR, T. D.; WECK, P. F.; BALAKRISHNAN, N. Evolution of small Ti clusters and the dissociative chemisorption of H₂ on Ti. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 111, n. 20, p. 7494–7500, 2007. 17
- [34] HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. Theoretical surface science and catalysis calculations and concepts. In: **Advances in Catalysis**. [S.l.]: Elsevier, 2000. v. 45, p. 71–129. 17, 61, 85, 86
- [35] KUMAR, T. D.; TARAKESHWAR, P.; BALAKRISHNAN, N. Geometric and electronic structures of hydrogenated transition metal (Sc, Ti, Zr) clusters. **Physical Review B**, APS, v. 79, n. 20, p. 205415, 2009. 17
- [36] MONDAL, K.; BANERJEE, A.; GHANTY, T. K. et al. Adsorption and activation of CO₂ on Zr_n ($n = 2 - 7$) clusters. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 22, n. 29, p. 16877–16886, 2020. 17
- [37] KAGDADA, H. L.; DABHI, S. D.; MANKAD, V.; SHINDE, S. M.; JHA, P. K. First principles study on small ZrAl_n and HfAl_n clusters: Structural, stability, electronic states and CO₂ adsorption. **Materials Chemistry and Physics**, Elsevier, v. 239, p. 122264, 2020. 17
- [38] TIWARI, K.; DEVI, M. M.; BISWAS, K.; CHATTOPADHYAY, K. Phase transformation behavior in nanoalloys. **Progress in Materials Science**, Elsevier, v. 121, p. 100794, 2021. 18
- [39] GELL-MANN, M.; BRUECKNER, K. A. Correlation energy of an electron gas at high density. **Physical Review**, APS, v. 106, n. 2, p. 364, 1957. 18, 37
- [40] MENDES, P. C.; JUSTO, S. G.; MUCELINI, J.; SOARES, M. D.; BATISTA, K. E.; QUILES, M. G.; PIOTROWSKI, M. J.; SILVA, J. L. D. Ab initio insights into the formation mechanisms of 55-atom Pt-based core-shell nanoalloys. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 124, n. 1, p. 1158–1164, 2019. 18, 88
- [41] BATISTA, K. E.; SILVA, J. L. D.; PIOTROWSKI, M. J. Ab initio investigation of the role of the atomic radius in the structural formation of the Pt. 18, 88
- [42] _____. Adsorption of CO, NO, and H₂ on the Pd_nAu_{55-n} nanoclusters: A density functional theory investigation within the van der waals D3 corrections. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 123, n. 12, p. 7431–7439, 2019. 18, 19, 88
- [43] JELLINEK, J. et al. **Theory of atomic and molecular clusters: with a glimpse at experiments**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1999. 18

- [44] LORDEIRO, R.; GUIMARAES, F.; BELCHIOR, J.; JOHNSTON, R. Determination of main structural compositions of nanoalloy clusters of Cu_xAu_y ($x + y \leq 30$) using a genetic algorithm approach. **International Journal of Quantum Chemistry**, Wiley Online Library, v. 95, n. 2, p. 112–125, 2003. 18
- [45] AMORIM, R. V. de; BATISTA, K. E.; NAGURNIAK, G. R.; ORENHA, R. P.; PARREIRA, R. L.; PIOTROWSKI, M. J. CO, NO, and SO adsorption on Ni nanoclusters: a DFT investigation. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 19, p. 6407–6417, 2020. 19
- [46] YANG, X.-F.; WANG, A.; QIAO, B.; LI, J.; LIU, J.; ZHANG, T. Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis. **Accounts of Chemical Research**, ACS Publications, v. 46, n. 8, p. 1740–1748, 2013. 19
- [47] ZHANG, N.; YE, C.; YAN, H.; LI, L.; HE, H.; WANG, D.; LI, Y. Single-atom site catalysts for environmental catalysis. **Nano Research**, Springer, v. 13, n. 12, p. 3165–3182, 2020. 19
- [48] QIAO, B.; WANG, A.; YANG, X.; ALLARD, L. F.; JIANG, Z.; CUI, Y.; LIU, J.; LI, J.; ZHANG, T. Single-atom catalysis of CO oxidation using Pt_1/FeO_x . **Nature Chemistry**, Nature Publishing Group, v. 3, n. 8, p. 634–641, 2011. 19
- [49] SARMA, B. B.; PLESSOW, P. N.; AGOSTINI, G.; CONCEPCION, P.; PFANDER, N.; KANG, L.; WANG, F. R.; STUDDT, F.; PRIETO, G. Metal-specific reactivity in single-atom catalysts: CO oxidation on 4d and 5d transition metals atomically dispersed on MgO. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 142, n. 35, p. 14890–14902, 2020. 19
- [50] HANNAGAN, R. T.; GIANNAKAKIS, G.; FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M.; SYKES, E. C. H. Single-atom alloy catalysis. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 120, n. 21, p. 12044–12088, 2020. 19
- [51] ZHANG, T.; WALSH, A. G.; YU, J.; ZHANG, P. Single-atom alloy catalysts: structural analysis, electronic properties and catalytic activities. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 50, n. 1, p. 569–588, 2021. 19
- [52] MAO, J.; YIN, J.; PEI, J.; WANG, D.; LI, Y. Single atom alloy: An emerging atomic site material for catalytic applications. **Nano Today**, Elsevier, v. 34, p. 100917, 2020. 19
- [53] BASKARAN, S.; XU, C.-Q.; WANG, Y.-G.; GARZÓN, I. L.; LI, J. Catalytic mechanism and bonding analyses of Au-Pd single atom alloy (SAA): CO oxidation reaction. **Science China Materials**, Springer, v. 63, n. 6, p. 993–1002, 2020. 20

- [54] DU, J.; SUN, X.; JIANG, G. A DFT study on small M-doped Titanium (M = V, Fe, Ni) clusters: structures, chemical bonds and magnetic properties. **The European Physical Journal D**, Springer, v. 55, n. 1, p. 111–120, 2009. 20
- [55] FERRARI, P.; VANBUEL, J.; JANSSENS, E.; LIEVENS, P. Tuning the reactivity of small metal clusters by heteroatom doping. **Accounts of Chemical Research**, ACS Publications, v. 51, n. 12, p. 3174–3182, 2018. 20
- [56] MEDEL, V. M.; REVELES, J. U.; KHANNA, S. N.; CHAUHAN, V.; SEN, P.; CASTLEMAN, A. W. Hund's rule in superatoms with transition metal impurities. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, National Acad Sciences, v. 108, n. 25, p. 10062–10066, 2011. 20, 61, 85
- [57] GILMOUR, J.; GASTON, N. On the involvement of d-electrons in superatomic shells: the group 3 and 4 transition metals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 15, p. 8035–8045, 2019. 20, 61, 85
- [58] MEDEL, V.; REVELES, J. U.; KHANNA, S. N. Magnetism of electrons in atoms and superatoms. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 112, n. 6, p. 064313, 2012. 20
- [59] KOHANOFF, J. **Electronic structure calculations for solids and molecules: theory and computational methods**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2006. 23, 28, 29, 38, 40, 41, 42
- [60] TSUNEDA, T. **Density functional theory in quantum chemistry**. [S.l.]: Springer, 2014. 23, 28, 32, 36
- [61] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. 23, 28, 29, 51
- [62] BORN, M.; HEISENBERG, W. Zur quantentheorie der molekeln. **Original Scientific Papers Wissenschaftliche Originalarbeiten**, Springer, p. 216–246, 1985. 26
- [63] VIANA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: Simulação computacional**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004. 26
- [64] THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. [S.l.], 1927. v. 23, n. 5, p. 542–548. 28, 32

- [65] 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**, Springer, v. 48, n. 1, p. 73–79, 1928. 28, 32
- [66] MARTIN, R. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004. 29, 31, 40
- [67] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. 32, 36, 37, 51
- [68] KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A chemist’s guide to density functional theory**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2015. 33
- [69] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. 36, 38, 51
- [70] COUTINHO, K.; MORGON, N. H. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2007. 36
- [71] JR, W. C. Energy, specific heat, and magnetic properties of the low-density electron gas. **Physical Review**, APS, v. 122, n. 5, p. 1437, 1961. 37
- [72] CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. **Physical Review Letters**, APS, v. 45, n. 7, p. 566, 1980. 37
- [73] PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; TAO, J.; STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E.; CSONKA, G. I. Prescription for the design and selection of density functional approximations: More constraint satisfaction with fewer fits. **The Journal of Chemical Physics**, American Institute of Physics, v. 123, n. 6, p. 062201, 2005. 38
- [74] PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, APS, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992. 38
- [75] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. **Física do Estado Sólido**. [S.l.]: Cengage Learning, 2011. 40
- [76] KITTEL, C. **Introdução a Física do Estado Sólido**. [S.l.]: LTC, 2006. ISBN 9788521615057. 40, 64, 69, 70, 71
- [77] SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. **Density functional theory: a practical introduction**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011. 41, 42, 60, 62

- [78] PICKETT, W. E. Pseudopotential methods in condensed matter applications. **Computer Physics Reports**, Elsevier, v. 9, n. 3, p. 115–197, 1989. 42
- [79] PAYNE, M. C.; TETER, M. P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T.; JOANNOPOULOS, a. J. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 64, n. 4, p. 1045, 1992. 42
- [80] SINGH, D. J.; NORDSTROM, L. **Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW method**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2006. 43
- [81] SLATER, J. C. Wave functions in a periodic potential. **Physical Review**, APS, v. 51, n. 10, p. 846, 1937. 43
- [82] BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, APS, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994. 43, 51
- [83] KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Physical Review B**, APS, v. 59, n. 3, p. 1758, 1999. 51
- [84] KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. **Physical Review B**, APS, v. 48, n. 17, p. 13115, 1993. 51
- [85] KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, APS, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996. 51
- [86] HOPPE, R. The coordination number-an “inorganic chameleon”. **Angewandte Chemie International Edition in English**, Wiley Online Library, v. 9, n. 1, p. 25–34, 1970. 59, 70
- [87] _____. Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR). **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, Oldenbourg Wissenschaftsverlag, v. 150, n. 1-4, p. 23–52, 1979. 59, 70
- [88] SILVA, J. L. D. Effective coordination concept applied for phase change $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ compounds. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 109, n. 2, p. 023502, 2011. 59
- [89] ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. S. **Molecular quantum mechanics**. [S.l.]: Oxford university press, 2011. 60
- [90] HARRISON, W. A. **Electronic structure and the properties of solids: the physics of the chemical bond**. [S.l.]: Courier Corporation, 1980. 68, 71

- [91] JANTHON, P.; LUO, S.; KOZLOV, S. M.; VINES, F.; LIMTRAKUL, J.; TRUHLAR, D. G.; ILLAS, F. Bulk properties of transition metals: a challenge for the design of universal density functionals. **Journal of Chemical Theory and Computation**, ACS Publications, v. 10, n. 9, p. 3832–3839, 2014. 69, 70
- [92] VIENNA Ab-initio Simulation Package - Guide. [S.l.: s.n.]. 69
- [93] CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; SILVA, J. L. D. Evolution of the structural, energetic, and electronic properties of the 3d, 4d, and 5d transition-metal clusters (30 TM_n systems for $n = 2-15$): A density functional theory investigation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 23, p. 15484–15502, 2017. 85

