

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



Dissertação

**Título: Estudo de Nanopartículas Bimetálicas de Metais de  
Transição com 55 Átomos: Pt em Combinação com Y - Tc via  
Teoria do Funcional da Densidade**

**Krys Elly de Araújo Batista**

Pelotas, 2016



Krys Elly de Araújo Batista

**Estudo de Nanopartículas Bimetálicas de Metais de Transição  
com 55 Átomos: Pt em Combinação com Y - Tc via Teoria do  
Funcional da Densidade**

Dissertação 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, 2016



**Krys Elly de Araújo Batista**

Título: Estudo de Nanopartículas Bimetálicas de Metais de Transição com 55 Átomos:  
Pt em Combinação com Y - Tc via Teoria do Funcional da Densidade

Dissertação 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: 19 de Fevereiro de 2016.

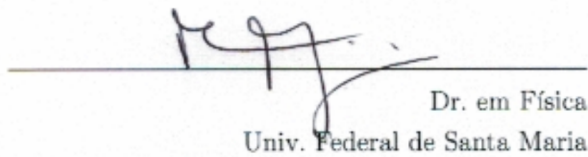
Banca examinadora:

Maurício Jeomar Piotrowski (Orientador)



Doutor em Física  
Univ. Federal de Pelotas

Paulo Cesar Piquini



Dr. em Física  
Univ. Federal de Santa Maria

Marcelo Pereira Machado



Dr. em Física  
Univ. Federal de Pelotas



## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter proporcionado esses momentos em minha vida, dando-me a oportunidade de chegar até aqui.

Aos meus pais, Ranes e Cleide, e meu irmão, Alexandre, pelo apoio e incentivo que, apesar das dificuldades, sempre acreditaram em mim. Sou muito grata por tê-los em minha vida.

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

Ao professor Juarez L. F. Da Silva pela colaboração no decorrer do projeto e parceria durante esse período.

Ao professor Gabriel de L. e Silva, grande incentivador e um dos responsáveis por eu ter chegado até aqui.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq; à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS/CAPES) pela bolsa; à Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo auxílio financeiro para viagens de congressos; e ao Programa de Pós-Graduação em Física pela oportunidade.

Aos professores e pesquisadores por todo o aprendizado, aos meus colegas e, por fim, ao estado do Rio Grande do Sul, em especial, Pelotas, a cidade na qual vivi esses anos.

Muito obrigada a todos!





## RESUMO

BATISTA, Krys Elly de Araújo, **Estudo de Nanopartículas Bimetálicas de Metais de Transição com 55 Átomos: Pt em Combinação com Y - Tc via Teoria do Funcional da Densidade** 2016, 138p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2016.

Nesta dissertação de mestrado realizou-se o estudo teórico de nanopartículas (NPs) bimetalicas de metais de transição (MTs) com 55 átomos via Teoria do Funcional da Densidade (DFT). O estudo focou em nanoligas baseadas em Pt combinada com MTs do início da série  $4d$   $Pt_nMT_{55-n}$  ( $MT = Y, Zr, Nb, Mo$  e  $Tc$ ), onde buscou-se o entendimento da estabilização energética, dos padrões estruturais e as mudanças nas propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas em relação à variação da composição de Pt (de 0% a 100%). Primeiramente, realizou-se o estudo dos sistemas unários, tanto na configuração de *bulks* quanto de NPs  $MT_{55}$ . Esses resultados serviram para confirmar a metodologia adotada e mostrar a boa concordância com a literatura. No estudo dos sistemas unários com 55 átomos, focou-se na verificação do fato de que estruturas distorcidas com caroço reduzido (DRC) são obtidas para sistemas com uma grande ocupação da camada  $d$ , como é o caso para  $Zn_{55}$  ( $3d$ ),  $Cd_{55}$  ( $4d$ ),  $Pt_{55}$  e  $Au_{55}$  ( $5d$ ). As estruturas DRC com 8 – 11 átomos no caroço são obtidas em contrapartida às estruturas compactas de alta-simetria, como o icosaedro (ICO), com 13 átomos no caroço. Como resultado, obteve-se que  $Y_{55}$  adota a estrutura ICO, enquanto  $Nb_{55}$ ,  $Mo_{55}$  e  $Tc_{55}$  adotam estruturas que são fragmentos de *bulk* com 55 átomos. Já  $Zr_{55}$  adotou uma estrutura DRC, similar a  $Zn_{55}$ ,  $Cd_{55}$ ,  $Pt_{55}$  e  $Au_{55}$ , logo, concluímos que a preferência pela estrutura DRC não está relacionada com a ocupação dos estados  $d$  anti-ligantes, mas com diferentes efeitos, uma combinação de efeitos eletrônicos e estruturais. Além disso, também obtivemos que a energia de ligação segue uma tendência de ocupação dos estados ligante e anti-ligante, assim, a estabilidade dos sistemas aumenta de Y a Tc, o que também explica a tendência nos comprimentos médios de ligação. Para as nanoligas PtMT realizamos a obtenção das estruturas mais estáveis, bem como, das composições mais interessantes do ponto de vista experimental, através da análise de *excess energy*,  $n = 42$  para PtY,  $n = 35$  para PtZr e PtNb,  $n = 28 - 42$  para PtMo e  $n = 42$  para PtTc. Os padrões estruturais seguem a tendência de que para baixa ou nenhuma composição de Pt as estruturas mais estáveis pertencem à família dos sistemas unários ( $MT_{55}$ ), para alta ou máxima composição de Pt tem-se a formação do modelo estrutural de  $Pt_{55}$  (DRC), e para composições intermediárias de Pt ocorrem variações nos modelos estruturais assumidos pelas nanoligas, os quais podem ser do tipo DRC, ICO ou, ainda, fragmentos de *bulk*. A formação das nanoligas PtMT se dá por uma combinação de fatores associados ao tamanho dos átomos (raio atômico) e à intensidade das ligações envolvidas nas nanoligas. O posicionamento dos átomos menores (menor raio atômico) na região do caroço e dos átomos maiores (maior raio atômico) na região da superfície resulta em um alívio de pressão interna na NP, o que representa um ganho energético para o sistema como um todo. Todavia, a diferença de raio atômico entre os MTs não é suficiente para explicar completamente qual MT prefere ficar na superfície ou no caroço, sendo necessário considerar também informações sobre a intensidade das

ligações entre os constituintes das nanoligas. Para  $\text{Pt}_{42}\text{Mo}_{13}$  e  $\text{Pt}_{42}\text{Tc}_{13}$  obtivemos estruturas do tipo *core-shell*, com átomos de Pt na superfície e átomos de Mo/Tc no caroço, favorecendo as ligações Pt-Pt e MT-MT. Em termos de propriedades eletrônicas, verificamos que apenas  $\text{Y}_{55}$  e nanoligas PtY com baixa porcentagem de Pt apresentam valores de momento magnético significativos. Considerando o centro de gravidade da banda *d* como indicador de sistemas propícios para catálise, encontramos que a mudança na composição de Pt consiste em uma maneira de variar o centro de gravidade dos estados *d* ocupados.

**Palavras-Chave:** Teoria do Funcional da Densidade, Metais de Transição, 55 Átomos, Nanoligas.

## ABSTRACT

BATISTA, Krys Elly de Araújo, **Study of Bimetallic Nanoparticles of Transition Metals with 55 Atoms: Pt in combination with Y - Tc via Density Functional Theory** 2016, 138p. Dissertation (Master Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2016.

In this master's thesis we performed a theoretical study about transition-metal (TM) bimetallic nanoparticles (NPs) with 55-atoms, using the Density Functional Theory (DFT). The study was based on Pt-based nanoalloys in combination with TMs from the beginning of the 4d series,  $Pt_nMT_{55-n}$  ( $MT = Y, Zr, Nb, Mo, \text{ and } Tc$ ), we have tried to understand the energetic stabilization, structural patterns, and the changes in the energetic, structural, and electronic properties in relation to the Pt composition (from 0% to 100%). Firstly, we performed the study of the unary systems, in both configurations, bulk phase and  $TM_{55}$  NPs. From these results, we have confirmed the adopted methodology and obtained good agreement with the literature. In the 55-atoms unary systems study we focused on to prove that distorted reduced-core (DRC) structures are obtained for systems with a large occupation of the  $d$  states, as is the case of  $Zn_{55}$  (3d),  $Cd_{55}$  (4d),  $Pt_{55}$  and  $Au_{55}$  (5d). The DRC structures, with 8 – 11 atoms in the core, are obtained in contrast to compact high-symmetry structures, such as the icosahedron (ICO), with 13 atoms in the core. As a result, we found that  $Y_{55}$  adopts ICO structure, while  $Nb_{55}$ ,  $Mo_{55}$ , and  $Tc_{55}$  adopt bulk fragment structures.  $Zr_{55}$  adopted a DRC structure, similar to  $Zn_{55}$ ,  $Cd_{55}$ ,  $Pt_{55}$ , and  $Au_{55}$ , so, we conclude that the preference for DRC structure is not related to the occupation of anti-ligand  $d$ -states, but with different effects, a combination of electronic and structural effects. Furthermore, the binding energy follows a trend of the occupation of the ligand and anti-ligand states, thus, the energetic stability increases from Y to Tc, which may also explain the averaged bond lengths tendency. For PtTM nanoalloys, we have obtained the most stable structures, as well as, the most interesting compositions from the experimental point of view, by analyzing the excess energy, i.e.,  $n = 42$  for PtY,  $n = 35$  for PtZr and PtNb,  $n = 28 - 42$  for PtMo, and  $n = 42$  for PtTc. The structural patterns follow the trend where for low or no Pt composition the lowest energy structures belong to the  $TM_{55}$  family, for high or maximum Pt composition it occurs the formation of the DRC structural model ( $Pt_{55}$ ), and for intermediate Pt compositions, it occurs variations in the structural models, which may be DRC, ICO, or bulk fragments. The nanoalloy formation occurs through a combination of factors, specifically, the atomic size (atomic radius) and the strength of the nanoalloy bonds. The localization of the smaller atoms (small atomic radius) in the core region and larger atoms (large atomic radius) in surface region results in an internal strain relief in the NP, which represents an energetic gain for the system. However, the atomic radius differences argument is not enough to fully explain the TM localization (surface or core region), it is necessary to also consider information about the strength of the bonds between the nanoalloy constituents. For  $Pt_{42}Mo_{13}$  and  $Pt_{42}Tc_{13}$  core-shell structures are found, with Pt atoms in the surface and Mo/Tc atoms in the core, favouring the Pt-Pt and TM-TM bonds. About electronic properties, we found that only  $Y_{55}$  and PtY nanoalloys with low Pt percentage present a

significant magnetic moment value. Considering the center of gravity of the *d*-band as an indicator of favourable systems for catalysis, we found that the change in Pt composition consists of a good way to change the center of gravity of the occupied *d*-states.

**Keywords:** Density Fuctional Theory, Transition Metals, 55 Atoms, Nanoalloys.

# SUMÁRIO

Pág.

## LISTA DE FIGURAS

## LISTA DE TABELAS

<b>1 INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>17</b>
1.1 Motivação . . . . .	17
1.2 Justificativa . . . . .	21
1.3 Estudos Experimentais e Teóricos sobre Nanoligas . . . . .	23
1.4 Objetivos . . . . .	25
<b>2 METODOLOGIA</b> . . . . .	<b>27</b>
2.1 Introdução . . . . .	27
2.2 Problema de Muitos Corpos . . . . .	28
2.3 Métodos Antecessores à DFT . . . . .	30
2.4 Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	33
2.5 Equações de Kohn-Sham . . . . .	34
2.6 Funcionais de Troca e Correlação . . . . .	38
2.7 Método PAW . . . . .	41
2.8 Pacote Computacional VASP . . . . .	47
<b>3 CRISTAIS DE MTs E NANOPARTÍCULAS <math>MT_{55}</math> (MT = Y, Zr, Nb, Mo, Tc e Pt)</b> . . . . .	<b>49</b>
3.1 Estrutura Cristalina e Parâmetros Estruturais ( <i>bulk</i> ) . . . . .	49
3.2 NPs Unárias de $MT_{55}$ . . . . .	52
3.2.1 Geração das Estruturas . . . . .	52
3.2.2 Propriedades Energéticas . . . . .	54
3.2.3 Propriedades Estruturais . . . . .	59
3.2.4 Propriedades Eletrônicas . . . . .	62
3.2.5 Centro de Gravidade dos Estados $d$ Ocupados e Momento Magnético Total . . . . .	64
<b>4 NANOLIGAS DE PtMT (MT = Y, Zr, Nb, Mo e Tc)</b> . . . . .	<b>67</b>
4.1 Geração das Estruturas . . . . .	67
4.2 Estabilidade Energética . . . . .	69
4.3 Propriedades Estruturais . . . . .	71

4.4	Propriedades Eletrônicas . . . . .	80
4.5	Discussão . . . . .	87
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>91</b>
<b>A</b>	<b>APÊNDICE I . . . . .</b>	<b>95</b>
A.1	Métodos baseados na função de onda - Hartree e Hartree-Fock . . . . .	95
A.2	Métodos baseados na densidade eletrônica - Thomas-Fermi . . . . .	97
A.3	Sistemas periódicos . . . . .	99
A.4	Métodos Pseudopotenciais - PP e Ondas Aumentadas - AW . . . . .	102
<b>B</b>	<b>APÊNDICE II . . . . .</b>	<b>105</b>
B.1	Detalhes computacionais . . . . .	105
B.2	Testes de convergência . . . . .	106
<b>C</b>	<b>APÊNDICE III . . . . .</b>	<b>109</b>
C.1	Isômeros estruturais . . . . .	109
<b>D</b>	<b>APÊNDICE IV . . . . .</b>	<b>113</b>
D.1	Estruturas mais estáveis e isômeros para $Pt_n Y_{55-n}$ . . . . .	113
D.2	Estruturas mais estáveis e isômeros para $Pt_n Zr_{55-n}$ . . . . .	115
D.3	Estruturas mais estáveis e isômeros para $Pt_n Nb_{55-n}$ . . . . .	117
D.4	Estruturas mais estáveis e isômeros para $Pt_n Mo_{55-n}$ . . . . .	120
D.5	Estruturas mais estáveis e isômeros para $Pt_n Tc_{55-n}$ . . . . .	122
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .</b>	<b>127</b>

## LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Esquema representativo da aproximação LDA . . . . .	39
2.2 Representação esquemática do método PAW . . . . .	42
3.1 Número de configurações geradas - $MT_{55}$ . . . . .	54
3.2 Estruturas mais estáveis (LOW) - $MT_{55}$ . . . . .	57
3.3 Propriedades energéticas e estruturais - $MT_{55}$ . . . . .	60
3.4 Densidade de estados - $MT_{55}$ . . . . .	63
3.5 Centro de gravidade dos estados $d$ ocupados - $MT_{55}$ . . . . .	65
4.1 Estruturas mais estáveis (LOW) - $Pt_nMT_{55-n}$ . . . . .	68
4.2 <i>Excess energy</i> - $Pt_nMT_{55-n}$ . . . . .	70
4.3 Comprimento médio de ligação, $d_{av}$ - $Pt_nMT_{55-n}$ . . . . .	73
4.4 Número de coordenação efetivo, ECN - $Pt_nMT_{55-n}$ . . . . .	74
4.5 Sigma, $\sigma$ - $Pt_nMT_{55-n}$ . . . . .	76
4.6 Distribuição radial, $g(r)$ - $Pt_nMT_{55-n}$ ( $MT = Y, Zr, Nb$ ) . . . . .	78
4.7 Distribuição radial, $g(r)$ - $Pt_nMT_{55-n}$ ( $MT = Mo$ e $Tc$ ) . . . . .	79
4.8 Densidade local de estados, LDOS - $Pt_nMT_{55-n}$ ( $MT = Y, Zr$ e $Nb$ ) . . . . .	82
4.9 Densidade local de estados, LDOS - $Pt_nMT_{55-n}$ ( $MT = Mo$ e $Tc$ ) . . . . .	83
4.10 Centro de gravidade dos estados $d$ ocupados - $Pt_nMT_{55-n}$ . . . . .	85
4.11 Momento magnético total - $Pt_nMT_{55-n}$ . . . . .	86
A.1 Esquema comparativo do método PPs . . . . .	103
A.2 Esquema representativo do método AW . . . . .	104
B.1 Estruturas cristalinas . . . . .	105
C.1 Isômeros de $Y_{55}$ . . . . .	109
C.2 Isômeros de $Zr_{55}$ . . . . .	109
C.3 Isômeros de $Nb_{55}$ . . . . .	110
C.4 Isômeros de $Mo_{55}$ . . . . .	110
C.5 Isômeros de $Tc_{55}$ . . . . .	111
C.6 Isômeros de $Pt_{55}$ . . . . .	111





## LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
3.1 Propriedades dos <i>bulks</i> MT . . . . .	50
3.2 Propriedades das NPs $MT_{55}$ . . . . .	55
B.1 Teste de caixa . . . . .	107
B.2 Teste de energia de corte . . . . .	107
B.3 Teste de convergência em energia . . . . .	107
B.4 Teste de convergência em força . . . . .	108
D.1 Diferenças energéticas: $Pt_n Y_{55-n}$ . . . . .	115
D.2 Diferenças energéticas: $Pt_n Zr_{55-n}$ . . . . .	117
D.3 Diferenças energéticas: $Pt_n Nb_{55-n}$ . . . . .	120
D.4 Diferenças energéticas: $Pt_n Mo_{55-n}$ . . . . .	122
D.5 Diferenças energéticas: $Pt_n Tc_{55-n}$ . . . . .	125



# 1 INTRODUÇÃO

Muito do atual avanço científico está diretamente relacionado ao desenvolvimento da nanociência que a cada dia cresce e amplia seus horizontes, com várias aplicações de cunho tecnológico [1–5]. A nanociência estuda os objetos e sistemas com dimensões nanométricas (um nanômetro correspondendo a  $10^{-9}$  metros) e a física que domina o comportamento dos sistemas nessa escala é a mecânica quântica [5]. O desenvolvimento da nanociência está vinculado ao comportamento dos sistemas físicos quando em escala nanométrica, onde apresentam propriedades novas e/ou que se alteram, abrindo uma grande gama de possíveis aplicações científico-tecnológicas [1–4]. Um exemplo muito citado é o ouro (Au) que, em escala macroscópica, é inerte, isto é, pouco ou nada reativo, porém, em escala nanoscópica é extremamente reativo e interagente [6].

Nesse sentido, a nanociência possui papel fundamental, especialmente do ponto de vista científico, pois gera alternativas para o progresso da ciência e sua consequente evolução. Dentre todos os possíveis sistemas nanométricos passíveis de estudo, aglomerados de átomos (nanoclusters e nanopartículas) possuem grande destaque [1–4, 7] e serão nosso objeto de estudo no presente trabalho de mestrado.

## 1.1 Motivação

“Nanoclusters”, “clusters atômicos” e “nanopartículas” são as nomenclaturas mais usadas para os agregados de átomos ou moléculas constituídos de poucos ou muitos átomos/moléculas (indo de dois a milhares de componentes) [1–3]. Tais agregados podem ser unários (formados por um único elemento químico), binários (formados por dois elementos) ou, ainda, podem ser formados por mais elementos distintos [8]. Alguns trabalhos na literatura [9] fazem distinção entre as denominações nanoclusters e nanopartículas, a diferença básica é que o termo nanocluster se aplica aos aglomerados com uma pequena quantidade de átomos, diâmetro inferior a 1 nanômetro. Já o termo nanopartículas faz referência aos aglomerados maiores, com diâmetro maior que 1 nanômetro. Em nosso trabalho, usaremos a denominação nanopartículas (NPs) para os agregados atômicos estudados.

De maneira geral, NPs podem ser caracterizadas como homogêneas ou heterogêneas, carregadas ou neutras e protegidas ou não por ligantes [1–3]. Sendo assim, podem ser estudadas em várias áreas, tanto no que diz respeito a aspectos relacionados ao meio ambiente e energia, como no que diz respeito às suas diversas aplicações como, por exemplo, na medicina, biologia e catálise [8, 9]. Nos últimos anos tem havido um crescente interesse em NPs metálicas, especialmente NPs de metais de transição (MT), devido as aplicações

em campos como a catálise e a nanoeletrônica [9].

Metais de transição são os principais componentes usados em dispositivos catalíticos existentes no sistema de escape de veículos automotores, os quais representam uma parte substancial do custo de manufatura. Nesses dispositivos, as interações acontecem entre partículas macroscópicas (ou microscópicas) de MTs depositadas sobre substratos óxidos e as moléculas nocivas ao meio ambiente que resultam da combustão (NO, CO, hidrocarbonetos) [10]. O emprego de NPs de MTs possibilita variar o tamanho e a forma das partículas catalisadoras em nanoescala, de maneira a proporcionar melhores resultados, já que as propriedades relacionadas à reatividade química se alteram (em geral, se intensificam) quando em escala nanométrica [6], sendo ainda variáveis em relação às alterações geométricas. Logo, a utilização de NPs poderia levar a uma melhor razão custo-benefício, pois possibilitaria diminuir a quantidade do MT envolvido, mantendo ou ampliando a atividade catalítica do dispositivo [10].

O estudo de NPs desperta interesse, entre outros motivos, pelas alterações que ocorrem nas propriedades físicas e químicas com a evolução do tamanho desses sistemas [8]. O tamanho das NPs influencia drasticamente na forma geométrica e estabilidade energética das mesmas, por exemplo, NPs grandes (muitos átomos) tendem ao comportamento limite do *bulk* (cristal) e quando intermediárias ou pequenas (próximo ao limite molecular) suas propriedades ficam sensíveis à quantidade de átomos. Assim, as propriedades físicas e químicas são facilmente alteradas com a variação de tamanho. Isso acontece em razão dos efeitos de confinamento quântico e por existir uma grande fração de átomos na superfície em comparação com a região interna das NPs [1–4, 7].

Trabalhos experimentais empregando técnicas de espectrometria de massa por tempo de voo em NPs geradas por vaporização a laser têm mostrado que NPs com certas quantidades (números) de átomos possuem maior estabilidade relativa que as demais, tais números são chamados de “números mágicos”. Com isso, para certos elementos, existe uma probabilidade maior de obtenção de NPs metálicas com os números 13, 55, 147, 309, 561, ..., justamente por serem considerados números mágicos [11–13]. Assim, a grande maioria dos estudos de clusters e NPs focam em tamanhos de partículas que são dados pelos números mágicos, haja vista a maior estabilidade desses sistemas em relação aos demais tamanhos [1–3].

Em relação à forma geométrica das NPs, é possível construir NPs com pedaços do *bulk*, preservando a estrutura cristalina, porém, é importante observar que clusters e NPs não possuem invariância translacional, podendo apresentar também estruturas não cristalinas [1–3]. Portanto, para tais sistemas nanométricos, cada átomo é essencial, a adição

ou remoção de um único átomo pode modificar as propriedades do sistema, bem como, alterar suas propriedades estruturais [1–3]. Por esses fatores, o estudo de clusters e NPs vêm crescendo e despertando cada vez mais o interesse científico, pois a evolução no entendimento de suas estruturas geométrica e eletrônica contribui para a compreensão de muitas questões relacionadas à física da matéria condensada.

Existe uma grande quantidade de estudos sobre as propriedades de sistemas metálicos constituídos da mistura de dois ou mais elementos para gerar os compostos intermetálicos ou ligas [4, 8]. Devido aos efeitos sinérgicos e à diversidade de composições, as estruturas e propriedades específicas das ligas metálicas levam a inúmeras aplicações nas áreas de eletrônica e catálise [4, 8]. As NPs bimetálicas, ou simplesmente nanoligas, surgem do desejo de produzir materiais com propriedades bem definidas e controláveis na escala nanométrica. O que é possível já que as nanoligas possuem estruturas flexíveis e propriedades que podem ser alteradas pela combinação de dois elementos e a sua respectiva variação de composição [4, 8].

Assim, nanoligas ou NPs bimetálicas podem ser definidas como agregados atômicos que possuem em sua constituição dois elementos metálicos distintos, com características e propriedades físicas e químicas distintas, proporcionando ao sistema mais graus de liberdade, em relação às NPs monometálicas [14]. Importante ressaltar que as propriedades do sistema binário em nanoescala, muitas vezes, não são necessariamente a média do comportamento dos sistemas unários. Logo, por haver flexibilidade na alteração de suas propriedades. As nanoligas contribuem de maneira significativa para as aplicações tecnológicas, não só devido à possibilidade de variação na composição mas, também, devido à variação do ordenamento atômico, forma e tamanho [6, 14].

Por conseguinte, o estudo de nanoligas mostra-se uma área de pesquisa muito atrativa e desafiadora, principalmente quando analisada teoricamente. Isso acontece porque as nanoligas apresentam uma grande complexidade no que se refere ao panorama energético. Partindo de NPs monometálicas para bimetálicas ocorre o aumento da complexidade da superfície de energia potencial desses sistemas, dada a presença de dois elementos distintos no sistema. Além dos isômeros geométricos (com diferentes estruturas geométricas), passam a existir os *homotops*, isto é, isômeros que possuem a mesma estrutura geométrica, porém, com permutação de diferentes átomos na mesma composição [12].

A definição de *homotops* foi empregada primeiramente por Jellinek [15] a fim de descrever os isômeros de uma nanoliga AB que possuem a mesma disposição geométrica, mas diferem na forma como os elementos A e B são dispostos. Quando há um aumento no número de *homotops*, aumenta combinatoriamente o tamanho do espaço amostral dos possíveis

isômeros, fato que dificulta a otimização global, quando analisada em termos de *homotops* e isômeros geométricos. Além dos *homotops* e dos isômeros geométricos, existe outro termo conhecido como *composomers*, introduzido por Johnston e Belchior [16], o qual descreve isômeros de diferentes composições, isto é, mesmo número de átomos e geometria estrutural, porém composições diferentes.

NPs bimetálicas ( $A_m/B_n$ ) podem ter tamanho controlado pela soma ( $m+n$ ) e composição controlada pela razão ( $m/n$ ), porém, o fator que determina experimentalmente a estrutura de uma NP e o seu grau de segregação ou mistura é o método usado e as condições em que a NP é gerada [8]. Assim, tamanho e composição possuem grande influência nas propriedades físicas e químicas que o sistema terá, juntamente com fatores provenientes do experimento de geração do sistema, como temperatura, pressão e o próprio tipo de fonte geradora.

A distribuição dos elementos metálicos nas NPs pode acontecer de diferentes maneiras, constituindo o chamado padrão de mistura (ou ordenamento químico). O ordenamento químico juntamente com a estrutura geométrica são os dois principais critérios para uma possível classificação das nanoligas. Basicamente, existem quatro padrões de mistura [8]: (i) Carço-casca (*core-shell*), muito comum em diversos sistemas, consiste em nanoligas segregadas com uma camada de um tipo de átomo A, em torno de um carço composto por átomos de um elemento B [17]. (ii) Sub-cluster, consiste em pequenos agrupamentos (aglomerados) de átomos A e B, que podem compartilhar uma interface mista ou, ainda, um pequeno número de ligações de A interagindo com o elemento B. (iii) No caso de nanoligas misturadas com elementos A e B, podem ser obtidos sistemas com padrões ordenados ou aleatórios. Na literatura, o termo nanoligas é usado com frequência para denominar nanoligas mistas e/ou aleatórias, porém, também é indicado para sistemas ordenados [8]. (iv) As nanoligas *multishell* apresentam camadas alternadas de átomos como, por exemplo, camada de átomos do tipo A com B e A novamente e assim por diante [8].

Sobre a questão geométrica, como já mencionado, a primeira opção óbvia para a construção de NPs está relacionada com a possibilidade de considerar fragmentos cristalinos. Por exemplo, quando os fragmentos de cristais (*bulk*) possuem forma cúbica, formam-se aglomerados cristalinos chamados de octaedros ou octaedros truncados. Por outro lado, de maneira geral, o mais comum consiste em estruturas de NPs que não seguem vínculo cristalino, ou seja, não seguem necessariamente a simetria do cristal, podendo inclusive formar estruturas amorfas [18, 19].

As estruturas não cristalinas podem assumir formas compactas com um grande fator de

empacotamento como, por exemplo, estruturas icosaédrica, decaédrica, politetraédrica e policosaédrica [1–3] ou, ainda, as estruturas não cristalinas podem assumir formas sem simetria e serem compactas ou abertas (pequeno fator de empacotamento) [18, 19]. Para NPs com um grande número de átomos, as estruturas não cristalinas deixam de ser favorecidas energeticamente, pois a energia de formação é proporcional ao volume da NP e quanto maior o número de átomos, maior a tendência ao comportamento cristalino [8].

Para nanoligas, existe a possibilidade de se obter estruturas como, por exemplo, a icosaédrica, em comparação com NPs monometálicas. A estrutura icosaédrica consiste em uma estrutura em camadas, 13 átomos formando a região interna (caroço) e uma camada de 42 átomos formando a superfície externa [20]. Tal estrutura ocorre principalmente quando há uma grande diferença de tamanho entre os átomos que constituem a nanoliga bimetálica. De maneira que, os átomos menores (menor raio atômico) se acomodam na região interna da NP (região de caroço), diminuindo a tensão compressiva, e os átomos maiores assumem posições na superfície da NP. Tal fato foi comprovado recentemente para as nanoligas de 55 átomos de PtFe, PtCo, PtNi, PtCu, PtRh e PtAu [19, 21]. Outros efeitos estruturais e efeitos eletrônicos podem também operar em caráter sinérgico entre os elementos envolvidos, reforçando ou diminuindo a estabilidade de padrões estruturais específicos. Assim, é necessário tomar cuidado na investigação e definição dos mecanismos de formação das nanoligas, haja vista a complexidade envolvida.

## 1.2 Justificativa

Atualmente, o interesse por NPs está em ascensão e vincula-se à busca por catalisadores eficientes envolvendo nanoestruturas, as quais aparecem como solução promissora para a minimização de problemas ambientais [22]. Nesse sentido, surge a ideia de um “catalisador ideal”, como um material que fornece um caminho com menor energia de ativação para a reação e, conseqüentemente, que aumenta a eficiência de produção dos produtos de uma dada reação, sem ser consumido ou danificado durante a reação. É notável que um catalisador ideal não existe, dada a ocorrência de processos de envenenamento e deterioração durante as reações químicas realizadas sobre ele. Dentre esses processos, o mais comum é o de envenenamento que bloqueia o funcionamento do dispositivo ao longo do tempo. Isso ocorre devido a ligação de impurezas ou espécies químicas intermediárias nos sítios ativos do catalisador.

Assim, a combinação de dois MTs em uma NP, quando aplicada em catálise, mostra-se mais eficiente em comparação com as NPs unárias. As NPs bimetálicas envolvendo MTs possuem uma forte relevância em termos de reatividade química, seletividade e resistência a envenenamento [23], possuindo variabilidade de propriedades com a mudança de tama-

no e composição. Exemplos relevantes são encontrados para partículas com estrutura tipo *core-shell* depositadas sobre óxidos, Co/CeO<sub>2-x</sub> [24], Cu/SnO<sub>2</sub> [25], Ni/CeO<sub>2-x</sub> [26,27] e PtPd/CeO<sub>2-x</sub> [28].

De maneira geral, para nanoligas baseadas na platina (Pt), PtMT, uma primeira pergunta está associada com a localização dos dois elementos, Pt e MT, na região de caroço, na superfície ou, ainda, uma possível mistura de ambos os elementos ao longo da NP. Por exemplo, as NPs bimetálicas PtAu possuem os átomos de Pt na região do caroço e não na superfície, já que o átomo de Au é maior que o de Pt por 3,6%. Essa explicação, que usa a diferença de tamanho atômico, já é conhecida de estudos envolvendo potenciais empíricos e, recentemente, de estudos empregando métodos de primeiros princípios [19, 21]. Porém, ainda não existe uma explicação concreta sobre as tendências estruturais e alterações nas propriedades eletrônicas e de reatividade de NPs bimetálicas de uma forma geral, explicando quais os efeitos (ou sobreposição de efeitos) estruturais e eletrônicos que devem atuar na formação das nanoligas e, ainda, como as principais propriedades físicas e químicas devem variar em uma nanoliga com a composição. Por exemplo, as propriedades catalíticas dependem de maneira significativa dos elementos localizados na superfície e nas primeiras camadas da região do caroço. Além disso, muitas dessas propriedades são afetadas variando também a localização dos elementos que compõem a NP e o ambiente químico em sua volta.

Com isso, faz-se notar que a determinação estrutural do sistema (determinação das posições atômicas dos átomos  $x_i, y_i, z_i$  no espaço) possui grande influência e torna-se um dos maiores problemas no estudo de clusters, NPs e materiais de maneira geral. Assim, a compreensão e obtenção da estrutura mais estável, assim como, das estruturas meta-estáveis é de suma importância. Neste caso, técnicas experimentais tradicionais como difração de raios X não são eficientes na determinação direta da estrutura atômica de clusters e NPs, uma vez que as dimensões envolvidas (nanoescala) e a ausência de periodicidade, não contribuem para a eficácia da técnica. Portanto, a determinação direta não é obtida de maneira simples, fazendo-se necessário o uso de técnicas experimentais combinadas com simulações computacionais.

Do ponto de vista teórico, a modelagem molecular usando métodos de primeiros princípios com base na mecânica quântica é muito importante. A modelagem molecular possibilita um melhor entendimento da formação da estrutura atômica, estabilidade, propriedades eletrônicas e reatividade das NPs bimetálicas, atuando não só como ferramenta de ajuda nas explicações de experimentos mas, também, na tarefa de predição.

No presente trabalho, a modelagem das NPs unárias e binárias se dá pelo uso de partículas



compostas por 55 átomos [6, 18, 29–31]. Além de ser um número mágico (estabilidade energética acentuada), a quantidade de 55 átomos permite criar NPs de tamanhos entre 1 e 2 nm (dependendo da estrutura geométrica e do MT), para os quais os efeitos de confinamento quântico devem ser relevantes.  $MT_{55}$  representa um tamanho de partícula que possibilita ter ao mesmo tempo ambientes de baixa coordenação (superfície) e alta coordenação (caroço), o que é de grande relevância no processo de formação de sistemas nanométricos. Além disso, tal tamanho permite o uso de uma abordagem computacional baseada em primeiros princípios (lembrando que o custo computacional aumenta com o número de átomos do sistema). Por fim, NPs com 55 átomos preservam muitas das características relevantes de sistemas nanométricos como, por exemplo, a grande razão de átomos superficiais, o que é de suma importância para aplicações catalíticas [8].

### 1.3 Estudos Experimentais e Teóricos sobre Nanoligas

Várias pesquisas envolvendo nanoligas aplicadas à catálise colocam a Pt como um dos elementos mais usados, principalmente, devido as suas boas propriedades catalíticas. Contudo, a Pt é um elemento de elevado custo financeiro, sendo de grande interesse a proposta de combiná-la com outro elemento mais barato, ou seja, a Pt combinada com outro MT para produzir resultados significativos [8], mantendo-se a mesma performance, porém, com menor custo. Tal possibilidade, faz o estudo de NPs um dos campos de pesquisa mais ativos e promissores da nanociência [8], especialmente no que diz respeito à NPs bimetálicas envolvendo a Pt em sua composição.

Embora exista um grande número de estudos teóricos e experimentais sobre ligas de MTs, essa área ainda é considerada pouco explorada na configuração de nano-sistemas, principalmente devido à grande diversidade de possíveis combinações de elementos, tamanhos e composições [8, 14]. Assim, um dos principais motivos para o interesse no estudo de NPs bimetálicas reside no fato das propriedades físicas e químicas desses sistemas variarem de acordo com a mudança na composição, ordenamento atômico e tamanho. Por exemplo, as nanoligas podem apresentar números mágicos mas, também, composições mágicas, para as quais existe uma estabilidade acentuada [8]. Em aplicações envolvendo catálise, as nanoligas podem apresentar propriedades intensificadas, por exemplo, clusters binários podem ter comportamentos diferentes dos clusters unários e de mesmo tamanho, além disso, combinações de diferentes elementos químicos podem levar ao sinergismo em catálise [8].

Muitos estudos focam principalmente no *design* de NPs, ou seja, na sua estrutura atômica e seu processo de formação [10]. Com base nesses dados, a literatura vem explorando estudos teóricos usando potenciais empíricos e semi-empíricos, aproximações de primeiros

princípios com o uso da Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory-DFT*) e aproximações combinando potenciais empíricos com DFT [15, 32–44].

Apesar do grande potencial de aplicações das nanoligas, o entendimento contextualizado sobre esse tópico ainda é limitado, principalmente no que diz respeito ao entendimento teórico de suas propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas. Deste modo, certas combinações de nanoligas são muito estudadas, especialmente as nanoligas que combinam diferentes MTs com a Pt. Por exemplo, do ponto de vista de estudos experimentais: PtFe [45], PtCo [45–47], PtNi [48, 49], PtCu [50, 51], PtRu [52, 53], PtRh [54, 55], PtPd [56, 57], PtAg [58] e PtAu [59, 60] são muito estudados no que diz respeito à síntese das nanoligas, em aplicações como catalisadores para certas reações químicas, bem como, em relação ao controle experimental de tamanho, forma e composição das NPs. Já teoricamente, grande destaque é dado para combinações como PtCo [45–47], PtRh [52, 53] e PtAu [59, 60], principalmente, pelo interesse em aplicações catalíticas (PtRh e PtAu) e magnéticas (PtCo) desses sistemas.

Muitos estudos também têm sido dedicados às combinações de Pt com MTs da família 3d da tabela periódica, em especial: PtFe [45, 61–66], PtCo [19, 45, 67–73], PtNi [48, 49, 74–79], PtCu [72, 76, 79–84] e PtZn [85, 86]. Sendo em sua maioria estudos que visam aplicações em células de combustível, onde a principal aplicação das nanoligas fica vinculada à tentativa de melhoria na reação de redução do oxigênio. Existindo, também, ênfase no uso de NPs bimetálicas de PtFe e PtCo para aplicações em armazenagem magnética. Por outro lado, existem combinações de nanoligas PtMT pouco estudadas na literatura, por exemplo, PtMo [87] ou, ainda, com nenhum estudo, de nosso conhecimento, PtY, PtZr, PtNb e PtTc, podendo ser considerados sistemas praticamente inexplorados.

Estudos experimentais mostram o Mo aplicado em células combustíveis, juntamente com a Pt e com Sn [88], ou considerando os efeitos da temperatura e da concentração de CO e CO<sub>2</sub> [89]. Ainda, é possível citar o Mo aplicado na eletrodeposição sequencial em partículas catalisadoras na oxidação do metanol [90]. Em alguns casos, o Mo é combinado com a Pt e com PtRu e depositado em uma superfície HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*), no qual comprova-se que catalisadores depositados pelo método sequencial apresentam melhor comportamento catalítico, quando comparados com a deposição simultânea dos mesmos sistemas. Procedimentos experimentais mostraram que o método de eletrodeposição sequencial, com grandes concentrações de Mo e Ru, produz superfícies com propriedades catalíticas e alta dispersão [91].

Em relação ao Nb, também existem poucos estudos que, em sua maioria, são voltados para aplicações em células de combustíveis, assim como para o Mo [92, 93]. A literatura

não fornece muitos trabalhos que utilizam Pt em combinação com Nb mas, sim, estudos que fazem uso de óxidos para desenvolver catalisadores com pouca Pt (o equivalente a uma monocamada depositada sobre a NP de óxido de Nb). Neste caso, os óxidos são promissores para a oxidação do metanol e para a redução de oxigênio, diminuindo a quantidade de metais nobres sobre os catalisadores [94]. Nesse sentido, é interessante destacar a existência de poucos estudos relacionados às nanoligas: PtY, PtZr, PtNb, PtMo e PtTc, o que torna tais sistemas extremamente atrativos, dado o caráter de estudo inédito e o grande leque de possíveis aplicações a serem consideradas.

#### 1.4 Objetivos

Dessa forma, nosso principal objetivo consiste no estudo de nanoligas PtMT com 55 átomos, assim como das NPs unárias de  $MT_{55}$  ( $MT = Y, Zr, Nb, Mo, Tc$  e Pt). Os MTs escolhidos (Y, Zr, Nb, Mo e Tc) para serem combinados com a Pt, compõem a parte inicial da família *4d* dos MTs e são pouco estudados na configuração nanométrica, porém, podem apresentar grande potencial no quesito de aplicações científico-tecnológicas [4]. Visamos realizar o estudo das nanoligas  $Pt_nMT_{55-n}$  em função da composição ( $n$ ), buscando entender a estabilização energética, os padrões estruturais e as mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas, energéticas e catalíticas das nanoligas.

Faremos uso de algumas composições específicas, escolhidas estrategicamente, de maneira a cobrir as principais composições para as nanoligas, sendo elas de 0%, 10,9%, 23,6%, 36,4%, 50,9%, 63,6%, 76,4%, 89,1% e 100% de Pt na NP. Para obtenção dos resultados, cálculos de primeiros princípios baseados na DFT serão realizados. Esperamos com isso, melhorar a compreensão dos sistemas de metais de transição em nanoescala e, assim, contribuir para futuras pesquisas nessa área.



## 2 METODOLOGIA

### 2.1 Introdução

A partir do século XX, com o desenvolvimento da Mecânica Quântica, surgiu a possibilidade de estudar os constituintes da matéria do ponto de vista atômico. De maneira que, ao estudar a estrutura eletrônica de um sólido, fosse possível definir suas propriedades eletrônicas, óticas, magnéticas e muitas outras propriedades físicas.

Grande parte dos problemas quânticos são resolvidos com a obtenção da função de onda, pois nela está contida toda a informação sobre um dado sistema. No entanto, como se trata de um problema multieletrônico, é extremamente difícil colocá-lo em prática, dificultando a solução exata do problema. Muitos pesquisadores contribuíram na busca da solução, porém, trata-se de um problema de muitos corpos de difícil solução (praticamente impossível), principalmente, por envolver o acoplamento elétron-elétron via interação Coulombiana.

A solução só é possível através de algumas aproximações. Dentre os métodos de resolução mais utilizados, destacam-se os métodos baseados na função de onda e os métodos baseados na densidade eletrônica. O primeiro se dá pela obtenção da função de onda via resolução da equação de Schroedinger. Através dela encontra-se o valor esperado de qualquer observável. Dentre os métodos baseados na densidade eletrônica, um dos principais foi estabelecido por Hohenberg e Kohn (1964) [95], o qual propõe que a densidade eletrônica determina todos os aspectos da estrutura eletrônica associada ao estado fundamental de um sistema de muitos elétrons.

O método ou teoria do funcional da densidade (DFT - *Density Functional Theory*) é muito utilizado e aprimora-se constantemente com o avanço computacional. Com ele pode-se resolver problemas de muitos corpos, além de ser considerado, na física do estado sólido, o alicerce para cálculos de estrutura eletrônica. Não é apenas um método para resolver a equação de Schroedinger ou para parametrizar resultados empíricos, é uma forma de aproximação de qualquer problema em escala atômica através da interação e mapeamento do mesmo.

A DFT teve sua ideia fundamental primeiramente desenvolvida por Thomas e Fermi em 1927 e 1928 [96, 97], respectivamente. Baseado no modelo de Fermi-Dirac para um gás de elétrons livres, tal teoria não foi completamente aceita na época, mas serviu de ponto de partida para futuros desenvolvimentos. De fato, podemos afirmar que a DFT foi estabelecida a partir de dois trabalhos, um de Hohenberg e Kohn (1964) e o outro de Kohn e Sham (1965) [98], onde a teoria foi colocada em prática.

Nas próximas seções serão expostos os principais conceitos e considerações sobre a metodologia empregada, levando em conta o estabelecimento da DFT, bem como todas as aproximações e considerações envolvidas. No Apêndice A dessa dissertação incluiu-se algumas seções complementares sobre a metodologia.

## 2.2 Problema de Muitos Corpos

Resolver um sistema em mecânica quântica nos remete a encontrarmos a solução da equação de Schroedinger, pois é na função de onda que está toda a informação sobre o sistema,

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (2.1)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador Hamiltoniano,  $E$  é a energia total do sistema e  $\Psi$  a função de onda. A equação (2.1) é conhecida como equação de Schroedinger independente do tempo.

Trata-se de um problema de muitos corpos formado por um conjunto de  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, sob a ação da força Coulombiana. Para simplificar a notação, utilizaremos unidades atômicas, conseqüentemente, a carga do elétron ( $e$ ), a constante de Planck ( $\hbar$ ) e a massa do elétron ( $m$ ) - não relativística, são iguais a unidade. Assim,  $e = \hbar = m = 1$ . O Hamiltoniano será o não relativístico, escrito como,

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N}, \quad (2.2)$$

onde  $\hat{T}_e$  é o operador energia cinética dos elétrons:

$$\hat{T}_e = \frac{-1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (2.3)$$

$\hat{T}_N$  é o operador energia cinética dos núcleos:

$$\hat{T}_N = \frac{-1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2, \quad (2.4)$$

com  $M_A$  sendo a massa do núcleo A, e o laplaciano das equações (2.3) e (2.4) possuindo as coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente.

Ainda,  $\hat{V}_{e-N}$  é o operador de energia potencial referente a interação elétron-núcleo:

$$\hat{V}_{e-N} = \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_i - \vec{R}_A|}, \quad (2.5)$$

onde  $Z_A$  é o número atômico do elemento A.  $\widehat{V}_{e-e}$  é o operador energia potencial referente a interação elétron-elétron:

$$\widehat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.6)$$

e  $\widehat{V}_{N-N}$  é a energia potencial referente a interação núcleo-núcleo:

$$\widehat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B<A}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|}. \quad (2.7)$$

O Hamiltoniano presente na equação (2.1) representa um problema de muitos corpos que interagem entre si, logo, fica evidente que encontrar a solução para a equação de Schroedinger envolvendo tal Hamiltoniano não é uma tarefa fácil. Deve-se fazer uso de métodos aproximativos, assim, abaixo, apresentam-se algumas aproximações, entre elas a aproximação de Born-Oppenheimer.

A aproximação de Born-Oppenheimer consiste no desacoplamento entre o movimento nuclear e eletrônico, baseando-se no fato de que a massa de qualquer núcleo é sempre muito maior que a massa dos correspondentes elétrons. Assim, assumindo o referencial do centro de massa de um sistema de núcleos e elétrons, as velocidades dos núcleos são muito menores que as velocidades dos elétrons. Deste modo, a aproximação considera separadamente esses movimentos; o movimento dos elétrons pode ser determinado como se os núcleos estivessem em repouso. Assim, pode-se separar os movimentos em eletrônico e nuclear, como um produto de uma função que depende apenas das coordenadas nucleares e outra apenas das coordenadas eletrônicas, dessa forma:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r})\phi(\vec{R}). \quad (2.8)$$

Em busca da solução da equação de Schroedinger, vamos considerar apenas as componentes eletrônicas, ou seja, vamos analisar uma região onde existe um campo externo gerado por núcleos imóveis. Com isso, o problema pode ser interpretado como sendo de N elétrons interagindo uns com os outros, em movimento. Logo, o segundo e o último termo do Hamiltoniano podem ser desconsiderados, pois o segundo é nulo e o último é uma constante. Logo, o novo Hamiltoniano será dado por:

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{e-N} + \widehat{V}_{e-e}, \quad (2.9)$$

onde os termos  $\widehat{T}_e$  e  $\widehat{V}_{e-e}$  são universais, já que apresentam a mesma forma, independente do sistema de muitos elétrons estudado. O potencial externo é fixo, então definimos  $\widehat{V}_{e-N}$

como  $\widehat{V}_{ext}$ , logo:

$$\widehat{H}_e = \widehat{T}_e + \widehat{V}_{ext} + \widehat{V}_{e-e}, \quad (2.10)$$

A informação que especifica o sistema está contida na energia potencial, é ela que diz se o sistema é um átomo, uma molécula ou um sólido, ou seja, representa a energia de interação entre os elétrons e os núcleos. Resolvendo apenas a parte eletrônica, todas as grandezas rotacionais e vibracionais são desprezadas e a proposta passa a ser, resolver apenas o problema eletrônico para muitos corpos.

Para um sistema de N elétrons, descrito por uma função de onda, a densidade eletrônica é definida por:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi | \widehat{\rho} | \psi \rangle, \quad (2.11)$$

onde o operador densidade é conhecido como:

$$\rho = \sum_{k=1}^N \delta(\vec{r}_k - \vec{r}). \quad (2.12)$$

Então,

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{k=1}^N \int |\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_{k-1}, \vec{r}_{k+1}, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1, d\vec{r}_2, \dots, d\vec{r}_{k-1}, d\vec{r}_{k+1}, \dots, d\vec{r}. \quad (2.13)$$

Logo, o problema que tem N variáveis é trocado por um problema onde a densidade depende apenas da posição, ou seja, foram trocadas 3N variáveis, pois cada um dos N elétrons possui variáveis (x, y, z), por apenas 3 variáveis, isso porque a densidade depende de r que é apenas dependente de x, y e z (sem levar em consideração o *spin*).

### 2.3 Métodos Antecessores à DFT

O método de Hartree foi uma das primeiras propostas desenvolvidas para resolver o problema eletrônico, através da proposição de uma forma específica para a função de onda multieletrônica, na qual considera-se os elétrons como partículas não interagentes. De forma geral, a aproximação de Hartree transforma o problema de N corpos em N problemas de um corpo, através do desacoplamento do movimento dos N elétrons do sistema.

Com a proposição da função de onda e considerando o Hamiltoniano dado pela soma do termo cinético com um termo proveniente do potencial efetivo, é possível calcular a energia total do sistema através do valor esperado do Hamiltoniano. O potencial efetivo é dado pela soma do potencial de interação dos núcleos com os elétrons (potencial externo)



e o potencial de Hartree (o qual consiste na interação elétron-elétron). Ao introduzir os multiplicadores de Lagrange para a normalização dos orbitais monoelétrônicos e usando o método variacional, realiza-se a minimização do valor esperado do Hamiltoniano para cada função de onda eletrônica e obtêm-se as equações de uma partícula de Hartree.

Este método foi o primeiro a introduzir a ideia de método autoconsistente e um dos primeiros a descrever a função de onda de muitos elétrons por meio de orbitais monoelétrônicos. Porém, o método de Hartree contém algumas deficiências provenientes da definição da função de onda multieletrônica, além disso, o valor esperado do Hamiltoniano leva a uma simplificação considerável, já que inclui somente a repulsão Coulombiana entre os elétrons e, assim, tem-se uma aproximação de campo médio para a interação elétron-elétron, onde apenas a carga é considerada.

A função de onda total é determinada pelo produto de orbitais espaciais de um único elétron, fazendo com que os efeitos eletrônicos de troca e correlação sejam ignorados. Os efeitos de troca, provenientes do fato de dois elétrons trocarem de posição e, assim, mudarem o sinal da função de onda, são consequência da estatística de Fermi-Dirac, porém, são ignorados no método de Hartree. Os efeitos de correlação que ocorrem devido a cada elétron ser afetado pelo movimento dos outros elétrons do sistema, também é ignorado por esse método. Alguns anos depois do desenvolvimento de Hartree, ocorreram contribuições de Fock para aprimorar o método.

Fock admitiu o princípio de antissimetria, desprezado por Hartree, conseqüentemente, a aproximação passou a ser denominada de aproximação de Hartree e Fock (HF), pois elétrons são partículas que possuem *spin* semi-inteiro, obedecendo a estatística de Fermi-Dirac. Justificou-se a escolha de uma função de onda antissimétrica, que muda de sinal quando as coordenadas de dois elétrons são trocadas. A função de onda passa a ser determinada por um determinante de Slater de funções de uma única partícula, e a energia total pode ser calculada através do cálculo do valor esperado do Hamiltoniano.

Assim como no método de Hartree, é necessário realizar a minimização do valor esperado do Hamiltoniano com relação aos orbitais, condicionado à normalização e, assim, gerando as equações de Hartree-Fock de uma partícula, porém, agora tem-se um termo adicional que é o termo de Fock ou termo de troca. As equações de Hartree-Fock possuem o potencial efetivo para cada elétron, dependendo dos orbitais, logo estas equações também devem ser resolvidas de forma autoconsistente.

Deste modo, o método de Hartree-Fock não trata o movimento correlacionado dos elétrons, considerando apenas a interação dos elétrons com o campo médio dos demais elétrons,

resultando em uma abordagem incompleta da interação de repulsão elétron-elétron. Isso porque a função de onda multieletrônica é representada como um único determinante de Slater.

A energia de correlação pode ser definida como a diferença entre as energias exatas totais do sistema eletrônico e do sistema calculado na aproximação de Hartree-Fock. Já a interação de troca é tratada de maneira exata em cálculos de energia total nessa aproximação. O motivo para isso é a antissimetria da função de onda que produz a separação espacial entre os elétrons de mesmo *spin*, reduzindo a energia de Coulomb do sistema eletrônico. A redução da energia é conhecida como energia de troca.

Com o passar dos anos foram desenvolvidos diversos métodos para a adição de outras configurações, além do determinante de Slater, chamados de métodos Pós-Hartree-Fock. Porém, tais métodos são limitados quanto à aplicabilidade, devido ao elevado custo computacional.

O método de Thomas e Fermi, [96, 97] juntamente com o método de Hartree-Fock, foi um dos primeiros métodos propostos para resolver o problema de muitos elétrons, porém, trocando a função de onda pela densidade. Tal método baseia-se no modelo de Fermi-Dirac e, apesar de limitado, possui grande relevância pois foi precursor para o desenvolvimento do método do funcional da densidade (DFT).

O método de Thomas-Fermi considera a energia total do sistema como um funcional da densidade, dado pela soma das energias cinética, potencial de fontes externas e de interação clássica de Hartree. Dentre essas três energias, somente a energia cinética não é escrita em termos da densidade eletrônica. Para isso, fez-se necessário o modelo proposto por Fermi-Dirac para um gás de elétrons livres, onde as temperaturas usuais deveriam seguir  $K_B T \ll V_{ext}$ . Tal estatística era responsável pelo estabelecimento da ocupação dos estados eletrônicos na ordem de aumento da energia destes estados.

Supondo que o problema corresponde ao movimento de um conjunto de partículas independentes (elétrons), atribuiu-se uma energia potencial com características de um poço quadrado infinito. Com a densidade do sistema obtida e considerando-se o modelo de gás de elétrons livres em sistemas não homogêneos, pode-se encontrar funcionais para a energia cinética e a energia total em função dessa densidade. A aproximação da energia cinética para um sistema não homogêneo possui caráter local e é denominada de “Aproximação Local da Densidade” (LDA - *Local Density Approximation*).

No método de Thomas-Fermi, aplica-se o princípio variacional para chegar à densidade correspondente à energia do estado fundamental. Tal método apresenta erros no que diz

respeito às interações elétron-elétron, pois é tratada de forma simplificada, sem considerar os efeitos de troca e correlação. Porém, os maiores erros são encontrados no tratamento da energia cinética, isso acontece pela forma como é abordada, ou seja, como a soma sobre as energias de um sistema homogêneo. O que acarreta em um erro significativo já que a energia cinética representa uma parte significativa da energia total do sistema.

Em suma, o método de Thomas-Fermi pode ser considerado o precursor da DFT, já que foi o pioneiro na ideia de utilização da densidade eletrônica. Na próxima seção serão abordados os Teoremas de Hohenberg-Kohn que farão a conexão entre a equação para resolver a função de onda e a densidade eletrônica. Mais detalhes sobre os métodos antecessores à DFT podem ser encontrados no Apêndice A.

## 2.4 Teoremas de Hohenberg-Kohn

1º *Teorema*: A densidade eletrônica do estado fundamental determina de forma unívoca o potencial externo sentido pelos elétrons.

Este teorema mostra que para o estado fundamental de um sistema de muitos elétrons, o valor esperado de qualquer observável  $\hat{O}$  é um funcional único da densidade eletrônica exata,

$$\langle \psi[\rho] | \hat{O} | \psi[\rho] \rangle = O[\rho]. \quad (2.14)$$

Logo, o primeiro teorema afirma que o potencial é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental.

2º *Teorema*: A energia do estado fundamental é mínima para a densidade eletrônica, além de obedecer a um princípio variacional.

Se a densidade eletrônica verdadeira é aquela associada ao estado fundamental, o funcional de energia tem valor mínimo. A densidade eletrônica exata para o estado fundamental é determinada minimizando o funcional:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr, \quad (2.15)$$

onde  $F_{HK}[\rho]$  é o funcional da densidade eletrônica de Hohenberg-Kohn, que é universal. É interessante observar que a energia obtida a partir do potencial externo  $E_{V_{ext}}[\rho]$  atinge seu valor mínimo, na energia do estado fundamental, para a densidade eletrônica do estado fundamental correspondente a  $V_{ext}$ ,

$$E_{V_{ext}}[\rho_0] \leq E_{V_{ext}}[\rho']. \quad (2.16)$$

Limitada à condição,

$$N[\rho] = \int \rho(r) dr = N. \quad (2.17)$$

Deste modo, pode-se afirmar que a energia para qualquer densidade eletrônica  $\rho'$ , que não seja a densidade eletrônica do estado fundamental, obrigatoriamente será maior (ou igual) à energia do estado fundamental.

O método da DFT consiste em uma maneira simples e precisa de encontrar a solução do problema eletrônico. Para isso, deve-se especificar o sistema, ou seja, a função  $V_{ext}(\vec{r})$ . A função  $\rho_0(\vec{r})$  é a função densidade eletrônica do estado fundamental do sistema e  $E(\rho, V_{ext})$  deve ser minimizado em relação a essa função, o valor de  $E_0(\rho_0, V_{ext})$  é a energia total do estado fundamental.

Supondo que  $V_{ext}(\vec{r})$  depende de um parâmetro  $\alpha$ , onde  $\alpha$  pode ser a constante de rede de um sólido cristalino ou o ângulo entre duas ligações atômicas em uma molécula. Assim, a minimização da energia total para os diversos valores de  $\alpha$  possibilita a determinação do valor para o qual a energia é mínima. O que é interessante, pois se pode calcular, por exemplo, constantes de redes e tamanhos moleculares. Por outro lado, observando a variação de  $E_0(\rho, V_{ext})$  com o parâmetro  $\alpha$ , ainda é possível obter grandezas como compressibilidades, módulos volumétricos, entre outros.

Assim, tal método mostra que todos os observáveis podem ser calculados, já que são funcionais da densidade eletrônica do estado fundamental, porém, ainda não mostrou-se uma forma prática de fazê-lo. Um problema importante é a minimização da energia total  $E_0(\rho, V_{ext})$ , pois seus valores numéricos precisam de aproximações confiáveis para  $T(\rho)$  e  $V(\rho)$ . Pode-se citar ainda a expressão que relaciona energia cinética com a densidade eletrônica, além de não serem obtidas com a precisão necessária, as expressões recorrentes são insatisfatórias. Porém, a energia cinética pode ser calculada sem nenhum problema, através da função de onda do sistema, mesmo que não seja conhecida. Desse modo, Kohn e Sham propuseram soluções para esses problemas através das equações de Kohn-Sham, ou seja, um esquema que conecta as perspectivas da função de onda e da densidade eletrônica para assim obter um procedimento prático.

## 2.5 Equações de Kohn-Sham

As equações de Kohn-Sham consistem em uma abordagem que não funciona exclusivamente em termos da densidade eletrônica, mas apresenta um tipo particular de função de onda, os orbitais de partícula única. Conseqüentemente, a DFT aborda esse contexto como uma teoria de partícula única, sem desprezar o efeito de muitos corpos, já que os mesmos estão incluídos no funcional de troca e correlação.

As equações de Kohn-Sham constituem um sistema autoconsistente de equações similares às equações de Hartree, com a diferença de que os efeitos de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ , são incluídos de forma aproximada. A densidade do estado fundamental,  $\rho_0$ , é a única que minimiza a energia total do estado fundamental. Deste modo, para  $\rho_0$  a energia será a do estado fundamental. O funcional universal da densidade eletrônica é o mesmo para todos os sistemas eletrônicos, ou seja,

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + U[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.18)$$

$T[\rho]$  é dividida em duas partes, onde  $T_s[\rho]$  é a energia cinética de um gás de partículas não-interagentes e  $V_c[\rho]$  é a energia de correlação dinâmica, que fará parte da energia de correlação,  $E_c[\rho]$ .  $U[\rho]$  é o potencial de interação elétron-elétron, o qual é reescrito como a soma entre o potencial eletrostático de Hartree,  $U_H[\rho]$ , e a interação de troca e os efeitos de correlação,  $V_x[\rho]$ , presentes em  $U[\rho]$ . O termo de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ , deve conter todas as contribuições energéticas não propostas como a energia de troca, correlação, uma porção da energia cinética referente à diferença de energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes e interagentes. E, ainda, a correção ao potencial de Coulomb clássico para a auto-interação.

Reescrevendo o funcional da energia total (2.15) do estado fundamental [96], temos:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.19)$$

onde, substituindo o termo de Hartree, a equação pode ser reescrita [98] como:

$$E[\rho] = \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T_s[\rho] + E_{xc}[\rho]. \quad (2.20)$$

O termo  $T_s[\rho]$  não é necessariamente um funcional de  $\rho$ , mas pode ser expresso em termos dos orbitais de partícula única,  $\psi_i(\vec{r})$ , de um sistema não-interagente com densidade  $\rho$ , satisfazendo a correspondente densidade total:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad \text{com } \rho(\vec{r}) \geq 0 \quad \forall \vec{r}. \quad (2.21)$$

Dessa forma, é possível escrever  $T_s[\rho]$  como:

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.22)$$

ou seja, a energia cinética total para um sistema de partículas não-interagentes. Neste caso, os orbitais  $\psi_i(\vec{r})$  são funcionais de  $\rho$ , tornando  $T_s$  funcional implícito da densidade,  $T_s[\rho] = T_s[\{\psi_i[\rho]\}]$ , e com dependência sobre todos os orbitais ocupados, onde esses orbitais apresentam uma dependência sobre a densidade. Os orbitais de partícula única são chamados de orbitais de Kohn-Sham e devem ser ortonormais:

$$\int (\psi_i(\vec{r}))^* \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij}, \quad (2.23)$$

o que equivale ao vínculo de conservação do número de partículas:  $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$ .

Assim,  $T_s$  é um funcional orbital e  $E_{xc}$ , como vimos, é um funcional da densidade, agora, como consequência do 1° Teorema de Hohenberg-Kohn, é possível obter a densidade eletrônica através da minimização do funcional total do sistema (2.20) em relação à densidade eletrônica, com os orbitais obedecendo a condição de ortonormalidade (2.23).

Para a minimização, faz-se necessário utilizar o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. Com isso, a ortonormalidade é representada de forma que seja zero, quando satisfeita. A conservação do número de partículas é introduzida multiplicando-se a equação (2.23) por uma constante indeterminada,  $\mu$ , que, neste caso, é o multiplicador indeterminado de Lagrange; após, é adicionado ao produto resultante do funcional que deve ser minimizado. Dessa forma, o mínimo da equação (2.20) precisa que seu diferencial seja igual a zero,

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left[ \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0. \quad (2.24)$$

Logo, é equivalente escrever:

$$\int \delta \rho(\vec{r}) \left\{ \xi(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{xc}(\rho(\vec{r})) - \mu \right\} d\vec{r} = 0, \quad (2.25)$$

onde:

$$\xi(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.26)$$

e

$$V_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}, \quad (2.27)$$

em que a expressão (2.27) é o potencial de troca e correlação do gás de elétrons homogêneos de densidade  $\rho$  e o multiplicador de Lagrange,  $\mu$ , passa a ser diretamente associado ao vínculo:

$$\int \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0. \quad (2.28)$$

A equação para minimização em relação a densidade eletrônica (2.25), mostra-nos que

a mesma densidade eletrônica que minimiza o funcional da energia de Hohenberg-Kohn, pode ser obtida a partir dos zeros do operador que está no integrando da equação (2.25).

$$V_{eff}^{KS} = \xi(\vec{r}) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}, \quad (2.29)$$

que, é dado por:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \frac{d(\rho \varepsilon_{xc}(\rho))}{d\rho}. \quad (2.30)$$

Ao escrever o potencial  $V_{eff}^{KS}$ , significa que a densidade exata do estado fundamental de um sistema com N elétrons pode ser obtida pela expressão 2.21, uma vez que  $\psi_i$  corresponda ao conjunto das N soluções de mais baixa energia de partícula única:

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}^{KS} \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.31)$$

As equações de Kohn-Sham são constituídas pelas expressões (2.21), (2.29) e (2.31), onde  $\psi_i$  são os orbitais de Kohn-Sham e  $\varepsilon_i$  os autovalores de Kohn-Sham. Contudo, as equações de Kohn-Sham só podem ser solucionadas de forma auto-consistente, para isso, admite-se os seguintes passos: (i) primeiro é necessário a proposta de uma densidade inicial; (ii) depois, constrói-se um potencial efetivo; (iii) determina-se os orbitais de Kohn-Sham, através da resolução da equação (2.31); (iv) assim, calcula-se uma nova densidade eletrônica; (v) compara-se a nova densidade e a densidade inicial, utilizando um critério de convergência pré-estabelecido; (vi) por último, se o critério for satisfeito, chegamos a densidade do estado fundamental, porém, se não, o ciclo recomeça, agora com a combinação da densidade inicial com a densidade calculada para compor a densidade eletrônica que será usada como densidade inicial novamente.

Com a densidade eletrônica obtida autoconsistentemente, a energia eletrônica do estado fundamental, a partir da equação (2.20), será:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho], \quad (2.32)$$

e  $V_{ext}(\vec{r})$  é obtido da expressão (2.29):

$$V_{ext}(\vec{r}) = V_{eff}^{KS}(\vec{r}) - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.33)$$

Reescrevendo,

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{eff}^{KS} d\vec{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \rho(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho]. \quad (2.34)$$

Assim, multiplicando cada termo da equação (2.31) por  $\psi_i^*(\vec{r})$ , integrando em  $\vec{r}$  e, a partir do resultado, somando sobre  $i$ , podemos reescrever a equação (2.34) como:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \rho(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho], \quad (2.35)$$

na qual a soma ocorre sobre todos os estados ocupados, porém apenas no primeiro termo do lado direito da equação (2.35).

Um fato importante das equações de Kohn-Sham é a possibilidade de substituir o problema de muitos corpos, determinando a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de  $N$  elétrons interagentes, por um problema simples de uma única partícula. Outro ponto significativo é o fato dessas equações não desprezarem as contribuições de troca e correlação. O funcional de troca e correlação é essencial para esse método e sua utilidade prática depende de se encontrar expressões aproximadas e, ao mesmo tempo, suficientemente simples e precisas para o funcional em questão.

Contudo, encontrar uma boa aproximação para o funcional de troca e correlação ainda é a maior fonte de erro na DFT, devido a natureza aproximada do funcional de troca e correlação. Dentre as aproximações, temos a aproximação de densidade local (LDA - *Local Density Approximation*) [99] e os vários tipos de aproximações de gradiente generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*) [100].

## 2.6 Funcionais de Troca e Correlação

A DFT requer, para sua aplicabilidade, a determinação de um funcional de troca e correlação, pois nesse termo estão presentes as interações que não estão incluídas nos demais termos energéticos. Assim, o funcional de troca e correlação pode ser escrito como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}([\rho(\vec{r})], \vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.36)$$

onde  $\varepsilon_{xc}([\rho(\vec{r})], \vec{r})$  é a densidade de energia de troca e correlação. A equação (2.36) pode ser tratada separadamente, com um termo de troca e um termo de correlação:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})]. \quad (2.37)$$



O termo de troca vem do fato da função de onda multieletrônica ter que ser antissimétrica, devido a troca de coordenadas entre dois elétrons. No entanto, o termo de correlação surge do movimento correlacionado dos elétrons, ou seja, um elétron depende da posição dos demais.

A obtenção do termo de troca exato se dá através do método de Hartree-Fock, porém, para o termo de correlação, não há uma maneira exata, por se tratar de um problema complexo. Entretanto, para solucionar esse problema são realizadas aproximações. Durante anos foram elaborados diversos funcionais para o termo de troca e correlação, os dois tipos mais utilizados são a LDA e a GGA.

Na LDA escreve-se  $\varepsilon_{xc}$  como a energia por partícula de um gás de elétrons homogêneo de densidade  $\rho$ , com isso, admite-se que cada região infinitesimal do sistema não-homogêneo pode ser tratada localmente como um gás de elétrons homogêneo. Logo, a energia de troca e correlação do sistema pode ser substituída pela energia de troca e correlação do gás de elétrons homogêneos com a mesma densidade, escrita como,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}, \quad (2.38)$$

onde  $\rho(\vec{r})$  é a densidade eletrônica no ponto  $\vec{r}$  e  $\varepsilon_{xc}^{hom}$  é a densidade de energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo. Essa densidade de energia pode ser particionada como a soma da energia de troca e correlação do gás de elétrons e escrita da seguinte forma,

$$\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho) = \varepsilon_x^{hom}(\rho) + \varepsilon_c^{hom}(\rho), \quad (2.39)$$

para determinar a densidade de energia de troca e correlação, utiliza-se o valor da densidade eletrônica no ponto  $\vec{r}$ . Assim, o gás de elétrons não homogêneo em uma pequena região em torno da posição  $\vec{r}$  é tratado como um gás homogêneo de elétrons de densidade constante  $\rho = \rho(\vec{r})$ , como ilustrado na Figura 2.1.

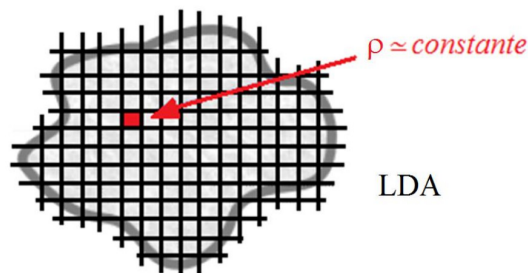


Figura 2.1 - Esquema representativo da LDA para um gás de elétrons não homogêneo [10].

O potencial de troca e correlação é escrito da seguinte forma:

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\partial[\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))]}{\partial\rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r})\frac{\partial\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(\vec{r}))}{\partial\rho(\vec{r})}. \quad (2.40)$$

O termo de troca a ser usado é bem conhecido, por ser o de um gás para elétrons homogêneos, esse termo vem do método de Hartree-Fock,

$$\varepsilon_x^{hom}(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (2.41)$$

De maneira geral, a LDA aborda o sistema dividindo-o em um *grid* com volumes infinitesimais para cada parte, de tal maneira que a densidade eletrônica pode ser considerada constante em cada pequena região. A contribuição individual de cada parte à energia de troca e correlação total é semelhante à mesma energia de troca e correlação de um volume idêntico preenchido com um gás homogêneo de elétrons, com a mesma densidade que aquela do sistema original na parte considerada.

Ao contrário da LDA, além de considerar o valor de densidade eletrônica no ponto  $\vec{r}$ , a GGA também considera o gradiente no mesmo ponto, onde está sendo calculada a densidade de energia de troca e correlação.

Para a GGA o funcional de troca e correlação pode ser escrito como:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)d\vec{r}. \quad (2.42)$$

Assim, podemos escrever o potencial para a aproximação de troca e correlação como:

$$V_{xc}^{GGA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]}{\partial\rho(\vec{r})} = \frac{\partial f}{\partial\rho(\vec{r})} - \nabla \left( \frac{\partial f}{\partial\nabla\rho(\vec{r})} \right). \quad (2.43)$$

Para a função  $f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$ , não há uma definição específica, com isso, diferentes funções têm sido propostas. Entre elas, faremos uso do desenvolvimento que levou ao funcional PBE (PBE em homenagem aos autores Perdew, Burke e Ernzerhof [100]).

Esse funcional baseia-se em uma simplificação da parametrização proposta por Perdew e Wang, conhecida por PW91 [99]. Assim, PBE é um funcional designado para satisfazer o maior número possível de condições exatas, utilizando somente condições energeticamente significativas. Pode-se escrever o funcional de troca PBE da seguinte forma:

$$E_x^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_x(\rho(\vec{r}))F_x^{PBE}(s)d\vec{r}, \quad (2.44)$$

onde  $F_x^{PBE}(s)$ , assume:

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}, \quad (2.45)$$

com,

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_F\rho(\vec{r})} \quad \text{e} \quad \mu = \frac{\beta\pi^2}{3}, \quad (2.46)$$

para  $\beta = 0,066725$ ,  $k = 0,804$  e  $k_F$  é o vetor de onda de Fermi dado por:

$$k_F(\vec{r}) = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3}. \quad (2.47)$$

Logo, o funcional de correlação PBE é escrito como:

$$E_c^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_c(\rho(\vec{r}))H_c^{PBE}(r_s, t)d\vec{r}, \quad (2.48)$$

onde,

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left( \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right], \quad (2.49)$$

com

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, \quad A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{(\gamma e^{-\frac{\varepsilon_0}{\gamma}} - 1)}, \quad t(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_s\rho(\vec{r})} \quad \text{e} \quad k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}}, \quad (2.50)$$

assim,  $r_s$  é o raio de Seitz,  $t$  é um gradiente da densidade sem dimensão,  $A$  é um parâmetro e  $k_s$  o número de onda de Thomas-Fermi.

## 2.7 Método PAW

O método do projetor de onda aumentada, PAW - *Projector Augmented Wave* [101] foi desenvolvido por Blöchl e tem como base teórica os métodos APW (*Augmented Plane Wave*) [102] e seus sucessores lineares como o LAPW (*Linearized Augmented Plane Wave*) [102], bem como, várias das ideias desenvolvidas na literatura para pseudopotenciais, PP - *Pseudopotential* [103, 104]. A informação sobre o correto comportamento nodal das funções de onda que descrevem os elétrons de valência é mantida, graças aos métodos de ondas aumentadas (AW). O PAW combina os métodos AW e de PPs, de modo que se tenha um método para descrição de todos os elétrons, com funções de ondas completas e um potencial determinado a partir da densidade de carga completa (mais informações sobre os métodos AW e PP são dadas no Apêndice A).

O PAW consiste em reescrever a função de onda exata (real ou *all-electrons* - AE),  $|\psi\rangle$ , que possui comportamentos diferenciados na região atômica e intersticial, como uma função suave, uma função auxiliar (pseudofunção),  $|\tilde{\psi}\rangle$ . A pseudofunção é combinada de forma

exata com a função de onda real na região intersticial, contudo, é suave dentro da região atômica. A fim de corrigir o erro da função de onda auxiliar calcula-se a expansão de um centro  $|\tilde{\psi}^1\rangle$  para cada átomo e, utilizando métodos matemáticos, obtém-se a expansão de um centro da função de onda real  $|\psi^1\rangle$  a partir de  $|\tilde{\psi}^1\rangle$ .

Deste modo, a função de onda real é a diferença entre as expansões de um centro das funções de onda verdadeira e auxiliar, como na Figura 2.2. Assim,

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + (|\psi^1\rangle - |\tilde{\psi}^1\rangle) \quad (2.51)$$

de forma, a ser aplicado para cada átomo em cada orbital e para a densidade eletrônica.

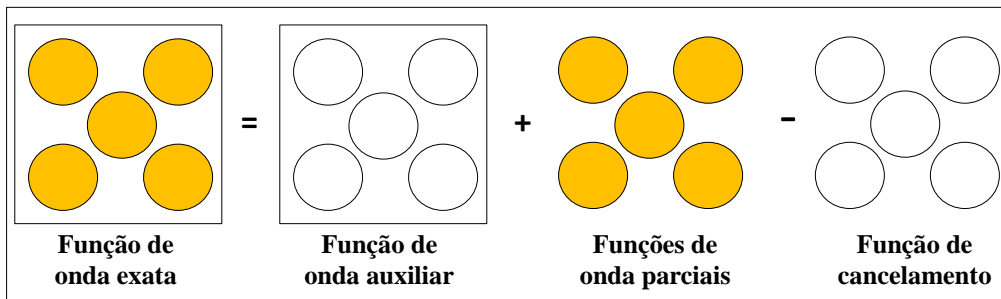


Figura 2.2 - Representação esquemática das três contribuições para a função de onda real. Adaptado de [10]

O ponto fundamental do método PAW é uma transformação que mapeia a verdadeira função de onda, com sua estrutura nodal completa, em funções de onda auxiliares que, numericamente, trazem mais vantagens. Com isso, obtém-se funções de ondas auxiliares suaves e de rápida convergência quando expandidas em ondas planas. Somente após a reconstrução da função de onda real, que todas as propriedades físicas podem ser avaliadas.

A construção das funções de onda auxiliares deve ser realizada separadamente para cada orbital, ponto  $\vec{k}$  e componente de *spin*. Logo, a transformação da função de onda auxiliar em real é:  $|\psi\rangle = \tau|\tilde{\psi}\rangle$ .

As funções de onda auxiliares são obtidas da resolução das equações de Kohn-Sham *all-electrons*, seguida das transformações das funções de onda ou, ainda, pode-se optar pela resolução da equação de Kohn-Sham transformada,

$$H|\psi\rangle = |\psi\rangle\varepsilon \Rightarrow \tau^t H \tau |\tilde{\psi}\rangle = \tau^t \tau |\tilde{\psi}\rangle\varepsilon. \quad (2.52)$$

A equação (2.52) é uma equação do tipo Schroedinger, porém, o Hamiltoniano tem uma forma diferente,  $\tau^t H \tau$ , além disso, as funções de onda auxiliares são suaves.

Essa transformação leva a uma passagem do método de PPs para o método AW, que refere-se à funções de ondas completas. Então, as funções de onda auxiliares são empregadas para construir a verdadeira função de onda e a partir da função de onda verdadeira é que se calcula o funcional da energia.

O operador de transformação,  $\tau$ , altera a função de onda auxiliar em cada região atômica, fazendo com que a função de onda resultante contenha a correta estrutura nodal, deste modo,

$$\tau = 1 + \sum_R S_R. \quad (2.53)$$

A expressão acima tem a identidade somada com as contribuições atômicas  $S_R$ , onde  $R$  é um índice que designa um dado sítio atômico. Com isso,  $S_R$ , para cada átomo, adiciona a diferença entre a função de onda verdadeira e a auxiliar. Suas contribuições são termos locais definidos através de soluções  $|\phi_i\rangle$  da equação de Schroedinger para átomos isolados. Próximo ao núcleo, as funções de onda de valência relevantes podem ser expressas como uma superposição de ondas parciais com coeficientes desconhecidos, já que  $|\phi_i\rangle$  será um conjunto base,

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i C_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.54)$$

O índice  $i$ , expresso acima, refere-se a um sítio de índice  $R$ , aos índices de momento angular  $(l, m)$  e a um índice que diferencia ondas parciais com o mesmo número quântico e momento angular no mesmo sítio. A equação (2.54) é válida para  $|\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{c,R}$ , onde  $\vec{R}_R$  é a posição do núcleo no sítio  $R$ . As ondas parciais devem ser normalizadas além de um certo raio,  $r_{c,R}$ , já que não são necessariamente estados ligados.

O método PAW é formulado de forma que os resultados não dependam de onde as ondas parciais são truncadas, desde que, isso não seja feito próximo aos núcleos. Assim, para os estados de valência para cada onda parcial, escolhe-se uma onda parcial auxiliar  $|\tilde{\phi}\rangle$ . Contudo, para definir a contribuição local  $S_R$  para o operador de transformação é necessário usar a identidade:

$$|\phi_i\rangle = (1 + S_R)|\tilde{\phi}_i\rangle \Rightarrow S_R|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle, \quad (2.55)$$

$(1 + S_R)$  modifica a função de onda apenas localmente, logo,  $|\phi_i\rangle$  são ondas parciais e  $|\tilde{\phi}_i\rangle$  contrapartidas auxiliares que tornam-se par-idênticas além de um certo raio  $r_c$ :

$$\phi_i(\vec{r}) = \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \quad \text{para} \quad |\vec{r} - \vec{R}_R| > r_{c,R}. \quad (2.56)$$

Neste caso, pretende-se aplicar o operador de transformação a uma função de onda auxiliar arbitrária, contudo, é necessário que a função de onda auxiliar seja expandida localmente em ondas parciais auxiliares, como:

$$\tilde{\psi}(\vec{r}) = \sum_i \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.57)$$

para  $|\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{c,R}$ . No qual,  $|\tilde{p}_i\rangle$  é a definição das funções projetoras, que estabelece o caráter local das funções de onda auxiliares na região atômica. Com a expressão (2.57), temos  $\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1$ , válido dentro de  $r_c$ , além de ser uma expressão válida para qualquer função de onda auxiliar  $|\tilde{\phi}\rangle$  em que a expansão possa ocorrer localmente em ondas parciais auxiliares  $|\tilde{\phi}_i\rangle$ , se  $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_i \rangle = \delta_{i,j}$ . Essa condição não necessita que as funções projetoras, nem as ondas parciais, sejam ortogonais entre si.

Ao combinar as equações (2.55) e (2.57), verifica-se a possibilidade de aplicação para qualquer função de onda auxiliar, deste modo:

$$S_R |\tilde{\psi}\rangle = \sum_i S_R |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle = \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.58)$$

já o operador de transformação pode ser escrito da seguinte forma:

$$\tau = 1 + \sum_i (|\tilde{\phi}_i\rangle - |\phi_i\rangle) \langle \tilde{p}_i |, \quad (2.59)$$

onde a soma é feita sobre todas as ondas parciais de todos os átomos. Somente após esses conceitos é que a função de onda pode ser escrita, ou seja,

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_R (|\psi_R^1\rangle - |\tilde{\psi}_R^1\rangle), \quad (2.60)$$

onde:

$$|\psi_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \quad e \quad |\tilde{\psi}_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle. \quad (2.61)$$

Nesse sentido, longe dos átomos as ondas parciais são par-idênticas (2.56), de maneira que a função de onda auxiliar é idêntica à verdadeira,  $\psi(\vec{r}) = \tilde{\psi}(\vec{r})$ . Quando próxima aos átomos, a função de onda verdadeira é construída a partir de ondas parciais,  $\psi(\vec{r}) = \psi_R^1(\vec{r})$ , possuindo a correta estrutura nodal. Resultando na contribuição das ondas planas para a verdadeira função de onda dentro da região atômica. Com isso, os termos perdidos no truncamento são parcialmente contados pelas ondas planas, explicando a rapidez na convergência das expansões de ondas parciais.

A função de onda real 2.51 pode ser escrita como:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle - \sum_i (|\tilde{\phi}_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle, \quad (2.62)$$

o primeiro termo do lado direito é uma função de onda auxiliar, idêntica a função de onda verdadeira fora das esferas. O segundo termo consiste nas funções de ondas parciais, que são soluções da equação de Schroedinger para o átomo isolado. O último termo tem como função cancelar a função auxiliar dentro da região atômica e a contribuição de ondas parciais fora da região atômica.

Para os elétrons da região do caroço utiliza-se a aproximação de caroço congelado, ou seja, a densidade e a energia desses elétrons devem ser idênticas aos dos correspondentes átomos isolados. Através da transformação  $\tau$ , as funções de onda dos elétrons do caroço serão ortogonais, pois é uma característica dessa transformação. Desse modo, o conjunto de ondas parciais  $|\phi_i\rangle$  inclui somente estados de valência ortogonais às funções de onda do caroço.

A forma estrutural das funções de onda de valência que representam os orbitais de Kohn-Sham de uma partícula para os elétrons do caroço são da mesma forma que a função dos elétrons de valência,

$$|\psi_i^c\rangle = |\tilde{\psi}_i^c\rangle + |\phi_i^c\rangle - |\tilde{\phi}_i^c\rangle, \quad (2.63)$$

no qual  $i$  é o índice dos estados do caroço. Neste caso, não é necessário definir funções projetoras, pois os coeficientes das ondas parciais, independente destes, são sempre iguais à unidade para os estados de caroço.

Obtida a expressão 2.60 e através do valor esperado de um operador  $A$ , pode-se obter as quantidades físicas de interesse. Já que o operador  $A$  vem da função de onda verdadeira que foi reconstruída ou da função de onda auxiliar:

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tau^t A \tau | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle, \quad (2.64)$$

onde  $f_n$  são as ocupações dos estados de valência,  $n$  é o índice que designa o número de banda, dos pontos  $\vec{k}$  e de *spin* e  $N_c$  é o número de estados do caroço. A primeira soma ocorre para os estados de valência e a segunda para os estados do caroço  $|\phi_n^c\rangle$ .

Reescrevendo o valor esperado com as contribuições individuais, temos:

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n (\langle \tilde{\psi}_n | A | \tilde{\psi}_n \rangle + \langle \psi_n^1 | A | \psi_n^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_n^1 | A | \tilde{\psi}_n^1 \rangle) + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle. \quad (2.65)$$

Nesse caso, a densidade eletrônica, pode ser escrita como:

$$\rho(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) + \sum_R (\rho_R^1(\vec{r}) - \tilde{\rho}_R^1(\vec{r})). \quad (2.66)$$

No que se refere à energia total, também se divide em três partes:

$$E([\tilde{\psi}_n], R_i) = \tilde{E} + \sum_R (E_R^1 + \tilde{E}_R^1). \quad (2.67)$$

As funções suaves estão relacionadas às ondas planas  $\tilde{E}$ , avaliadas sobre um *grid* igualmente espaçado no espaço real e recíproco, sendo similar às expressões de PPs:

$$\begin{aligned} \tilde{E} = \sum_n \langle \tilde{\psi}_n | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\psi}_n \rangle + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\tilde{\rho}(\vec{r}) + \tilde{Z}(\vec{r})][\tilde{\rho}(\vec{r}') + \tilde{Z}(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ + \int d^3r \tilde{\rho}(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\tilde{\rho}]) + \int d^3r v(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.68)$$

onde  $\tilde{Z}(\vec{r})$  é uma dependência angular da densidade do caroço. Os dois últimos termos consistem em correções centradas nos átomos e podem ser avaliadas com uma expansão de harmônicos esféricos sobre um *grid* radial. Para descrever a estrutura nodal das funções de onda, é necessário um *grid* radial logarítmico que, fica mais denso próximo ao núcleo.

$$\begin{aligned} E_R^1 = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_{c,R}} \langle \psi_n^c | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_n^c \rangle \\ + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\rho^1(\vec{r}) + Z(\vec{r})][\rho^1(\vec{r}') + Z(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d^3r \rho^1(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\rho^1]), \end{aligned} \quad (2.69)$$

$$\begin{aligned} \tilde{E}_R^1 = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \psi_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_j \rangle + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\tilde{\rho}^1(\vec{r}) + \tilde{Z}(\vec{r})][\tilde{\rho}^1(\vec{r}') + \tilde{Z}(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ + \int d^3r \tilde{\rho}^1(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\tilde{\rho}^1]) + \int d^3r \bar{v}(\vec{r}) \tilde{\rho}^1(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.70)$$

onde para definir a densidade de carga nuclear,  $Z(\vec{r})$ , faz-se a soma das funções  $\delta$  sobre os sítios nucleares,  $Z(\vec{r}) = -\sum_R Z_R \delta(\vec{r} - \vec{R})$ , em que  $Z_R$  é o número atômico. Nas equações (2.68) e (2.70) introduziu-se um potencial  $v(\vec{r})$  e  $\bar{v}(\vec{r})$ , isso porque o potencial auto-consistente resultante das ondas planas não é suave. Com isso, auxilia-se na convergência das ondas planas, sem alterar os resultados.

Agora que o funcional de energia total é conhecido, podem-se obter as forças, já que



são derivadas parciais em relação às posições atômicas. Lembrando que o potencial é a derivada da energia potencial em relação à densidade, partindo desse ponto, outras quantidades que caracterizam o sistema podem ser avaliadas. As aproximações no método PAW ficam incorporadas no funcional de energia total, com a expansão de ondas planas para funções de ondas auxiliares controladas pela energia de corte de ondas planas:  $E_c = \frac{1}{2}G_{max}^2$ , e as expansões em ondas parciais.

## 2.8 Pacote Computacional VASP

O VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) [105, 106] consiste em um pacote computacional para modelagem de materiais em escala atômica, com cálculos de estrutura eletrônica e dinâmica molecular [107]. Em nosso trabalho, realizamos os cálculos computacionais com o VASP [105, 106], principalmente, devido ao sucesso dos resultados e à alta eficiência que esse código apresenta, além do esquema de paralelização [10], o qual aumenta a rapidez dos cálculos.

O VASP permite cálculos de otimização estrutural, dinâmica molecular, estrutura de bandas, densidade dos estados (DOS), propriedades óticas, magnéticas, momento de dipolo, entre outras. No VASP usam-se condições periódicas de contorno, logo, para clusters e NPs, sistemas não-periódicos, os cálculos são possíveis graças a utilização de células unitárias (supercélula), que possuem uma separação suficiente entre suas imagens, para que o sistema possa ser considerado não-periódico.

Um cálculo básico no VASP envolve a construção de quatro arquivos de entrada: INCAR, KPOINTS, POSCAR e POTCAR. O INCAR possui as informações sobre o que será realizado no cálculo, ou seja, parâmetros que controlam como o cálculo será feito, por exemplo, energia de corte, convergência da densidade de carga, convergência da energia total e das forças sobre os átomos, entre outras. O KPOINTS contém informações sobre os pontos  $\vec{k}$ , para a integração da Zona de Brillouin (ver Apêndice A sobre Sistemas Periódicos). O POSCAR possui as informações que descrevem a estrutura do sistema, isto é, os parâmetros de rede, os vetores da rede de Bravais e as coordenadas dos átomos. No caso de clusters e NPs, o POSCAR possui informações para a construção de uma “caixa” (supercélula), que será usada para evitar interação entre o sistema não-periódico e suas imagens. Por fim, o POTCAR contém a identificação das espécies químicas, ou seja, todas as informações necessárias para o cálculo das espécies químicas envolvidas, por exemplo, elétrons de valência, parâmetros energéticos, entre outros., lembrando que o POTCAR é fornecido juntamente com o pacote computacional para cada elemento químico e tipo de metodologia.

Cabe ressaltar que todos os cálculos realizados passaram, em um primeiro momento, pela fase de testes de convergência (mais detalhes no Apêndice B), onde os principais parâmetros de cálculo foram testados como, por exemplo, energia de corte, número de pontos  $\vec{k}$ , tamanho de caixa, critérios de convergência de energia e força, entre outros. Nesse sentido, os detalhes computacionais e alguns exemplos de testes de convergência podem ser encontrados no Apêndice B.

### 3 CRISTAIS DE MTs E NANOPARTÍCULAS $MT_{55}$ (MT = Y, Zr, Nb, Mo, Tc e Pt)

Antes do estudo das nanoligas PtMT, faz-se interessante entender como esses sistemas se comportam nas fases de *bulk* e de NPs com 55 átomos unárias (monometálicas). O estudo de Y, Zr, Nb, Mo, Tc e Pt na fase *bulk* (ou cristalina) apresenta aspectos importantes como, por exemplo, o teste da metodologia empregada nesse trabalho através do estudo de sistemas bem conhecidos (cristais de MTs) e, também, a obtenção de propriedades que possam ser comparadas, posteriormente, com o sistemas nanométricos. Os detalhes computacionais e os testes de convergência são apresentados no Apêndice B.

#### 3.1 Estrutura Cristalina e Parâmetros Estruturais (*bulk*)

As propriedades para os *bulks* (MT = Y, Zr, Nb, Mo, Tc e Pt) foram estudadas, considerando as quatro principais redes cristalinas: cúbica simples (sc), cúbica de corpo centrado (bcc), cúbica de face centrada (fcc) e hexagonal compacta (hcp), as quais podem ser vistas na Tabela 3.1. As estruturas mais estáveis que obtivemos para cada cristal de MT estudado estão de acordo com a literatura [108]. Para Nb e Mo encontramos a estrutura bcc, para Pt a fcc e para Y, Zr e Tc a estrutura hcp. Os parâmetros de rede apresentam uma pequena variação em relação aos valores experimentais, os maiores desvios ocorrem para a Pt, 1,3% [108]. Nossos resultados apresentam excelente concordância com cálculos teóricos que também fazem uso da DFT [109].

É possível estabelecermos o tamanho dos átomos estudados para cada sistema, para isso, calculamos o raio atômico ( $R^{MT}$ ) diretamente de nossos cálculos, usando o modelo de esferas rígidas e considerando, assim, a distância entre os vizinhos mais próximos. Isto funciona muito bem para sistemas cúbicos, porém, pode apresentar diferenças para a estrutura hexagonal com uma grande proporção  $c_0/a_0$ , como mostrado na Tabela 3.1. Para resolver este problema, empregamos o conceito de número de coordenação efetivo, onde são obtidos valores de comprimentos médios de ligação entre os átomos,  $d_{av}$ , e uma média do número de coordenação efetivo, ECN.

No método ECN atribui-se um peso diferente para cada comprimento de ligação, a partir do uso de uma função peso. Com isso, os átomos mais próximos possuem um peso maior, enquanto os mais distantes, possuem um peso menor, pois contribuem em menor intensidade. Esse método é diferente do comumente empregado, assim, podemos escrever:

$$ECN_i = \sum_j \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right], \quad (3.1)$$

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

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

$d_{av}^i$  é obtido de maneira auto-consistente. Logo, o ECN pode ser escrito como:

$$ECN = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N ECN_i, \quad (3.3)$$

deste modo, podemos escrever o  $d_{av}$  como:

$$d_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{av}^i, \quad (3.4)$$

com  $N$  sendo o número total de átomos do cluster.

Tabela 3.1 - Propriedades de *bulk*: parâmetros de rede ( $a_0$  e  $c_0$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ), raio atômico  $R^{MT}$ , número de coordenação efetivo (ECN), momento magnético total ( $m_T$ ) e energia de coesão por átomo ( $E_{coe}$ ). Com  $c_0/a_0 = 1,55$  (Y), 1,60 (Zr), 1,82 (Nb), 1,77 (Mo), 1,60 (Tc) e 1,73 (Pt) na estrutura hcp. Os valores entre parênteses são as variações em porcentagem (%) em relação aos valores experimentais [108].

		$a_0$ (Å)	$d_{av}$ (Å)	$R^{MT}$ (Å)	ECN	$m_T$ ( $\mu_B$ )	$E_{coe}$ (eV)
Y	sc	3,26	3,26	1,63	6,0	0,02	-3,38
	bcc	4,03	3,60	1,80	11,6	0,49	-4,06
	fcc	5,05	3,57	1,78	12,0	0,00	-4,16
	<b>hcp</b>	<b>3,65 (0,0%)</b>	<b>3,59 (1,1%)</b>	<b>1,79 (0,5%)</b>	<b>11,9 (0,9%)</b>	<b>0,00 (0,0%)</b>	<b>-4,18 (4,3%)</b>
Zr	sc	2,90	2,90	1,45	6,0	0,00	-5,41
	bcc	3,56	3,18	1,59	11,6	0,00	-6,21
	fcc	4,51	3,19	1,59	12,0	0,02	-6,25
	<b>hcp</b>	<b>3,23 (0,0%)</b>	<b>3,21 (1,2%)</b>	<b>1,60 (0,0%)</b>	<b>11,9 (0,2%)</b>	<b>0,00 (0,0%)</b>	<b>-6,29 (0,5%)</b>
Nb	sc	2,71	2,72	1,36	6,0	0,00	-5,99
	bcc	<b>3,31 (0,3%)</b>	<b>2,95 (3,1%)</b>	<b>1,47 (0,0%)</b>	<b>11,6 (3,1%)</b>	<b>0,01 (0,0%)</b>	<b>-6,96 (8,0%)</b>
	fcc	4,21	2,98	1,49	12,0	0,00	-6,64
	hcp	2,87	2,96	1,48	11,4	0,00	-6,67
Mo	sc	2,60	2,60	1,30	6,0	0,00	-5,13
	bcc	<b>3,16 (0,3%)</b>	<b>2,82 (3,7%)</b>	<b>1,41 (0,7%)</b>	<b>11,6 (3,1%)</b>	<b>0,00 (0,0%)</b>	<b>-6,29 (7,8%)</b>
	fcc	4,00	2,83	1,41	12,0	0,00	-5,87
	hcp	2,75	2,82	1,41	11,7	0,00	-5,85
Tc	sc	2,53	2,53	1,26	6,0	0,00	-5,89
	bcc	3,07	2,75	1,37	11,6	0,00	-6,68
	fcc	3,87	2,74	1,37	12,0	0,00	-6,82
	<b>hcp</b>	<b>2,75 (0,4%)</b>	<b>2,73 (0,7%)</b>	<b>1,36 (0,0%)</b>	<b>11,9 (0,2%)</b>	<b>0,00 (0,0%)</b>	<b>-6,93 (1,2%)</b>
Pt	sc	2,62	2,63	1,31	6,0	0,02	-4,94
	bcc	3,17	2,82	1,41	11,6	0,00	-5,29
	fcc	<b>3,97 (1,3%)</b>	<b>2,81 (1,4%)</b>	<b>1,40 (0,7%)</b>	<b>12,0 (0,0%)</b>	<b>0,00 (0,0%)</b>	<b>-5,38 (7,9%)</b>
	hcp	2,76	2,81	1,40	11,8	0,02	-5,32

Assim, o raio atômico é calculado, segundo o modelo de esferas rígidas, por  $R^{\text{MT}} = d_{av}/2$  e os valores do raio atômico para os sistemas estudados são mostrados na Tabela 3.1. Para as estruturas cristalinas de menor energia, encontramos  $R^{\text{MT}} = 1,79 \text{ \AA}$  (Y),  $1,60 \text{ \AA}$  (Zr),  $1,47 \text{ \AA}$  (Nb),  $1,41 \text{ \AA}$  (Mo),  $1,36 \text{ \AA}$  (Tc) e  $1,40 \text{ \AA}$  (Pt). Os valores obtidos apresentam excelente concordância com a literatura [108], onde apenas Mo e Pt apresentam pequenos desvios de 0,7% em relação aos dados experimentais [108]. O conhecimento dos tamanhos atômicos faz-se muito importante para o posterior uso dessas informações no estudo dos sistemas na configuração de nanoligas.

O ECN para as estruturas cristalinas mais estáveis é de 12 para Pt, enquanto para Y, Zr e Tc o ECN  $\approx 12$  e para Nb e Mo, ECN = 11,6. Nb e Mo, com estrutura cristalina bcc, possuem valores de coordenação usuais de 8, apesar da estrutura bcc ser considerada compacta. Isso ocorre, pois leva-se em consideração apenas os primeiros vizinhos. Porém, usando o ECN, obtém-se o valor de 11,6, porque além da primeira esfera de coordenação o ECN também atribui um peso não nulo para a segunda esfera de coordenação da rede bcc, que possui átomos próximos à primeira esfera.

Da Tabela 3.1 pode-se obter um melhor entendimento da relação entre raio atômico e ambiente de coordenação, a qual pode ajudar no entendimento da estrutura atômica das NPs. Fazendo uso dos sistemas cristalinos de MTs nas várias estruturas cristalinas, constatamos uma relação interessante entre  $R^{\text{MT}}$  e o ECN, verificando para isso, a coordenação efetiva para cada sítio atômico. Constatamos que o raio atômico é menor para os sistemas de menor coordenação, por exemplo, a estrutura sc que possui ECN = 6, o qual pode ser explicado como segue. O mesmo número de elétrons são compartilhados por um menor número de ligações e, portanto, as ligações são mais fortes e de menor comprimento. Além disso, descobrimos que o  $R^{\text{MT}}$  é quase o mesmo para o ECN de 11,5 a 12,0 e, portanto, podemos concluir que apenas diferenças muito grandes no ECN produzem mudanças consideráveis no raio atômico.

A energia de coesão  $E_{\text{coe}}$  para os cristais é calculada através da expressão:

$$E_{\text{coe}} = E_{\text{tot}}^{\text{bulk}} - E_{\text{tot}}^{\text{átomo livre}}, \quad (3.5)$$

onde  $E_{\text{tot}}^{\text{bulk}}$  é a energia total da fase cristalina por átomo e  $E_{\text{tot}}^{\text{átomo livre}}$  é a energia total do átomo livre. Podemos ver na Tabela 3.1, como bem conhecido da literatura, que a energia de coesão segue o padrão determinado pela ocupação dos estados  $d$ , ou seja, segue o modelo de ocupação de estados  $d$  ligantes e anti-ligantes. Os desvios nos valores da energia de coesão são maiores do que os desvios para os parâmetros de rede, isto é, o maior desvio é de 8,0% para Nb, que também é consistente com os cálculos anteriores que

usam DFT [109]. Entretanto, há uma boa concordância com os valores experimentais [108], assim como esperado.

Por fim, os cálculos das propriedades magnéticas, mais especificamente do momento magnético total, para os cristais de MTs consiste na confirmação final de que a metodologia que estamos empregando para os MTs é apropriada. Como esperado [108], observamos que os cristais de MTs na fase cristalina não possuem momento magnético, fato confirmado em nossos cálculos (Tabela 3.1).

## 3.2 NPs Unárias de $MT_{55}$

### 3.2.1 Geração das Estruturas

Dado o fato que as estruturas geométricas de sistemas de MTs em nanoescala podem ou não ser fragmentos que preservam a simetria e geometria dos cristais, cabe encontrar via teoria, uma maneira de explorar o espaço amostral, buscando as configurações de mais baixa energia e seus isômeros. Nesse sentido, a ideia básica para ampliar o entendimento atomístico consiste em encontrar as estruturas de mais baixa energia para as NPs com 55 átomos e, dessa maneira, ampliar o conhecimento das principais propriedades desses sistemas.

Para obter um conjunto confiável e diversificado de NPs de 55 átomos, contendo a estrutura de menor energia e seus isômeros, criamos uma estratégia de geração de estruturas baseada em *design principles*, que consiste em um método de geração de estruturas que leva em conta todas as informações e conhecimento disponíveis para geração das NPs de 55 átomos. Além disso, neste conjunto foram incluídas diferentes configurações reportadas na literatura [3, 18, 20, 29, 30, 110–114].

Assim, nosso conjunto amostral consiste em diversas configurações, dentre estas, estruturas de alta simetria *closed-packed*, distorcidas, irregulares, simétricas e fragmentos cristalinos. Por exemplo, o modelo cuboctaedro ( $CUB_{55}$ ) [3], icosaedro ( $ICO_{55}$ ) [3, 20], politetraedro ( $PTH_{55}$ ) [113], tetraedro ( $THL_{55}$ ) [114], icosaedro irregular ( $IRICO_{55}$ ) [30], estruturas distorcidas com caroço reduzido - menor que 13 átomos ( $DRC_{55}$ ) [18, 110]. As estruturas  $DRC_{55}$  apresentam de 8 a 11 átomos na região do caroço em comparação com o  $ICO_{55}$  que possui 13 átomos nessa região. Também incluímos fragmentos cristalinos, ou seja, segmentos de 55 átomos extraídos das estruturas cristalinas fcc e hcp, que chamaremos de estruturas  $FCC_{55}$  e  $HCP_{55}$  [29, 30].

Além disso, consideramos o cruzamento estrutural entre os sistemas, isto é, a estrutura mais estável para um determinado  $MT_{55}$  foi usada como configuração inicial para os

demais sistemas. Para finalizar, incluímos algumas estruturas obtidas via cálculos de dinâmica molecular combinada com *simulated annealing*. Com isso, foram geradas em torno de 30 configurações para cada  $MT_{55}$ , onde procuramos incluir os diversos tipos estruturais que melhor representam as geometrias possíveis para NPs com 55 átomos. No Apêndice C são mostrados alguns isômeros das estruturas de  $MT_{55}$ , para evidenciar a diversidade estrutural incluída em nosso trabalho.

As estruturas  $CUB_{55}$  (simetria  $O_h$ ) e  $ICO_{55}$  (simetria  $I_h$ ), são estruturas compostas por um caroço compacto com 13 átomos, ou seja, um átomo central e uma camada com 12 átomos equivalentes e equidistantes, os demais átomos (42) estão na superfície e diretamente expostos à região de vácuo. No entanto, o número de átomos de caroço não é o mesmo para todos os modelos estruturais, por exemplo, a configuração  $THL_{55}$  lembra a geometria tetraédrica, com a região de caroço composta por uma pirâmide tetragonal com 10 átomos, os 45 átomos restantes formam quatro superfícies fcc (111). Ao contrário dos modelos  $ICO_{55}$ ,  $CUB_{55}$  e  $THL_{55}$ , os quais são estruturas únicas e bem definidas, ou seja, existe apenas uma configuração, as nomenclaturas  $PTH_{55}$  e  $DRC_{55}$  designam um conjunto de configurações com características particulares. Por exemplo,  $PTH_{55}$  indica estruturas formadas por um politetraedro com 12 a 14 átomos no caroço e, assim, 43 a 41 átomos na superfície, respectivamente. Dessa forma, construímos um conjunto interessante de estruturas para testar as tendências energéticas para um tamanho de caroço particular.

As estruturas  $DRC$  são compostas por várias configurações distorcidas com 7 a 10 átomos na região de caroço, enquanto os demais átomos encontram-se na superfície, formando uma série de hexágonos que imitam uma superfície fcc (111). As estruturas de fragmentos cristalinos são segmentos das redes cristalinas fcc e hcp, onde um reduzido número de átomos de borda são considerados [29, 30]. O empilhamento ideal das camadas ao longo da direção [111] é usado, isto é,  $\cdots ABCABC \cdots$ , porém, configurações com falhas de empilhamento também são usadas ( $\cdots ABCBAC \cdots$ ). Por exemplo, o  $CUB_{55}$ , com simetria  $O_h$ , é um fragmento regular de uma rede fcc, com um átomo no centro da estrutura, contudo, fragmentos com falhas de empilhamento podem levar a estruturas sem o átomo central, aumentando a área de superfície. Alguns fragmentos  $FCC_{55}$  e  $HCP_{55}$  são estruturas com uma área de superfície ampliada, com 44 a 47 átomos. Uma das configurações  $HCP_{55}$  é a estrutura *wheel* ( $WHE_{55}$ ) com um duplo defeito, a qual contém 7 átomos no caroço e consiste em uma estrutura de três camadas.

Em suma, geramos um conjunto diversificado de estruturas de 55 átomos para cada  $MT$  considerado nesse trabalho. Na Figura 3.1 destacamos algumas propriedades como: energia relativa total ( $\Delta E_{tot} = E_{tot}^{Conf. i} - E_{tot}^{ICO}$ ),  $m_T$ ,  $d_{av}$  e ECN para todas as configurações geradas (propriedades *versus* número de configurações). Essa figura tem a função de res-

saltar o intervalo energético dos conjuntos estruturais obtidos e calculados e destacar a diversidade estrutural do nosso conjunto, bem como, mostrar o fato de termos considerado configurações variadas em termos de propriedades eletrônicas (momento magnético).

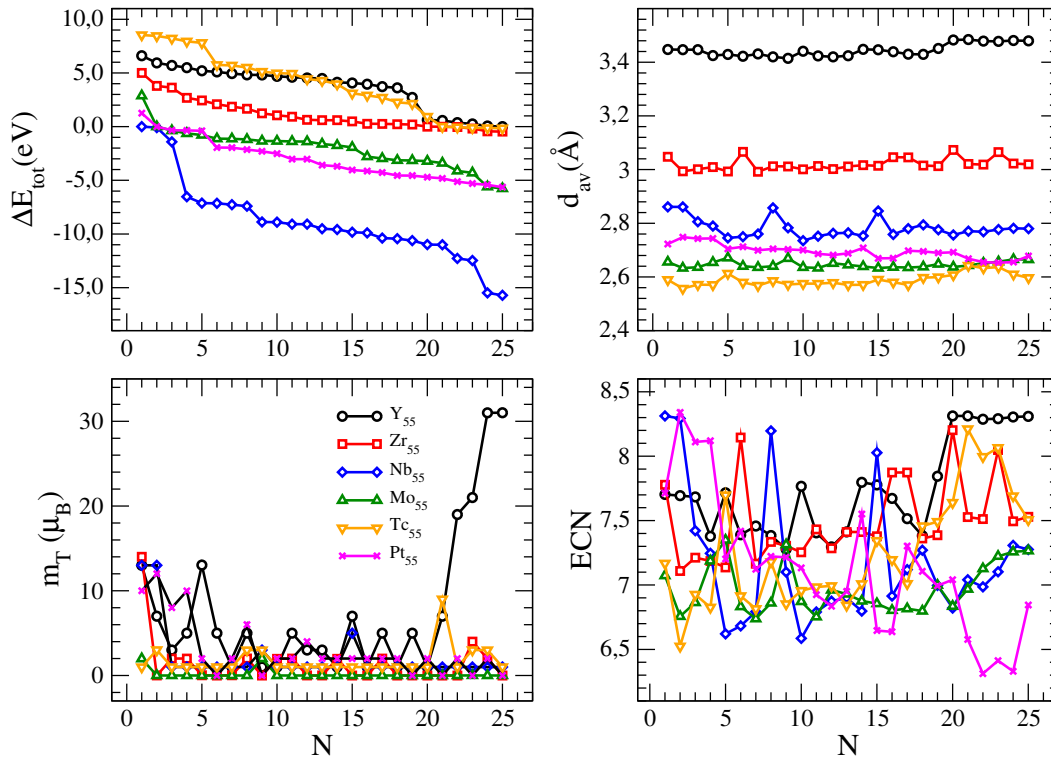


Figura 3.1 - Energia relativa total ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{\text{av}}$ ) e número de coordenação efetivo (ECN) em relação ao número de configurações (N) geradas para as NPs de MT<sub>55</sub>.

Para facilitar as posteriores análises de propriedades, iremos considerar dois ambientes estruturais nas NPs. Levando em consideração o modelo ICO, teremos a região do caroço (ou *core*), formada pelos 13 átomos internos e a região da superfície (ou *shell*) com os átomos diretamente “expostos ao vácuo”, composta por 42 átomos. Assim, todos os tipos estruturais podem ser diferenciados nessas duas regiões, de superfície com 42 – 47 átomos diretamente expostos e a região de caroço com 13 – 8 átomos.

### 3.2.2 Propriedades Energéticas

Como mencionado acima, um grande número de configurações foi calculado para cada sistema. Abaixo, discutiremos as seis estruturas mais importantes para NPs de MT<sub>55</sub>, as quais incluem as configurações de mais baixa energia: HCP<sup>Nb</sup>, HCP<sup>Mo</sup>, FCC, DRC<sup>Pt</sup>, DRC<sup>Zr</sup> e ICO. Para essas estruturas, focaremos nas propriedades energéticas como a energia de ligação por átomo ( $E_b = [E_{\text{tot}}^{\text{Conf.}i} - 55E_{\text{tot}}^{\text{átomo livre}}]/55$ ) e a energia relativa



total por NP ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ), além de outras propriedades importantes que são resumidas na Tabela 3.2.

A Tabela 3.2 mostra uma comparação entre as configurações mais estáveis obtidas para os MTs estudados, com as configurações que possuem a mesma característica das estruturas mais estáveis. Assim, temos uma comparação direta entre as configurações HCP<sup>Nb</sup>, HCP<sup>Mo</sup>, FCC, DRC<sup>Pt</sup>, DRC<sup>Zr</sup> e ICO com 55 átomos.

Tabela 3.2 - Propriedades das NPs MT<sub>55</sub>: energia relativa total ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ); energia de ligação por átomo ( $E_b$ ); comprimento médio de ligação para todos os átomos ( $d_{av}$ ), átomos de caroço ( $d_{av}^c$ ) e átomos de superfície ( $d_{av}^s$ ); número de coordenação efetivo para todos os átomos (ECN), átomos de caroço (ECN<sup>c</sup>) e átomos de superfície (ECN<sup>s</sup>); número de átomos de caroço ( $N^c$ ) e de superfície ( $N^s$ ); momento magnético total ( $m_T$ ), para as estruturas HCP<sup>Nb</sup>, HCP<sup>Mo</sup>, FCC, DRC<sup>Pt</sup>, DRC<sup>Zr</sup> e ICO.

		$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	$E_b$ (eV)	$d_{av}$ (Å)	$d_{av}^c$ (Å)	$d_{av}^s$ (Å)	ECN	ECN <sup>c</sup>	ECN <sup>s</sup>	$N^c/N^s$	$m_T$ ( $\mu_B$ )
Y <sub>55</sub>	HCP <sup>Nb</sup>	3,97	-3,31	3,44	3,47	3,43	7,66	11,17	6,78	11/44	1
	HCP <sup>Mo</sup>	2,72	-3,33	3,45	3,46	3,45	7,84	11,13	7,02	11/44	5
	FCC	6,61	-3,26	3,45	3,53	3,44	7,70	11,67	7,02	8/47	13
	DRC <sup>Pt</sup>	4,82	-3,29	3,42	3,49	3,40	7,38	10,67	6,65	10/45	5
	DRC <sup>Zr</sup>	4,07	-3,31	3,45	3,53	3,43	7,78	11,47	6,96	10/45	7
	<b>ICO</b>	<b>0,00</b>	<b>-3,38</b>	<b>3,48</b>	<b>3,45</b>	<b>3,49</b>	<b>8,31</b>	<b>11,62</b>	<b>7,30</b>	<b>13/42</b>	<b>31</b>
Zr <sub>55</sub>	HCP <sup>Nb</sup>	0,49	-5,23	3,01	3,06	3,00	7,38	10,67	6,56	11/44	0
	HCP <sup>Mo</sup>	-0,44	-5,25	3,02	3,06	3,01	7,49	10,63	6,70	11/44	2
	FCC	3,63	-5,17	3,00	3,14	2,98	7,21	11,37	6,50	8/47	2
	DRC <sup>Pt</sup>	0,60	-5,23	3,01	3,14	2,98	7,41	11,39	6,63	9/46	0
	<b>DRC<sup>Zr</sup></b>	<b>-0,46</b>	<b>-5,25</b>	<b>3,02</b>	<b>3,12</b>	<b>3,00</b>	<b>7,53</b>	<b>11,09</b>	<b>6,74</b>	<b>10/45</b>	<b>0</b>
	ICO	0,00	-5,24	3,07	3,06	3,07	8,20	11,36	7,22	13/42	0
Nb <sub>55</sub>	<b>HCP<sup>Nb</sup></b>	<b>-15,71</b>	<b>-5,71</b>	<b>2,78</b>	<b>2,85</b>	<b>2,76</b>	<b>7,28</b>	<b>11,46</b>	<b>6,24</b>	<b>11/44</b>	<b>1</b>
	HCP <sup>Mo</sup>	-15,48	-5,70	2,78	2,85	2,76	7,31	11,45	6,27	11/44	1
	FCC	-8,90	-5,58	2,74	2,96	2,70	6,59	12,44	5,59	8/47	1
	DRC <sup>Pt</sup>	-9,09	-5,59	2,76	2,93	2,73	6,87	11,21	6,02	9/46	1
	DRC <sup>Zr</sup>	-12,28	-5,65	2,77	2,89	2,74	6,99	11,37	6,02	10/45	1
	ICO	0,00	-5,42	2,86	2,82	2,87	8,31	11,67	7,27	13/42	13
Mo <sub>55</sub>	HCP <sup>Nb</sup>	-13,15	-4,73	2,67	2,74	2,65	7,26	11,35	6,24	11/44	0
	<b>HCP<sup>Mo</sup></b>	<b>-13,32</b>	<b>-4,74</b>	<b>2,66</b>	<b>2,73</b>	<b>2,64</b>	<b>7,27</b>	<b>11,24</b>	<b>6,28</b>	<b>11/44</b>	<b>0</b>
	FCC	-9,49	-4,67	2,63	2,79	2,60	6,86	11,84	6,01	8/47	0
	DRC <sup>Pt</sup>	-10,95	-4,69	2,64	2,78	2,61	6,97	11,63	5,93	10/45	0
	DRC <sup>Zr</sup>	-11,68	-4,71	2,65	2,76	2,63	7,13	11,92	6,07	10/45	0
	ICO	0,00	-4,50	2,73	2,71	2,74	8,32	11,62	7,30	13/42	28
Tc <sub>55</sub>	HCP <sup>Nb</sup>	3,97	-5,48	2,57	2,68	2,54	7,01	11,71	5,84	11/44	1
	HCP <sup>Mo</sup>	2,71	-5,51	2,57	2,66	2,54	7,01	11,03	5,89	12/43	1
	<b>FCC</b>	<b>-0,15</b>	<b>-5,56</b>	<b>2,60</b>	<b>2,66</b>	<b>2,59</b>	<b>7,51</b>	<b>11,32</b>	<b>6,86</b>	<b>8/47</b>	<b>1</b>
	DRC <sup>Pt</sup>	5,75	-5,45	2,58	2,65	2,57	6,91	10,35	6,24	9/46	1
	DRC <sup>Zr</sup>	2,27	-5,52	2,60	2,67	2,58	7,46	11,49	6,56	10/45	1
	ICO	0,00	-5,56	2,64	2,61	2,65	8,21	11,34	7,24	13/42	9
Pt <sub>55</sub>	HCP <sup>Nb</sup>	-1,95	-4,40	2,71	2,72	2,71	7,42	10,55	6,64	11/44	0
	HCP <sup>Mo</sup>	-2,14	-4,40	2,70	2,70	2,70	7,22	9,73	6,59	11/44	6
	FCC	-4,28	-4,44	2,70	2,77	2,69	7,30	10,94	6,68	8/47	2
	<b>DRC<sup>Pt</sup></b>	<b>-5,64</b>	<b>-4,47</b>	<b>2,68</b>	<b>2,69</b>	<b>2,68</b>	<b>6,85</b>	<b>8,76</b>	<b>6,48</b>	<b>9/46</b>	<b>0</b>
	DRC <sup>Zr</sup>	-4,56	-4,45	2,69	2,69	2,69	6,99	8,92	6,56	10/45	0
	ICO	0,00	-4,37	2,75	2,71	2,76	8,34	11,70	7,30	13/42	12

Observamos que os valores obtidos para a energia de ligação dos  $MT_{55}$  são menores do que os valores para a energia de coesão, mais especificamente, a  $E_b$  das NPs são de 16,5% a 24,6% menores que as respectivas  $E_{coe}$  dos sistemas cristalinos (Tabela 3.1). O que é esperado, devido à presença de um número maior de átomos de superfície em comparação com o número de átomos do caroço na NP (CUB e ICO possuem 13 e 42 átomos no caroço e superfície, respectivamente). O comportamento das energias de ligação e coesão em função do número atômico é o mesmo para ambos os casos (NPs e cristais). Assim, essas tendências podem ser explicadas pelo modelo químico de ocupação dos estados  $d$  ligante e anti-ligante, sendo bem conhecidas para sistemas  $MT_{13}$   $3d$ ,  $4d$  e  $5d$  [115], também obtidos através de cálculos DFT-PBE.

Como visto na Figura 3.2, para  $Y_{55}$  encontramos a estrutura ICO como sendo a estrutura mais estável. Essa estrutura possui 13 átomos no caroço e 42 átomos na superfície e é formada por facetas (111) interconectadas e compostas por seis átomos. Para  $Zr_{55}$  encontramos uma estrutura DRC, com 10 átomos no caroço e 45 átomos na superfície, na qual mantém-se parte de um padrão hexagonal, assim como em uma superfície (111). Em contraste com a  $DRC^{Pt}$ , com 9 átomos no caroço e 46 na superfície, sendo  $-5,64$  eV mais estável que a estrutura  $ICO^{Pt}$ , a estrutura  $DRC^{Zr}$  é apenas  $-0,46$  eV mais estável que a estrutura  $ICO^{Zr}$ . Assim, podemos concluir que a  $Pt_{55}$  tem uma maior tendência por estruturas distorcidas do que  $Zr_{55}$ , além disso, para ambas as estruturas ocorre a redução do caroço e expansão da superfície em comparação com  $Y_{55}$ . Para  $Nb_{55}$ ,  $Mo_{55}$  e  $Tc_{55}$ , as estruturas mais estáveis são fragmentos cristalinos, com suas estruturas mais estáveis sendo  $HCP^{Nb}$  ( $Nb_{55}$ ),  $HCP^{Mo}$  ( $Mo_{55}$ ) e  $FCC$  ( $Tc_{55}$ ). Essas estruturas são  $-15,71$  eV ( $Nb_{55}$ ),  $-13,32$  eV ( $Mo_{55}$ ) e  $-0,15$  eV ( $Tc_{55}$ ) mais estáveis que a estrutura ICO de seus respectivos sistemas. Neste caso, todos os fragmentos de *bulk* apresentam caroço reduzido, com 11 ( $HCP^{Mo}$ ), 11 ( $HCP^{Nb}$ ) e 8 ( $FCC$ ) átomos na região do caroço.

Em geral, otimizações geométricas sem vínculo de simetria podem alterar o modelo estrutural inicial, como podemos ver na Figura 3.2 para os fragmentos cristalinos de alta simetria. Na Figura 3.2, é possível encontrar várias estruturas distorcidas, especialmente, para o modelo HCP. Por exemplo, a estrutura  $HCP^{Mo}$  sofre grandes alterações estruturais ao longo da otimização, o que leva a uma nova configuração, energeticamente degenerada ( $0,02$  eV) com a configuração de mais baixa energia ( $DRC^{Zr}$ ). Os fragmentos de *bulk* hcp são as configurações mais estáveis para  $Nb_{55}$  e  $Mo_{55}$ , embora, sejam estruturalmente diferentes, apenas para  $Nb_{55}$  e  $Mo_{55}$  estas estruturas não são distorcidas e muito próximas em energia, dessa forma, as diferenças energéticas entre  $HCP^{Nb}$  e  $HCP^{Mo}$  é de  $0,23$  eV para  $Nb_{55}$  e  $0,17$  eV para  $Mo_{55}$ , respectivamente. Para casos particulares, as distorções estruturais alteram o número de átomos de caroço e superfície, por exemplo, para  $HCP^{Mo}$

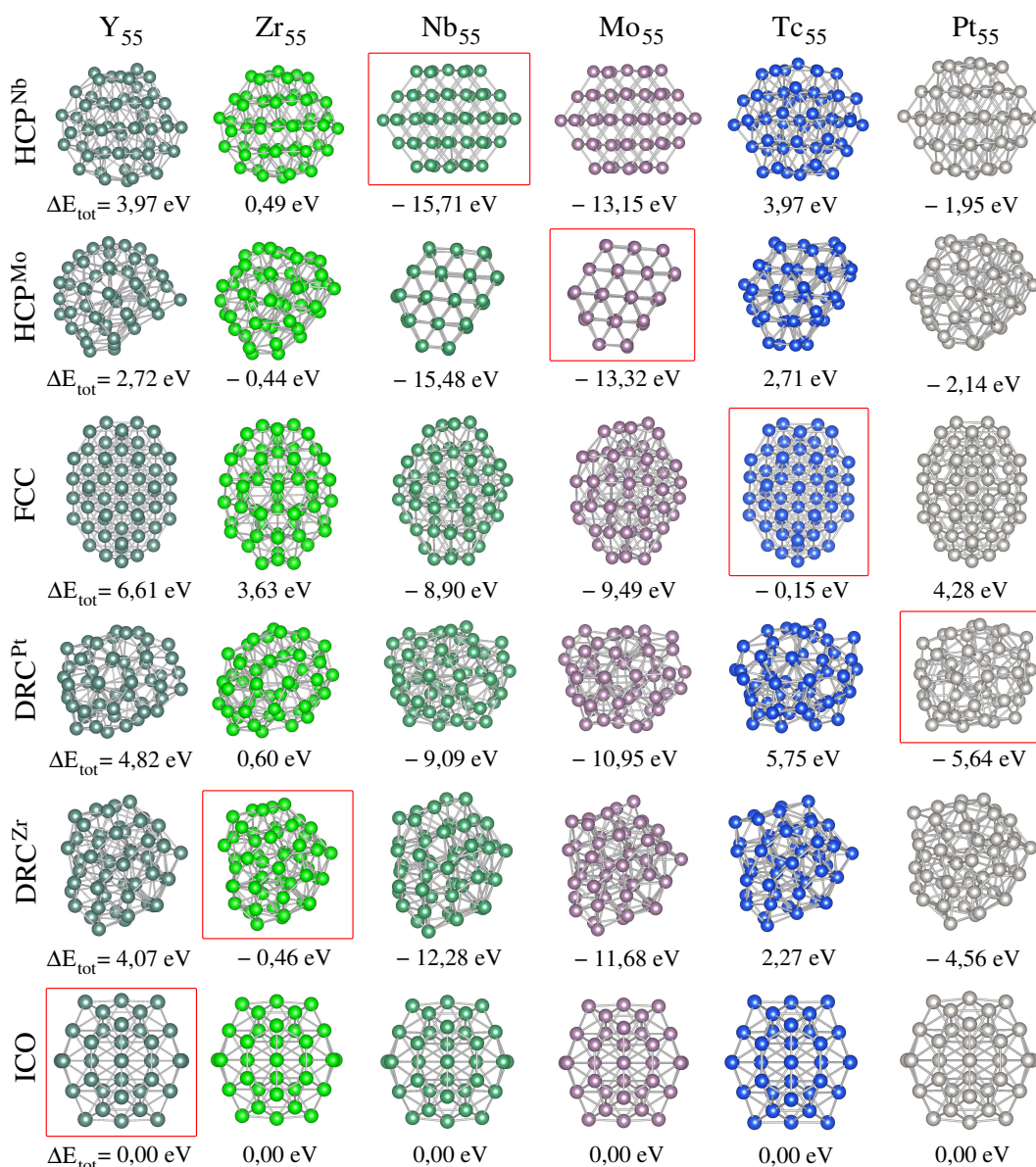


Figura 3.2 - Configurações de estrutura atômica para as NPs Y<sub>55</sub>, Zr<sub>55</sub>, Nb<sub>55</sub>, Mo<sub>55</sub>, Tc<sub>55</sub> e Pt<sub>55</sub>, as quais incluem as seis principais configurações mais estáveis para cada sistema MT<sub>55</sub>. As configurações mais estáveis são destacadas por um quadrado vermelho e abaixo de cada estrutura são mostradas as energias relativas totais ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ). As propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas dessas configurações são apresentados na Tabela 3.2.

(Tc<sub>55</sub>) e DRC<sup>Pt</sup> (Y<sub>55</sub> e Mo<sub>55</sub>), o número de átomos do caroço aumenta em um átomo. Todavia, o modelo ICO tem a absoluta preferência energética para o sistema Y<sub>55</sub>, enquanto é o menos estável para os sistemas de Nb<sub>55</sub> e Mo<sub>55</sub>; e tem uma preferência energética intermediária para os sistemas de Zr<sub>55</sub> e Tc<sub>55</sub> (Tabela 3.2).

As estruturas encontradas como sendo as mais estáveis para MT<sub>55</sub> em nosso trabalho possuem boa concordância com a literatura [18, 29, 30]. Por exemplo, para Pt<sub>55</sub> obtivemos a mesma estrutura DRC reportada em um estudo teórico anterior, também usando

DFT [18]. Nossa estrutura DRC para  $\text{Pt}_{55}$  é  $-1,36$  eV e  $-3,50$  eV mais estável do que as estruturas FCC e HCP, respectivamente, reportadas por Li et al. [29]. Todavia, para  $\text{Y}_{55}$ ,  $\text{Nb}_{55}$ ,  $\text{Mo}_{55}$  e  $\text{Tc}_{55}$  obtivemos exatamente as mesmas estruturas mais estáveis, assim como reportado por Li et al. [29], ou seja, as estruturas ICO, HCP, HCP e FCC, respectivamente. Para  $\text{Zr}_{55}$ , Li et al. [29] encontraram uma estrutura HCP distorcida como sendo a de maior estabilidade, porém, em nosso trabalho encontramos uma estrutura completamente distorcida e sem simetria, ou seja, uma estrutura DRC, que é  $0,03$  eV mais estável que a estrutura HCP distorcida (isto é, ambas são energeticamente degeneradas).

A comparação com trabalhos experimentais também é relevante, por exemplo, Rapps et al. [30] usando a técnica *trapped-ion electron diffraction* (TIED) combinada com cálculos teóricos, obteve uma estrutura ICO irregular (IRICO) para  $\text{Zr}_{55}$  e uma estrutura do tipo PTH para  $\text{Nb}_{55}$  e  $\text{Mo}_{55}$ . Todavia, em nosso trabalho, as estruturas  $\text{DRC}^{\text{Zr}}$ ,  $\text{HCP}^{\text{Nb}}$  e  $\text{HCP}^{\text{Mo}}$  são  $-0,29$  eV,  $-5,87$  eV e  $-4,99$  eV mais estáveis do que as respectivas estruturas reportadas por Rapps et al. [30]. Para  $\text{Zr}_{55}$ , a diferença de energia é relativamente pequena,  $5$  meV por átomo, porém, não é o caso para  $\text{Nb}_{55}$  e  $\text{Mo}_{55}$ . Essa discrepância pode estar relacionada com diversos fatores, (i) a exploração da superfície de energia potencial que realizamos é baseada apenas em cálculos de energia total DFT-PBE para uma ampla variedade de configurações (compactas, distorcidas, irregulares, fragmentos cristalinos etc.) otimizadas por gradiente conjugado, como implementado no VASP. Enquanto, Rapps empregou potenciais de pares, empíricos, como gerador estrutural para obter um conjunto de candidatos que produz as melhores estruturas para os dados TIED, os quais foram otimizados por cálculos DFT-GGA. Assim os dados experimentais não foram apenas comparados com dados teóricos ao final das simulações, mas usados como um guia ao longo da busca por candidatos estruturais. (ii) Além disso, nossos cálculos DFT-PBE são realizados à temperatura zero, enquanto os dados TIED foram obtidos à temperatura de  $95$  K e, depois, obtém-se o equilíbrio térmico. (iii) Nossas NPs são neutras e em fase gasosa, sem carga extra ou efeitos de ambiente sendo levados em consideração, enquanto os resultados TIED são obtidos para NPs carregadas, geradas em uma fonte de clusters *magnetron sputter* e aprisionados em uma armadilha *quadrupole ion trap*. (iv) Ambos os cálculos empregam o funcional gradiente generalizado (semi local), porém, com formulações diferentes, ou seja, PBE e B-P86 [116–118], fato que também pode afetar os resultados.

Conseqüentemente, podemos afirmar que possuímos um bom conjunto de configurações de mais baixa energia para  $\text{MT}_{55}$  ( $\text{MT} = \text{Y}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Tc}$  e  $\text{Pt}$ ), fato que confirma nossa metodologia de geração estrutural baseada em *design principles*. Além disso, reporta-se na literatura [18,31,119,120] que NPs de  $\text{Pt}_{55}$ ,  $\text{Zn}_{55}$ ,  $\text{Cd}_{55}$  e  $\text{Au}_{55}$  apresentam a estrutura

DRC como sendo a mais estável, ou seja, estruturas distorcidas de caroço reduzido (8 – 11 átomos) são obtidas para MTs com grande ocupação dos estados  $d$ , onde os efeitos da ocupação dos estados  $d$  anti-ligantes pode ter um papel fundamental. Dessa forma, em nosso trabalho, usando nosso conjunto configuracional, focamos em NPs de MTs sem ocupação dos estados anti-ligantes (MTs do início da série 4d) e mostramos, através da obtenção das estruturas mais estáveis, que a obtenção da estrutura DRC não está relacionada com a ocupação dos estados  $d$  anti-ligantes, mas com diferentes efeitos que serão discutidos nas próximas seções.

### 3.2.3 Propriedades Estruturais

Para estudar as propriedades estruturais das NPs com 55 átomos, empregamos o conceito de coordenação efetivo, que leva em conta o real número de vizinhos de acordo com o alcance dos valores de comprimentos de ligação. A análise de ECN é especialmente boa para configurações distorcidas e de baixa simetria. Os valores de  $d_{av}$  e ECN são mostrados na Tabela 3.1 para os *bulks* e na Tabela 3.2 para as NPs. Na Figura 3.3 são mostradas as tendências para as propriedades estruturais em relação ao número atômico, tanto para os sistemas *bulk* quanto para as NPs  $MT_{55}$ .

Como mencionado, a magnitude da energia de ligação por átomo segue o modelo de ocupação do estado  $d$  ligante e anti-ligante, ou seja, a estabilidade dos sistemas estudados aumenta de Y para Tc, com uma pequena oscilação para Mo. Deste modo, seria de se esperar que o comprimento médio de ligação diminuísse a partir de Y (3,48 Å) (com uma pequena ocupação dos estados  $d$ ) para Tc (2,59 Å) (com quase metade da ocupação dos estados  $d$ ), que pode ser comprovado a partir de nossos cálculos (Figura 3.3 e Tabela 3.2). Assim como há similaridade no comportamento da energia de ligação dos  $MT_{55}$  em relação à energia de coesão dos cristais, também observamos similaridade de comportamentos para os valores de  $d_{av}$  nas NPs e nos *bulks*. Os maiores comprimentos de ligação ocorrem para sistemas com uma pequena ocupação dos estados  $d$ , enquanto os menores comprimentos de ligação ocorrem para sistemas com metade da ocupação da camada  $d$ . Assim, a ocupação dos estados ligantes aumenta até atingir a metade dos estados  $d$  ocupados e o comprimento de ligação tende a diminuir nesse processo. Tal tendência se correlaciona diretamente com a magnitude da energia de ligação desses sistemas.

Da Tabela 3.2 podemos comparar os parâmetros estruturais que caracterizam os modelos estruturais assumidos pelas estruturas mais estáveis. Por exemplo, a estrutura ICO apresenta grandes valores para  $d_{av}$  e ECN em relação às demais configurações (exceto para  $Y_{55}$ ), isso ocorre porque o ICO é uma estrutura de grande coordenação, com um grande número de átomos no caroço (13). A estrutura ICO ideal possui 13 átomos no

caroço com  $ECN = 12$  e 42 átomos na superfície, onde 30 átomos possuem  $ECN = 8$  e 12 átomos com  $ECN = 6$ , resultando em um valor médio de  $ECN = 8,5$ . Todavia, da Tabela 3.2 podemos ver que há uma leve redução nos valores do  $ECN$  para as estruturas ICO devido a diminuição dos comprimentos de ligação para os átomos da superfície, o qual é esperado devido à baixa coordenação desses átomos. Exceto para  $Y_{55}$ , observamos uma grande redução nos valores de  $ECN$  para os outros sistemas  $MT_{55}$ , fato que pode ser explicado devido à redução do número de átomos na região do caroço. Além disso, essas estruturas mais estáveis, exceto  $Y_{55}$ , podem ser divididas em dois comportamentos estruturais diferentes, com  $Zr_{55}$  e  $Pt_{55}$  formando estruturas do tipo DRC ( $DRC^{Pt}$  e  $DRC^{Zr}$ ) e  $Nb_{55}$ ,  $Mo_{55}$  e  $Tc_{55}$  formando estruturas que são fragmentos dos *bulks* HCP ou FCC.

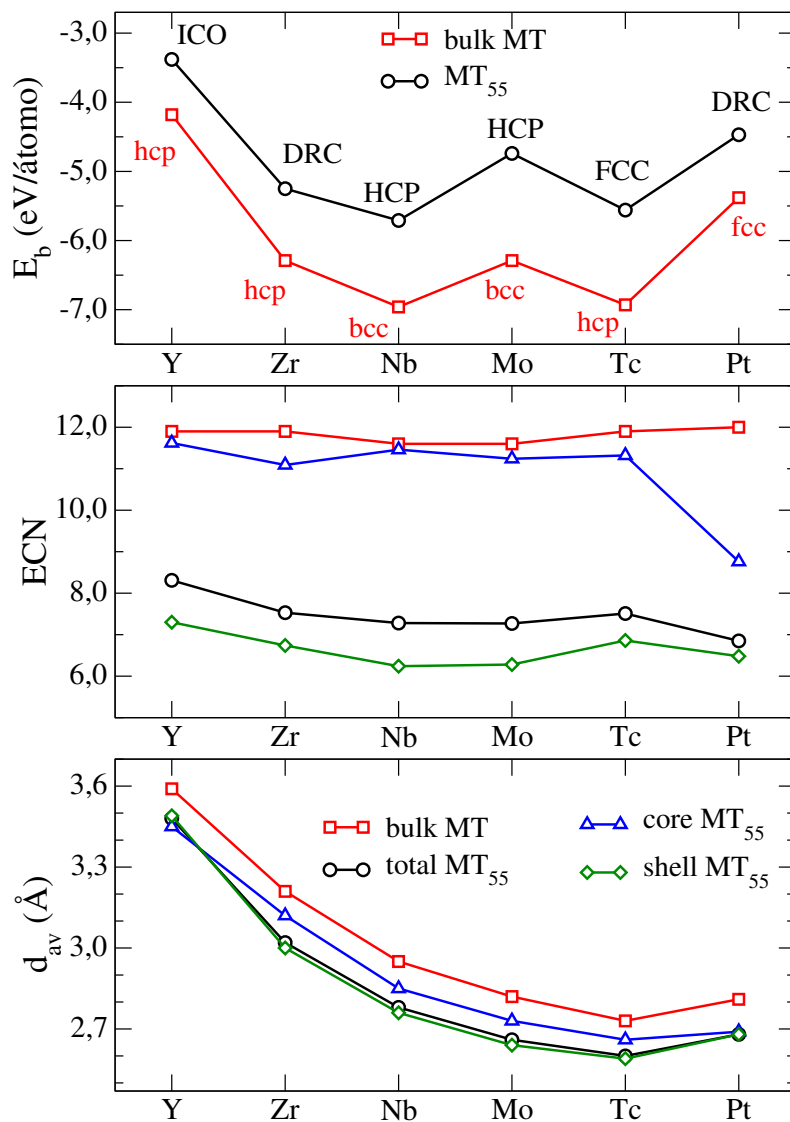


Figura 3.3 - Propriedades energéticas e estruturais para os sistemas  $MT_{55}$  e *bulks* em suas respectivas estruturas mais estáveis. Energia de ligação por átomo ( $E_b$ ), número de coordenação efetivo ( $ECN$ ) e comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) em relação ao número atômico.

Usando o modelo de esferas rígidas em combinação com o cálculo do comprimento de ligação médio, obtivemos uma aproximação para o raio atômico médio para Y, Zr, Nb, Mo, Tc e Pt, os quais são reduzidos por 3, 1; 5, 9; 5, 8; 5, 7; 4, 8 e 4, 6%, respectivamente, em relação aos respectivos raios atômicos dos cristais. Esse comportamento pode ser explicado devido à redução da coordenação indo dos *bulks* para as NPs (Figura 3.3). O qual pode ser facilmente explicado pela redução na coordenação dos átomos  $MT_{55}$  localizados na superfície, afetando os comprimentos de ligação e, assim, o raio atômico. No entanto, os átomos localizados na região de caroço podem contribuir, em particular, para estruturas distorcidas, tal como a DRC, enquanto não há essa contribuição dos átomos do caroço para as estruturas ICO, HCP e FCC. Assim, para quantificar ambas as contribuições, calculamos a média do comprimento de ligação para átomos de caroço e superfície, onde os átomos de superfície são definidos como átomos diretamente expostos à região de vácuo. Inesperadamente, encontramos que a contribuição dos átomos de caroço não é desprezível e tem magnitude similar para todas as supostas configurações mais estáveis. Por exemplo, encontramos que os átomos do caroço possuem raios atômicos menores, em média por 3, 9 (Y); 2, 8 (Zr); 3, 4 (Nb); 3, 2 (Mo); 2, 6 (Tc) e 4, 3% (Pt), comparados com os respectivos raios atômicos dos *bulks*. Enquanto que os átomos da superfície tem redução de 2, 8 (Y); 6, 5 (Zr); 6, 4 (Nb); 6, 4 (Mo); 5, 1 (Tc) e 4, 6% (Pt) em relação aos respectivos cristais. Essa tendência está diretamente relacionada a diminuição da coordenação que ocorre para os átomos da superfície em relação aos átomos do caroço e de ambos em relação ao cristal. Assim, baseado nessas análises, não devemos considerar a região de caroço como um pequeno fragmento do *bulk*, o qual pode ser explicado pela ligação da segunda camada (caroço) na estrutura ICO com os átomos de superfície, isto é, efeitos além dos vizinhos mais próximos são importantes e devem ser considerados.

A tendência do ECN (Figura 3.3) permite a identificação de dois comportamentos bem definidos para a coordenação, ou seja, os átomos do caroço mostram uma tendência muito similar do ECN, indo de Y a Tc, comparado com os respectivos ECNs dos *bulks* (ECN diminui de 1, 2 a 4, 9%). Contudo, os átomos de superfície mostram uma redução na coordenação (38, 7 a 46, 2%) em relação ao *bulk*. Assim, a redução da coordenação dos átomos de superfície está diretamente relacionada com o menor raio atômico dos átomos de superfície em relação aos átomos de caroço. No entanto, para  $Y_{55}$ , embora haja uma redução do ECN dos átomos de caroço para os átomos de superfície, o raio atômico dos átomos de caroço é menor que os de superfície por 1, 2%, favorecendo a estrutura ICO (*core-shell*). Para os demais sistemas, o ECN diminui a partir da região do caroço para a superfície e o raio atômico diminui de 3, 8 (Zr), 3, 2 (Nb), 3, 3 (Mo), 2, 6 (Tc) e 0, 4% (Pt) do caroço para a superfície. Esta redução beneficia as estruturas que possuem caroço reduzido, ou seja, estruturas  $DRC_{55}$  ou fragmentos de *bulk* (HCP e FCC). Dessa forma,

o tipo estrutural para as configurações de MT estão relacionados com as diferenças de tamanho entre os átomos de caroço e os átomos de superfície, adicionado aos efeitos de tensão.

### 3.2.4 Propriedades Eletrônicas

Para melhorar nosso entendimento atômico da estrutura eletrônica de sistemas finitos, calculamos a densidade local de estados (LDOS) para os *bulks* e NPs de  $\text{MT}_{55}$  (caroço e superfície) com as contribuições total, *s*, *p* e *d* (Figura 3.4). Para todos os sistemas, nós realizamos um *broadening* (alargamento) usando função Gaussiana, para melhor visualizar e, assim, poder discutir os resultados sem, no entanto, afetar as conclusões gerais. A LDOS para os sistemas cristalinos consiste em uma estrutura compacta de banda *d*, situada em um intervalo de energia que inicia aproximadamente em  $-4$  eV para o  $\text{Y}_{55}$ , sendo mais expandido para  $\text{Tc}_{55}$  ( $-6$  eV), e segue o preenchimento dos estados *d* ligantes, de Y a Tc.

Como esperado, a contribuição dos estados *p* para a DOS é desprezível para todos os sistemas, enquanto os estados *d* são as contribuições dominantes e com uma razoável contribuição dos estados *s* para energias mais baixas, em particular para Y, o que é esperado devido ao menor número de elétrons *d* comparado com os elétrons *s* ( $4d^14s^2$ ). Deslocando da esquerda para a direita na tabela periódica, o número de estados *d* aumenta e, assim, a energia de Fermi (localizada no zero de energia na Figura 3.4) é deslocada para altas energias e aumenta a ocupação dos estados *d*, alcançando a máxima ocupação para a Pt. A partir da análise de densidade eletrônica, pode-se verificar que os estados ligantes estão localizados em baixas energias, enquanto os estados anti-ligantes estão localizados em altas energias. Assim, esses resultados ajudam a explicar o aumento no valor absoluto da energia de ligação de Y a Tc.

Os sistemas de  $\text{Y}_{55}$  a  $\text{Tc}_{55}$  possuem poucos elétrons ocupando os orbitais  $4d$ , assim, esses sistemas possuem menos estados  $4d$  na região de valência quando comparados com os MTs do final das séries, como no caso da  $\text{Pt}_{55}$ . Para as estruturas de alta simetria ICO  $\text{Y}_{55}$ , há um grande número de estados degenerados, os quais explicam os picos finos bem definidos na LDOS que, por sinal, são bem diferentes dos respectivos sistemas *bulk*. Para os demais sistemas, temos uma DOS total que não segue o comportamento de *bulk*, devido a baixa simetria das configurações mais estáveis, no entanto, existem diferenças de magnitude na DOS total, em regiões de energia particulares, como esperado. Esses sistemas apresentam estruturas de caroço reduzido e observa-se um “alargamento” da DOS, que pode estar associada com a redução na simetria das NPs.

Pelas análises de DOS total, LDOS dos átomos de caroço e superfície, obtivemos que as



contribuições da DOS na região de superfície são dominantes e definem todas as características da DOS total, em particular, devido ao maior número de átomos. Para todos os sistemas, encontramos que os átomos de superfície possuem uma contribuição importante para a LDOS no nível de Fermi ou na região próxima ao nível de Fermi. Além disso, na Figura 3.4 ficam evidenciadas as contribuições dos átomos de caroço e superfície na região

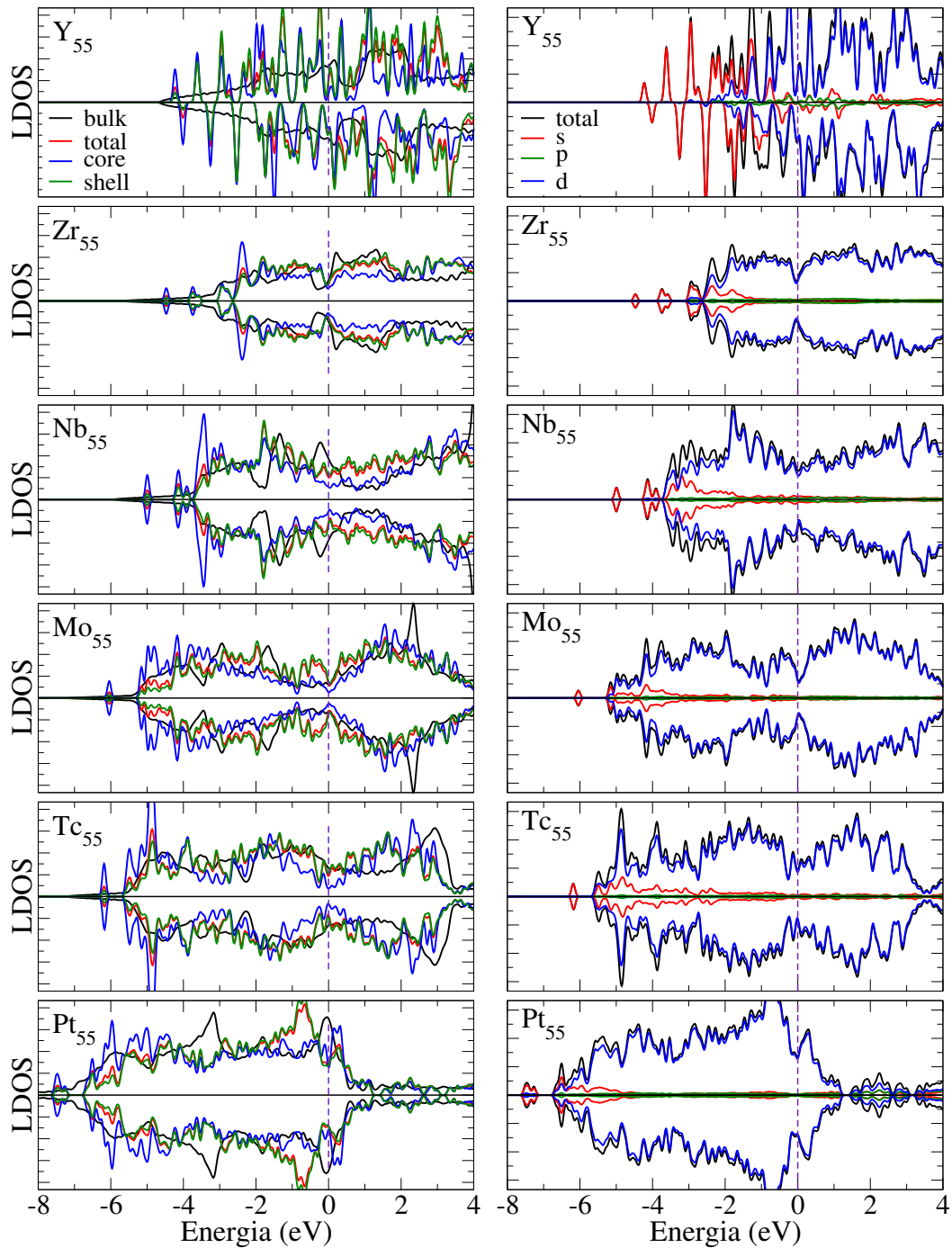


Figura 3.4 - Densidade local de estados (LDOS) para sistemas *bulk* e NPs de  $MT_{55}$  (média para átomos de caroço e superfície) e LDOS para NPs de  $MT_{55}$ , total e parciais *s*, *p* e *d*.

de Fermi. Para Nb, Mo e Tc existe uma contribuição menor da região do caroço no nível de Fermi em relação à região da superfície na DOS, enquanto para Y, Zr e Pt as contribuições são praticamente as mesmas. Este fato destaca um caráter de maior localização eletrônica para as NPs que são fragmentos de *bulks* do que as NPs do tipo ICO ou DRC.

Já é bem conhecido da literatura, que a grande maioria das propriedades dos metais de transição é reflexo do comportamento bem localizado dos elétrons *d* que os constituem. Por outro lado, clusters de metais simples (*sp*) possuem propriedades dominadas pelo comportamento não-localizado dos elétrons *sp*. Esse caráter “delocalizado” leva a formação dos efeitos de camadas eletrônicas que, também, pode estar presente nas NPs de MTs com grande ocupação da camada *d* ou metais nobres. Uma vez que a camada *d* é completa ou quase completamente preenchida, as características dos elétrons *s* se sobressaem. Então, elementos do início e do final das séries dos MTs também possuem comportamentos dominados pela delocalização eletrônica dos elétrons *sp*, enquanto para os MTs restantes (elementos com camada *d* não totalmente preenchida, camadas eletrônicas abertas) os efeitos de localização eletrônica devem ser dominantes.

Para destacar as principais contribuições da DOS, mostramos na Figura 3.4 as contribuições da LDOS para os estados *s*, *p* e *d*. Desta forma, qualitativamente, podemos observar os comportamentos itinerantes e localizados (direcional) para os elétrons de valência das NPs. O comportamento itinerante é dado por uma destacada contribuição *s* na DOS para a banda de valência, por exemplo,  $Y_{55}$ , ou pela reduzida contribuição *d*, como é o caso das NPs de  $Zr_{55}$ , em comparação com os outros MTs, onde a banda de valência contém tanto elétrons *d* quanto *s*. É importante notar que para  $Pt_{55}$  a banda *d* está praticamente completa, conseqüentemente, o comportamento itinerante está presente em relação ao de localização. Por outro lado, para  $Nb_{55}$ ,  $Mo_{55}$  e  $Tc_{55}$  podemos ver da Figura 3.4 uma contribuição *d* dominante (porém, incompleta), a qual é responsável pela localização e comportamento direcional das ligações pendentes. A consequência direta disso é a formação de ordenamentos atômicos bem organizados para as NPs ( $Nb_{55}$ ,  $Mo_{55}$  e  $Tc_{55}$ ), formando fragmentos de *bulk* HCP e/ou FCC.

### 3.2.5 Centro de Gravidade dos Estados *d* Ocupados e Momento Magnético Total

Para obter uma noção do comportamento catalítico das estruturas estudadas, calculamos o centro de gravidade dos estados *d* ocupados,  $C_g^d$ , com respeito ao nível de Fermi, para os  $MT_{55}$ . O  $C_g^d$  para as NPs é dado pela média das contribuições de *spins* majoritários e minoritários. Mostramos também o valor médio de  $C_g^d$  e os valores para os átomos da região de caroço e da superfície (Figura 3.5). No contexto de catálise, a energia de ligação

entre adsorbatos e superfícies metálicas é entendida em termos do modelo de banda  $d$  [121], onde quanto mais perto o centro de gravidade da banda  $d$  é do nível de Fermi, mais forte o adsorbato se liga à superfície. Logo, na Figura 3.5 podemos ver os valores de  $C_g^d$  (média sobre as contribuições de *spin up* e *down*) em comparação direta com as contribuições de caroço e superfície.

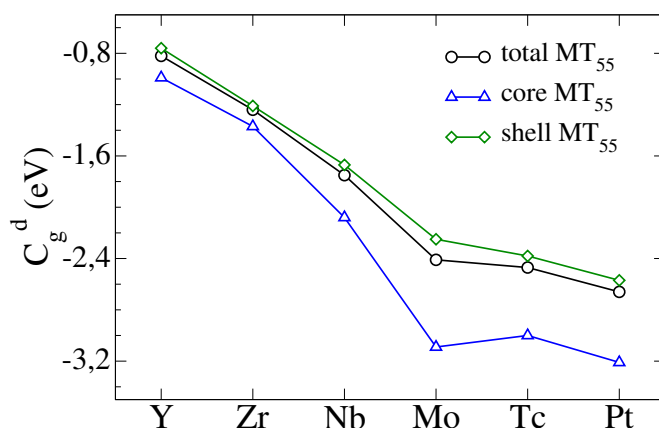


Figura 3.5 - Centro de gravidade dos estados  $d$  ocupados, em relação à energia de Fermi (0,0 eV) para as NPs de  $MT_{55}$  (caroço e superfície).

O  $C_g^d$  é deslocado para mais perto do nível de Fermi, indo da Pt para o Y, onde observa-se uma tendência não linear, como esperado, devido a natureza da localização eletrônica e números de elétrons nos estados  $d$ , para as diferentes configurações geométricas. A localização dos estados  $4d$  é mais acentuada do que para os estados  $5d$  da Pt, haja vista, o maior deslocamento do centro de gravidade dos estados  $4d$  em direção ao nível de Fermi. Considerando as curvas do  $C_g^d$  para caroço e superfície, observamos o claro domínio dos átomos de superfície na reatividade das NPs. Então, após a relaxação estrutural das NPs, átomos de caroço e superfície mudam a coordenação e comprimentos de ligação. A redução do valor de ECN para a região da superfície e os menores comprimentos de ligação (exceto para Y) em relação aos átomos do caroço, causam as diferenças observadas nos valores de  $C_g^d$ .

O momento magnético total é determinado pela diferença entre o número de elétrons com *spin-up* e *spin-down*. De maneira geral, espera-se que sistemas de MTs com baixa dimensionalidade tenham altos valores de momento magnético total, especialmente, devido ao menor número de coordenação. Este é o caso para  $Y_{55}$  ( $31 \mu_B$  por NP), no entanto, esse fato não se estende para as NPs de  $Zr_{55}$ ,  $Nb_{55}$ ,  $Mo_{55}$ ,  $Tc_{55}$  e  $Pt_{55}$ , como podemos ver na Tabela 3.2 para as estruturas mais estáveis. Tais sistemas, de tamanho médio, mostram um magnetismo muito fraco, em concordância com os respectivos *bulks* de MT que são

não-magnéticos. Para o *bulks* de Y, Zr e Tc na estrutura hcp, Nb e Mo na estrutura bcc e Pt na estrutura fcc, como esperado, não existe momento magnético, como visto na Tabela 3.1, em concordância com dados experimentais [108]. Quando as NPs são formadas, obtemos um grande momento magnético para Y<sub>55</sub> (31  $\mu_B$  por NP) que pode ser explicado com base na forte localização dos estados *d* para Y em nanoescala que não é observado para os demais sistemas (0 – 1  $\mu_B$  por NP). Além disso, o Y<sub>55</sub> é um modelo ICO, fato que também contribui para esse valor de momento magnético.

## 4 NANOLIGAS DE PtMT (MT = Y, Zr, Nb, Mo e Tc)

Uma vez obtidos os resultados para os *bulks* e NPs unárias com 55 átomos, passamos ao estudo das nanoligas de PtMT (MT = Y, Zr, Nb, Mo e Tc), ou seja, nanoligas baseadas na Pt e combinadas com um segundo MT proveniente do início da família 4d da tabela periódica. Cabe ressaltar que a construção das nanoligas,  $Pt_nY_{55-n}$ ,  $Pt_nZr_{55-n}$ ,  $Pt_nNb_{55-n}$ ,  $Pt_nMo_{55-n}$  e  $Pt_nTc_{55-n}$ , ocorreu através da variação da composição de Pt, 0%; 10,9%; 23,6%; 36,4%; 50,9%; 63,6%; 76,4%; 89,1% e 100%.

### 4.1 Geração das Estruturas

Para a obtenção das configurações de nanoligas estudadas, empregamos uma técnica de geração de estruturas baseada na suposição de que as nanoligas devem possuir estruturas e propriedades similares as de suas NPs unárias, ou seja,  $Pt_{55}$  e  $MT_{55}$ . Nesse sentido, escolhemos como modelos estruturais iniciais a terem a sua composição alterada, as estruturas mais estáveis de  $MT_{55}$ , a estrutura mais estável de  $Pt_{55}$  e estruturas de alta-simetria como, por exemplo, a estrutura ICO, a qual permite a construção de configurações *core-shell*. Com isso, criamos uma estratégia, denominada  $1/3 - 1/3 - 1/3$ , que emprega para uma nanoliga  $(AB)_{55}$  os modelos estruturais provenientes das configurações de mais baixa energia das estruturas  $A_{55}$  e  $B_{55}$  ( $1/3$  de estruturas de cada), além, da inclusão de  $1/3$  de configurações provenientes de um modelo de estrutura simétrico ( $ICO_{55}$ ). As estruturas do conjunto formado sofrem substituições de  $n$  átomos do elemento A por átomos do elemento B, nas  $N$  posições possíveis, de acordo com as composições de interesse, sendo elas,  $Pt_6MT_{49}$ ,  $Pt_{13}MT_{42}$ ,  $Pt_{20}MT_{35}$ ,  $Pt_{28}MT_{27}$ ,  $Pt_{35}MT_{20}$ ,  $Pt_{42}MT_{13}$  e  $Pt_{49}MT_6$ . Com isso, o conjunto inclui diversas composições que totalizaram  $1/3$  de configurações de tipo estrutural  $A_{55}$ ,  $1/3$  de  $B_{55}$  e  $1/3$  de  $ICO_{55}$ . Posteriormente, de acordo com a predição energética inicial, adiciona-se mais estruturas no espaço amostral para o grupo que apresentar maior estabilidade energética ( $A_{55}$ ,  $B_{55}$  ou  $ICO_{55}$ ).

Cabe ressaltar a preocupação em deixar o conjunto inicial com a maior diversidade possível dentro de uma mesma composição, ou seja, maneiras diversificadas de distribuir os átomos de um elemento em relação aos átomos de um segundo elemento. Nesse sentido, o conjunto foi enriquecido com configurações com mistura homogênea (favorecimento de ligações A-B), heterogêneas ou segregadas (ligações A-A e B-B), formação de sub-clusters, bem como, inclusão de configurações *core-shell*, quando possível. Além disso, houve preocupação quanto a disposição dos dois MTs em relação as regiões de caroço e superfície, onde procurou-se incluir configurações abrangendo todas as possibilidades de combinações possíveis. Novamente, após o conhecimento inicial da tendência energética, investiu-se na melhora das configurações (com determinada distribuição atômica) apontadas como mais

estáveis.

Uma vez obtido o conjunto inicial de configurações mais estáveis para cada composição, dentro de cada sistema de PtMT, realizamos um cruzamento estrutural (*crossover*), onde as nanoligas PtMT<sup>A</sup> mais estáveis (para uma dada composição) foram usadas como configurações iniciais para nanoligas PtMT<sup>B</sup> (mesma composição) e vice-versa. Sendo MT<sup>A</sup> e MT<sup>B</sup> quaisquer dois MTs dentre Y, Zr, Nb, Mo e Tc. Além disso, nos preocupamos em testar diferentes configurações magnéticas para as configurações mais estáveis.

O processo de geração de configurações pode levar a estruturas similares, ou seja, estruturas equivalentes. Assim, realizamos também um processo de certificação e remoção de estruturas iguais usando uma análise de similaridade, que é baseada nas posições dos átomos em relação ao centro de gravidade da NP. Dessa forma, das dezenas de configurações obtidas para cada composição, reduzimos o conjunto para 30 estruturas (mais representativas) por composição, fato benéfico por reduzir o custo computacional, mantendo a qualidade e representatividade de estruturas necessárias ao estudo em questão.

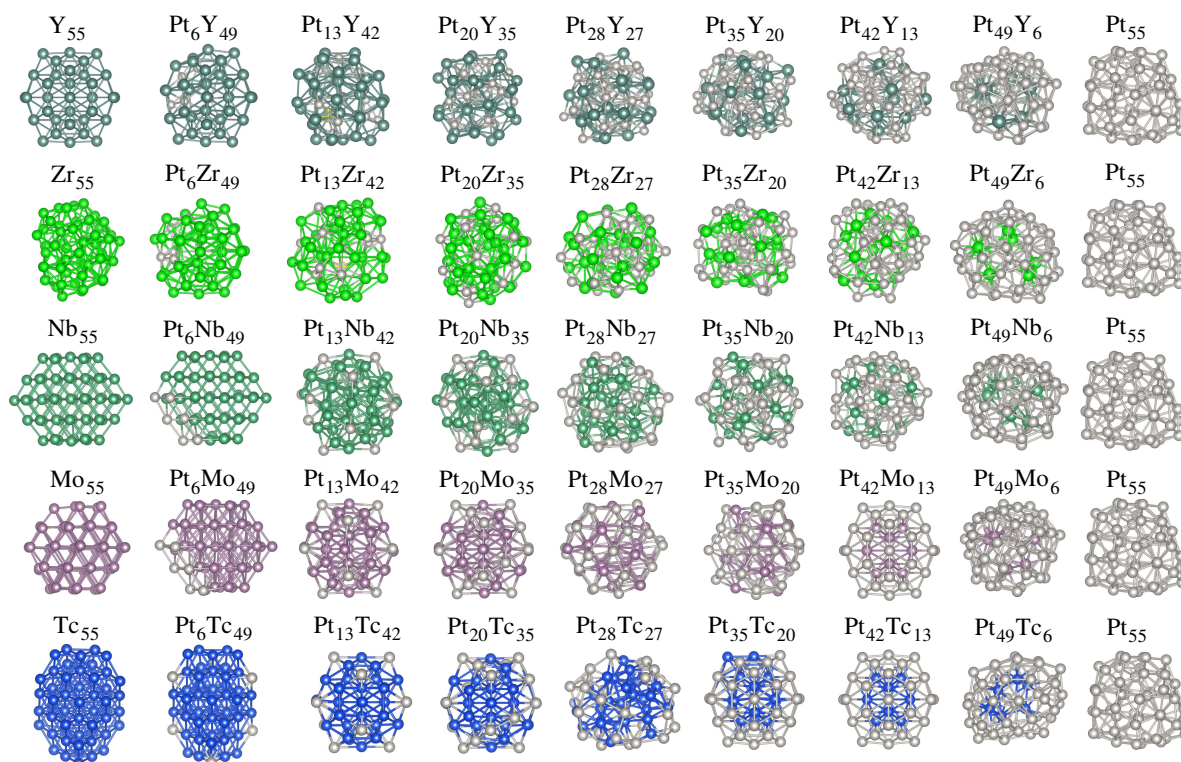


Figura 4.1 - Configurações de mais baixa energia para as nanoligas de Pt<sub>n</sub>MT<sub>55-n</sub>, com  $n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$  e  $55$ , e MT = Y, Zr, Nb, Mo e Tc.

Dessa maneira, obtivemos um conjunto de configurações representativo o suficiente para

possibilitar o estudo das propriedades de interesse. As estruturas mais estáveis, ou seja, as estruturas de mais baixa energia obtidas para cada composição são apresentadas na Figura 4.1. Mas, cabe ressaltar que a maioria das propriedades aqui estudadas possui sua discussão (e valores) ampliada para as estruturas mais estáveis e alguns de seus isômeros, possibilitando o melhor entendimento das propriedades de uma maneira geral. No Apêndice D são apresentados, em mais detalhes, comentários sobre as estruturas mais estáveis e alguns de seus isômeros.

## 4.2 Estabilidade Energética

Com a finalidade de estudar a estabilidade energética das nanoligas, realizamos a análise de *excess energy* (energia de excesso), que fornece a informação sobre a estabilidade das nanoligas em relação às suas respectivas NPs unárias, ou seja, determina se a formação da nanoliga é favorável. Para isso, aplica-se a equação abaixo,

$$E_{exc} = \frac{E_{tot}^{Pt_nMT_{55-n}} - \frac{n}{55}E_{tot}^{Pt_{55}} - \frac{55-n}{55}E_{tot}^{MT_{55}}}{55}, \quad (4.1)$$

onde  $E_{tot}^{Pt_nMT_{55-n}}$  é a energia total da nanoliga e  $E_{tot}^{Pt_{55}}$  e  $E_{tot}^{MT_{55}}$  são as energias totais das NPs unárias de Pt e MT com 55 átomos, respectivamente. Quando a *excess energy* apresenta valor positivo, o sistema prefere energeticamente não misturar, ou seja, a formação da nanoliga não é favorável, contudo, se o valor é negativo, a mistura é energeticamente favorável.

De maneira geral, o cálculo de *excess energy* fornece uma maneira de se obter a tendência, em escala nanométrica, de formação das nanoligas. A equação 4.1 leva em consideração a variação de Pt, o que torna o método adequado para nosso estudo de nanoligas baseadas na Pt. A Figura 4.2 mostra as tendências existentes nos valores de *excess energy* para as nanoligas de PtY, PtZr, PtNb, PtMo e PtTc, a linha contínua destaca os valores para as estruturas de mais baixa energia obtidas para cada composição, os demais pontos mostrados são para as configurações de mais alta energia. De maneira geral, a Figura 4.2 mostra que, para quase todos os sistemas estudados (com exceção da composição  $Pt_{13}Y_{42}$ ), a formação das nanoligas é favorável, pois as estruturas de mais baixa energia encontram-se abaixo da linha horizontal tracejada, ou seja, são valores negativos.

Observamos um comportamento quase-parabólico da *excess energy* em relação à variação de composição de Pt para todas as nanoligas PtMT (exceto  $Pt_{13}Y_{42}$ ). Essa informação apresenta grande relevância do ponto de vista experimental, já que pode ser usada como indicativo de quais composições são viáveis em termos de experimentação. Para as nanoligas de  $Pt_nY_{55-n}$ , observamos a formação das nanoligas para a maioria das composições,

com exceção de  $\text{Pt}_{13}\text{Y}_{42}$ , que consiste em uma composição imiscível. Além disso, analisando a curva, observamos um comportamento quase parabólico no intervalo de  $\text{Pt}_{13}\text{Y}_{42}$  a  $\text{Pt}_{49}\text{Y}_6$ , onde a composição  $\text{Pt}_{42}\text{Y}_{13}$  mostra-se a mais estável, com o menor valor de *excess energy*.

O sistema  $\text{Pt}_n\text{Zr}_{55-n}$  mostra a formação das nanoligas para todas as composições mais estáveis, ou seja, todas apresentam valores de *excess energy* negativos. Além disso, a miscibilidade de Pt e Zr é nítida, haja vista, o fato de que todas as configurações testadas (isômeros de mais alta energia) apresentam valores negativos de *excess energy*. A curva das composições mais estáveis tem um comportamento parabólico, onde destacamos a composição mais favorável energeticamente para esse sistema,  $\text{Pt}_{35}\text{Zr}_{20}$ , com o menor valor de *excess energy*. As composições de  $\text{Pt}_n\text{Nb}_{55-n}$  seguem o comportamento observado para  $\text{Pt}_n\text{Zr}_{55-n}$ , ou seja, ocorre a formação das nanoligas para todas as composições estudadas, sem nenhuma composição imiscível para as estruturas mais estáveis. A curva para as configurações mais estáveis também apresenta um comportamento parabólico (com o mínimo deslocado para a direita), onde claramente pode-se apontar a composição  $\text{Pt}_{35}\text{Nb}_{20}$  como sendo a mais estável.

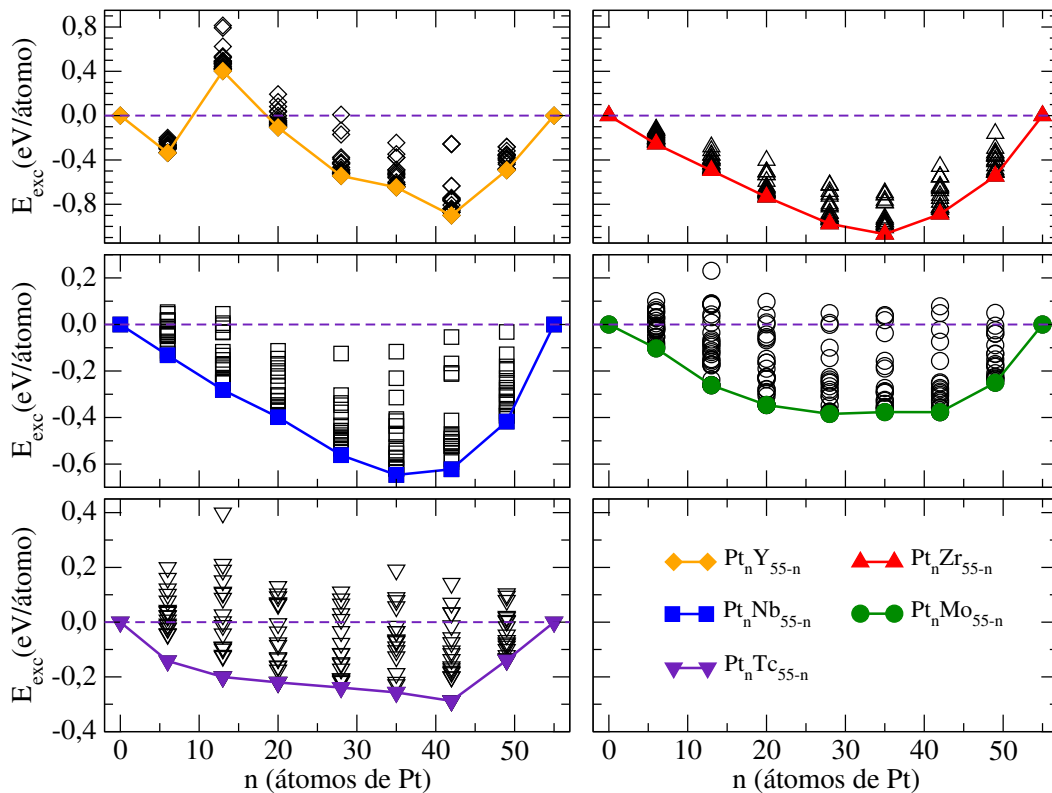


Figura 4.2 - *Excess energy* em relação a composição de Pt ( $n$ ) para as nanoligas  $\text{Pt}_n\text{MT}_{55-n}$ , com  $\text{MT} = \text{Y}$ , Zr, Nb, Mo e Tc. As linhas contínuas conectam as estruturas de mais baixa energia.



Para  $Pt_nMo_{55-n}$  e  $Pt_nTc_{55-n}$  também observamos a tendência de formação de nanoligas em contrapartida aos sistemas unários, sendo que as configurações mais estáveis possuem valores negativos de *excess energy*. Para  $Pt_nMo_{55-n}$  o comportamento da curva de *excess energy* é atenuado, mas podemos notar uma ligeira preferência energética na formação da composição  $Pt_{28}Mo_{27}$ , a qual representa uma composição com quase 50% de cada um dos MTs envolvidos. No caso do sistema  $Pt_nTc_{55-n}$ , observamos a preferência pela formação de nanoligas, porém, com pequenas fugas do comportamento parabólico na curva mostrada na Figura 4.2. Observamos a preferência energética pela composição  $Pt_{42}Tc_{13}$ , a qual é uma composição especial, denominada *core-shell*, com os átomos de Tc na região do caroço (*core*) e os átomos de Pt na região da superfície (*shell*).

A configuração  $Pt_{42}Tc_{13}$  consiste em uma configuração ICO, com os átomos de Pt na superfície e os de Tc no caroço, formando uma configuração *core-shell*. As demais composições mais estáveis são formadas por estruturas do tipo DRC ( $Pt_{42}Y_{13}$ ,  $Pt_{35}Zr_{20}$  e  $Pt_{35}Nb_{20}$ ) e HCP levemente distorcida ( $Pt_{28}Mo_{27}$ ). Essas estruturas são originárias das configurações mais estáveis dos sistemas unários, ou seja,  $Pt_{55}$ ,  $Zr_{55}$ ,  $Nb_{55}$  e  $Mo_{55}$ . Na composição  $Pt_{42}Y_{13}$  os átomos de Pt localizam-se na superfície e no caroço, enquanto os 13 átomos de Y estão na superfície distribuídos de maneira homogênea. No caso de  $Pt_{35}Zr_{20}$  e  $Pt_{35}Nb_{20}$  os átomos de Pt distribuem-se entre caroço e superfície, com os 20 átomos de MT (Zr ou Nb) distribuídos na superfície para PtZr e entre superfície e caroço para PtNb, ambos de forma homogênea. Para  $Pt_{28}Mo_{27}$ , os átomos de Pt estão na superfície, enquanto, os 27 átomos de Mo compõem o caroço ( 11 átomos) e os restantes distribuem-se na superfície homogeneamente. Apesar de obtermos a configuração *core-shell* apenas para PtTc, cabe mencionar que as diferenças energéticas entre as estruturas nos casos de PtMo e PtNb são pequenas, o que justificaria esperar por estruturas do tipo *core-shell* para esses sistemas.

### 4.3 Propriedades Estruturais

Em busca de uma melhor compreensão sobre as estruturas obtidas, realizamos a análise de algumas propriedades estruturais relevantes, ou seja, do comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ), na Figura 4.3; do número de coordenação efetivo (ECN), Figura 4.4; do parâmetro de ordem de ligação ( $\sigma$ ), Figura 4.5; e da função de distribuição radial ( $g(r)$ ), nas Figuras 4.6 e 4.7.

O  $d_{av}$  é um parâmetro que pode ser associado com a intensidade da interação entre as espécies e a geometria das estruturas. Para alguns sistemas, observamos decréscimo e/ou oscilações nos valores de  $d_{av}$ , em alguns casos ocorrendo oscilações mais acentuadas. Tal fato está associado às várias transições estruturais que ocorrem durante o aumento da

composição de Pt nas nanoligas. Para os sistemas  $Pt_nY_{55-n}$  e  $Pt_nZr_{55-n}$ , observamos, em geral, que o valor do  $d_{av}$  diminui a medida que adicionamos Pt, porém, a partir da composição  $Pt_{20}Y_{35}$  e  $Pt_{28}Zr_{27}$  ocorre uma atenuação na diminuição do  $d_{av}$ . O decréscimo do comprimento médio de ligação com o aumento da composição é menos acentuado para PtZr em relação a PtY, porém, ambos ocorrem devido às diferenças acentuadas entre os raios atômicos de Y (1,79 Å) e Zr (1,60 Å) comparados com o de Pt (1,40 Å), consequentemente, composições ricas em Y ou Zr terão maiores valores de  $d_{av}$  comparados com composições ricas em Pt. No entanto, há um fator que pode influenciar no comportamento das curvas mostradas na Figura 4.3, esse fator são as mudanças estruturais nos sistemas PtY (ICO e diferentes DRCs) e PtZr (diferentes DRCs). No caso de PtZr, temos a formação de estruturas DRCs para todas as composições, o que era esperado, já que as estruturas mais estáveis são DRCs para as NPs unárias. Já para PtY, observamos que a estrutura ICO se mantém apenas para a composição com menor quantidade de Pt ( $n = 6$ ) pois, a partir de  $n = 13$  já observamos a formação de estruturas mais estáveis que são distorcidas (DRCs).

No caso do sistema  $Pt_nNb_{55-n}$ , também observamos uma diminuição do  $d_{av}$  com o aumento da composição de Pt, fato também associado à diferença de tamanhos atômicos, 1,47 Å (Nb) e 1,40 Å (Pt). Todavia, para PtNb observamos um comportamento mais complexo do  $d_{av}$  com a composição, para baixas composições de Pt temos valores similares de  $d_{av}$ , porém, a partir de  $Pt_{13}Nb_{42}$  observamos um decréscimo até a composição  $Pt_{35}Nb_{20}$ , a partir do qual volta-se a observar valores similares de  $d_{av}$  para grandes composições de Pt. Esse comportamento e as fugas de uma tendência mais clara, como para os casos de PtY e PtZr, estão associados ao fato de termos a ocorrência de mudanças estruturais HCP-ICO-DRC a medida que a composição de Pt é aumentada no conjunto de estruturas mais estáveis.

Para as nanoligas  $Pt_nMo_{55-n}$ , observamos algumas oscilações no  $d_{av}$  com a mudança na composição, por exemplo, para as composições iniciais o  $d_{av}$  apresenta um pequeno aumento mas, logo em seguida, começam as variações (oscilações) para as composições seguintes. O raio atômico do Mo (1,41 Å) é similar ao de Pt (1,40 Å), consequentemente, deveríamos esperar, em média, um comportamento similar do  $d_{av}$  com a mudança de composição. Todavia, a geometria das estruturas influencia de maneira significativa, gerando as oscilações que ocorrem para esses sistemas, já que os mesmos não apresentam um único padrão estrutural (HCP-ICO-HCP-ICO-DRC). Para  $Pt_nTc_{55-n}$ , podemos observar um crescimento, em média, do  $d_{av}$  com o aumento da composição de Pt, o que está associado ao fato de que a Pt (1,40 Å) tem raio atômico maior comparado ao Tc (1,36 Å). Contudo, ocorrem algumas variações dessa tendência ao longo da curva de  $d_{av}$ , por

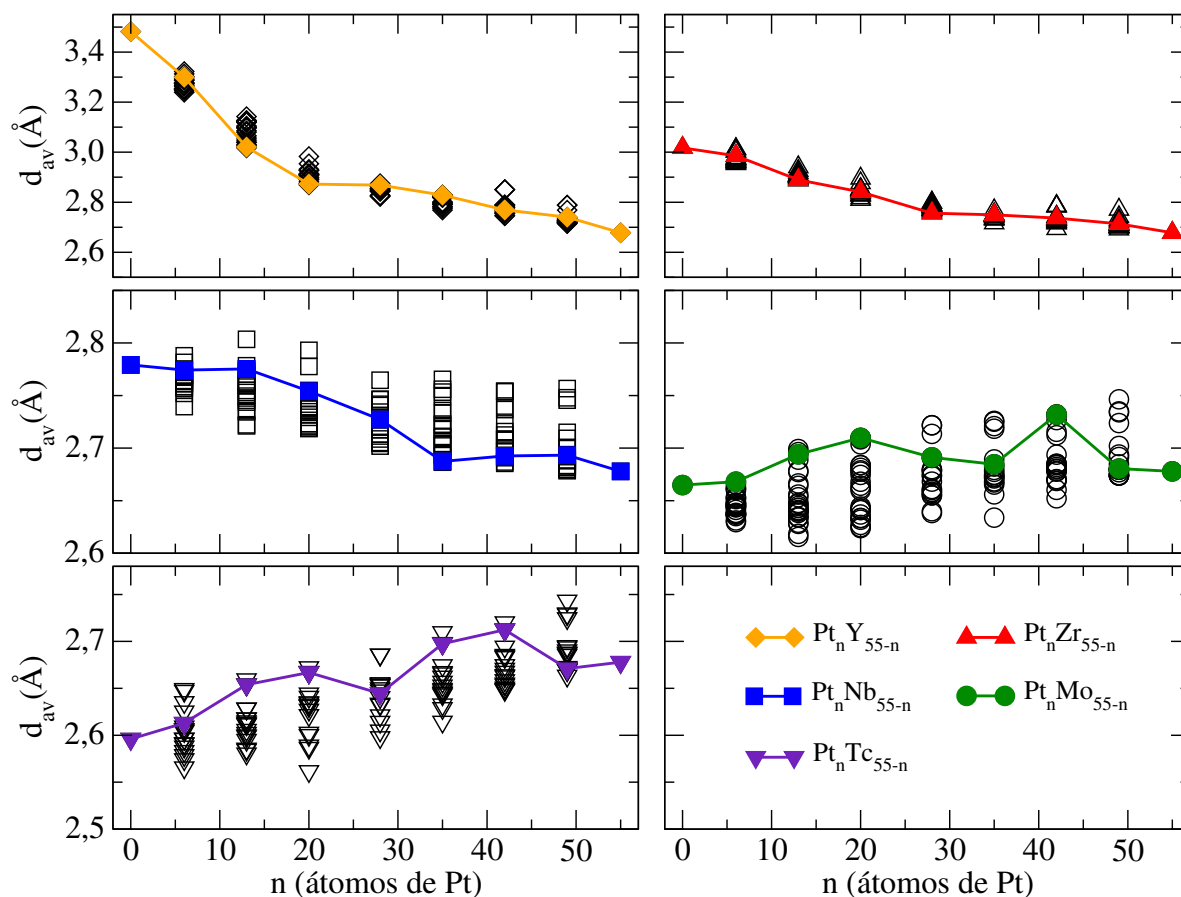


Figura 4.3 - Comprimento médio de ligação,  $d_{av}$ , em relação a composição de Pt ( $n$ ) para as nanoligas  $Pt_nMT_{55-n}$  com  $MT = Y, Zr, Nb, Mo$  e  $Tc$ . As linhas contínuas conectam as propriedades das estruturas de mais baixa energia.

exemplo, para as composições  $Pt_{28}Tc_{27}$  e  $Pt_{49}Tc_6$  o  $d_{av}$  diminui, fugindo da tendência de aumento com a composição. Tal fato pode ser explicado pelas mudanças estruturais que ocorrem, ou seja, FCC-ICO-DRC-ICO-DRC. Onde o aumento do comprimento de ligação está associado às várias composições do tipo *closed-packed* (FCC-ICO) e a diminuição pode ser associada à mudança para uma estrutura mais aberta, DRC, nas composições com quase 50% de Pt e nas composições finais.

Na Figura 4.4, temos os valores obtidos para o ECN das nanoligas em relação a composição de Pt. Podemos observar que o ECN é um parâmetro muito sensível ao tipo estrutural das NPs, conseqüentemente, ele fornece informações complementares do padrão estrutural adotado para cada composição das nanoligas. Para  $Pt_nY_{55-n}$ , o valor de ECN diminui até  $Pt_{20}Y_{35}$ , depois, nas próximas composições, aumenta, primeiro de maneira menos intensa e depois de forma mais acentuada até a última composição (100% de Pt) para a qual, volta a diminuir. Esse comportamento está diretamente associado ao tipo estrutural adotado pelas nanoligas de PtY, ou seja, inicialmente temos estruturas de alta coordenação (tipo

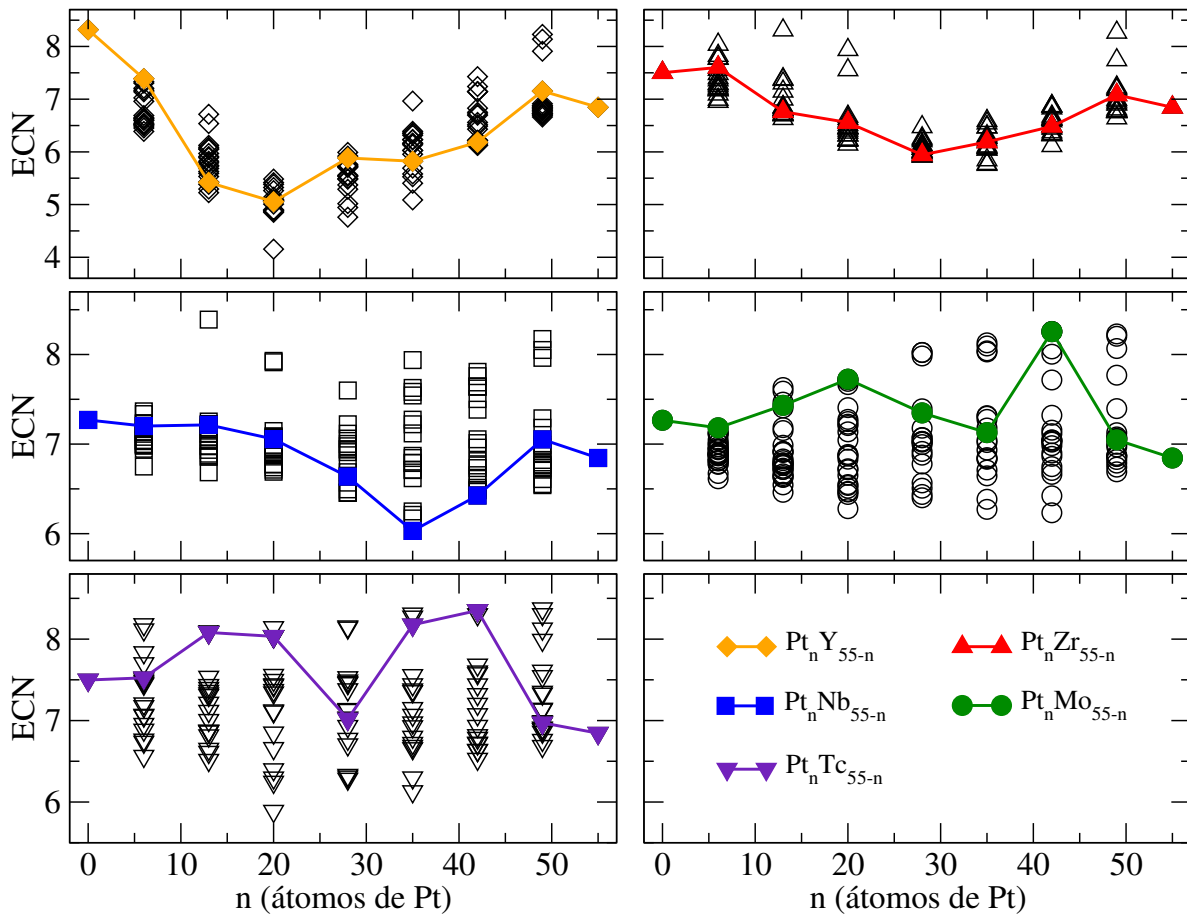


Figura 4.4 - Número de coordenação efetivo (ECN) em relação a composição de Pt ( $n$ ) para as nanoligas  $Pt_nMT_{55-n}$  com  $MT = Y, Zr, Nb, Mo$  e  $Tc$ . As linhas contínuas conectam as propriedades das estruturas de mais baixa energia.

ICO), para  $n = 20$  temos o menor valor de ECN que está associado à formação de uma estrutura DRC de caroço reduzido, ou seja, os átomos do caroço, em geral, são os mais coordenados, nesse caso, havendo redução do número dos átomos de caroço, temos redução no valor médio de ECN. As demais composições são DRCs com diferentes números de átomos no caroço, fato que leva ao comportamento observado na curva de ECN *versus* a composição de Pt.

Para  $Pt_nZr_{55-n}$  temos uma tendência do ECN relativamente bem comportada, mas que, de maneira geral, segue a ideia de que todas as composições mais estáveis são de NPs DRCs, logo, as variações se dão pelo aumento ou diminuição da coordenação que está associada com o número de átomos no caroço e na superfície das NPs. O ECN decresce até a composição  $Pt_{28}Zr_{27}$  (DRC com o menor número de átomos de caroço para PtZr) e nas composições seguintes volta a aumentar. No caso de  $Pt_nNb_{55-n}$ , as três primeiras composições mais estáveis possuem valores de ECN muito próximos, no entanto, a partir de  $Pt_{20}Nb_{35}$  os valores de ECN apresentam uma diminuição até  $n = 35$ , em seguida, volta

a ocorrer um aumento do ECN. A explicação para esse comportamento está relacionada à ocorrência progressiva de distorções nas estruturas mais estáveis, ou seja, as estruturas distorcidas sofrem quebra e formação de novas ligações, o que altera o ECN.

Para  $Pt_nMo_{55-n}$  observamos a mesma tendência oscilatória encontrada na curva de comprimento médio de ligação, fato que comprova a influência predominante dos padrões estruturais em contrapartida à falta de influência provinda das diferenças de tamanho atômico dos átomos de Pt e Mo. Os maiores valores de ECN ocorrem para as composições que correspondem à estruturas do tipo ICO. No caso de PtTc, de  $Pt_6Tc_{49}$  até  $Pt_{42}Tc_{13}$ , com exceção de  $Pt_{28}Tc_{27}$ , temos um crescimento do ECN quase linear, que pode ser explicado pelo fato dessas estruturas de mais baixa energia consistirem em configurações FCC e ICO. Enquanto para  $Pt_{28}Tc_{27}$ ,  $Pt_{49}Tc_6$  e  $Pt_{55}$  o valor de ECN diminui pelo fato de termos estruturas DRCs.

Outro parâmetro estrutural estudado foi o parâmetro de ordem de ligação,  $\sigma$ , que nos fornece informações relacionadas à distribuição espacial dos átomos de Pt e MT nas nanoligas. Para fazer este cálculo utilizamos uma medida de todas as interações (ligações) existentes nas nanoligas, seguindo a equação:

$$\sigma = \frac{N^{Pt-Pt} + N^{MT-MT} - N^{Pt-MT}}{N^{Pt-Pt} + N^{MT-MT} + N^{Pt-MT}}, \quad (4.2)$$

onde,  $N^{Pt-Pt}$  é o número de ligações Pt-Pt,  $N^{Pt-MT}$  é o número de ligações Pt-MT e  $N^{MT-MT}$  é o número de ligações MT-MT. Se o valor de  $\sigma$  tende a zero significa que os sistemas estão misturados aleatoriamente, no entanto, se  $\sigma$  apresentar valor positivo, o sistema está segregado, e se apresentar valor negativo, a interação entre as mesmas espécies (Pt-Pt e MT-MT) é desfavorecida ou nula.

Assim, na Figura 4.5 é possível observar esses valores para as nanoligas estudadas em relação à composição de Pt, a linha contínua representa os valores de  $\sigma$  para as composições mais estáveis de cada nanoliga. Primeiramente, é possível constatar a ocorrência de um comportamento quase-parabólico de  $\sigma$  em relação à composição de Pt, com pequenas fugas a essa tendência. Observamos que para PtY, as composições  $Pt_6Y_{49}$ ,  $Pt_{13}Y_{42}$  e  $Pt_{49}Y_6$  possuem valores de  $\sigma$  positivos, logo a mistura não é favorecida, ou seja, há uma preferência na formação de ligações Pt-Pt e Y-Y. Para as demais composições o valor de  $\sigma$  é negativo, ou seja, há uma tendência em fazer ligações heterogêneas, Pt-Y. Como os valores de  $\sigma$  são pequenos (próximos a zero), isso significa que os átomos de Pt e Y misturam-se aleatoriamente na NP.

Para o sistema PtZr encontramos um comportamento de  $\sigma$  versus composição muito si-

milar ao de PtY, exceto pelo fato de que as composições  $Pt_{20}Zr_{35}$  e  $Pt_{42}Zr_{13}$  tenderem a zero, dessa forma, essa tendência retrata os átomos de Pt distribuídos quase que aleatoriamente na nanoliga. As composições  $Pt_{28}Zr_{27}$  e  $Pt_{35}Zr_{20}$  possuem valores de sigma negativos, refletindo a formação de nanoligas heterogêneas. Enquanto as demais composições possuem valores de  $\sigma$  positivos, com tendência à formação de ligações homogêneas, com o surgimento de sub-cluster de um mesmo elemento na NP. Para PtNb os valores de  $\sigma$  são positivos, exceto para  $Pt_{35}Nb_{20}$  que apresenta valor negativo ( $-0,1$ ). Para as composições vizinhas,  $Pt_{28}Nb_{27}$  e  $Pt_{42}Nb_{13}$ , os valores de  $\sigma$  tendem a zero, sendo que tal tendência reflete o fato de que estas estruturas possuem átomos de Pt aleatoriamente distribuídos. Para  $Pt_{35}Nb_{20}$  a mistura é favorecida na nanoliga, o que reflete o fato de que essa é a composição mais estável apontada pela análise de *excess energy*. As demais composições que apresentam valores positivos refletem uma tendência mais próxima à segregação.

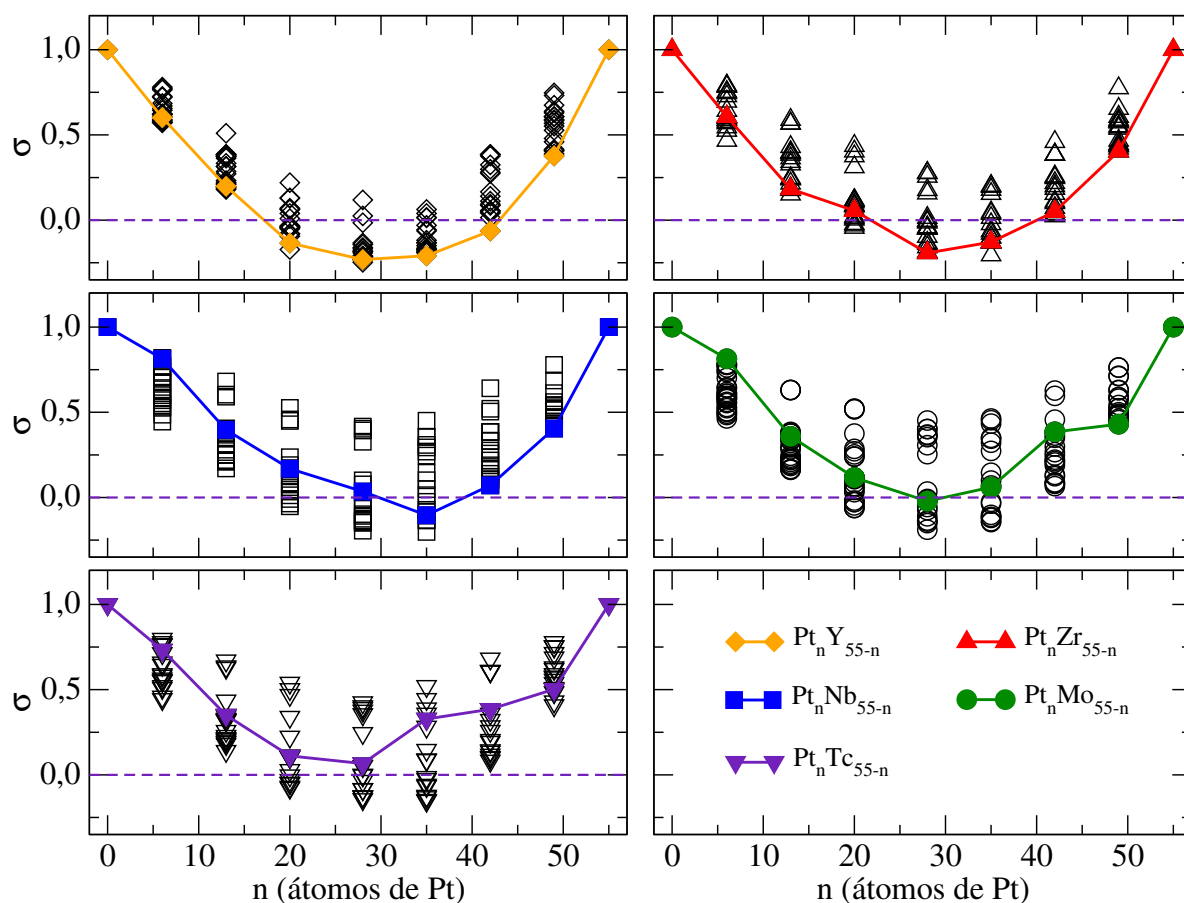


Figura 4.5 - Valores de sigma,  $\sigma$ , em relação a composição de Pt ( $n$ ) para as nanoligas  $Pt_nMT_{55-n}$  com  $MT = Y, Zr, Nb, Mo$  e  $Tc$ . As linhas contínuas conectam as propriedades das estruturas de mais baixa energia.

Para PtMo, a composição  $Pt_{28}Mo_{27}$  tem valor de  $\sigma = 0$  e  $Pt_{35}Mo_{20}$  tende a zero, no

entanto, as demais composições possuem valores positivos. Tal fato está relacionado à interação mais fraca de Pt-Mo comparada às interações Pt-Pt e Mo-Mo. No caso das nanoligas PtTc, todos os valores de  $\sigma$  são positivos, e a curva de variação com a composição não é bem comportada, pois para Pt<sub>35</sub>Tc<sub>20</sub> e Pt<sub>42</sub>Tc<sub>13</sub> têm-se  $\sigma$  aproximadamente igual a 0,3. Essa tendência de segregação pode ser explicada pelo fato de que, apesar da interação Pt-Tc ser mais intensa do que Pt-Pt e Tc-Tc, temos que o átomo de Tc é ligeiramente menor que o átomo de Pt, o que leva a um rearranjo estrutural que visa a acomodação atômica e liberação de *stress* na NP.

Com a intenção de quantificar a distribuição espacial dos átomos de Pt e MT nas regiões de caroço e superfície, aplicamos a análise da função de distribuição radial,  $g(r)$ , Figuras 4.6 e 4.7. Essa função é medida em relação ao centro de gravidade de cada NP e permite um melhor entendimento da formação composicional de cada nanoliga, fornecendo uma noção clara do posicionamento dos diferentes MTs na estrutura.

Para as composições de Pt<sub>*n*</sub>Y<sub>55-*n*</sub> podemos identificar claramente as configurações com simetria (ICO) e as sem simetria (DRC), evidenciamos que as duas primeiras composições (ICO) possuem uma grande intensidade dos picos de  $g(r)$  enquanto as demais composições (DRC) possuem baixa intensidade com uma distribuição ampla dos picos. Para evidenciar o funcionamento da função  $g(r)$ , tomemos o exemplo da primeira configuração para PtY, ou seja,  $n = 0$ . Esse é o caso do modelo ICO, que possui um átomo na região central do caroço (pico pequeno próximo a zero no gráfico), 12 átomos distantes 3,5 Å do centro de gravidade da NP, ainda formando o caroço e, os dois próximos picos, correspondem ao conjunto de 30 e 12 átomos de superfície, que formam a camada externa do icosaedro, a superfície da NP. É interessante ressaltar que a intensidade dos picos está relacionada com o número de átomos que possui àquela mesma distância em relação ao centro de gravidade da NP. Assim, para as configurações DRC, tanto as encontradas nas nanoligas Pt<sub>*n*</sub>Y<sub>55-*n*</sub> quanto para todos os casos de Pt<sub>*n*</sub>Zr<sub>55-*n*</sub>, os átomos de Pt e Y e/ou Zr possuem quase a mesma proporção entre superfície e caroço na nanoliga para diferentes distâncias.

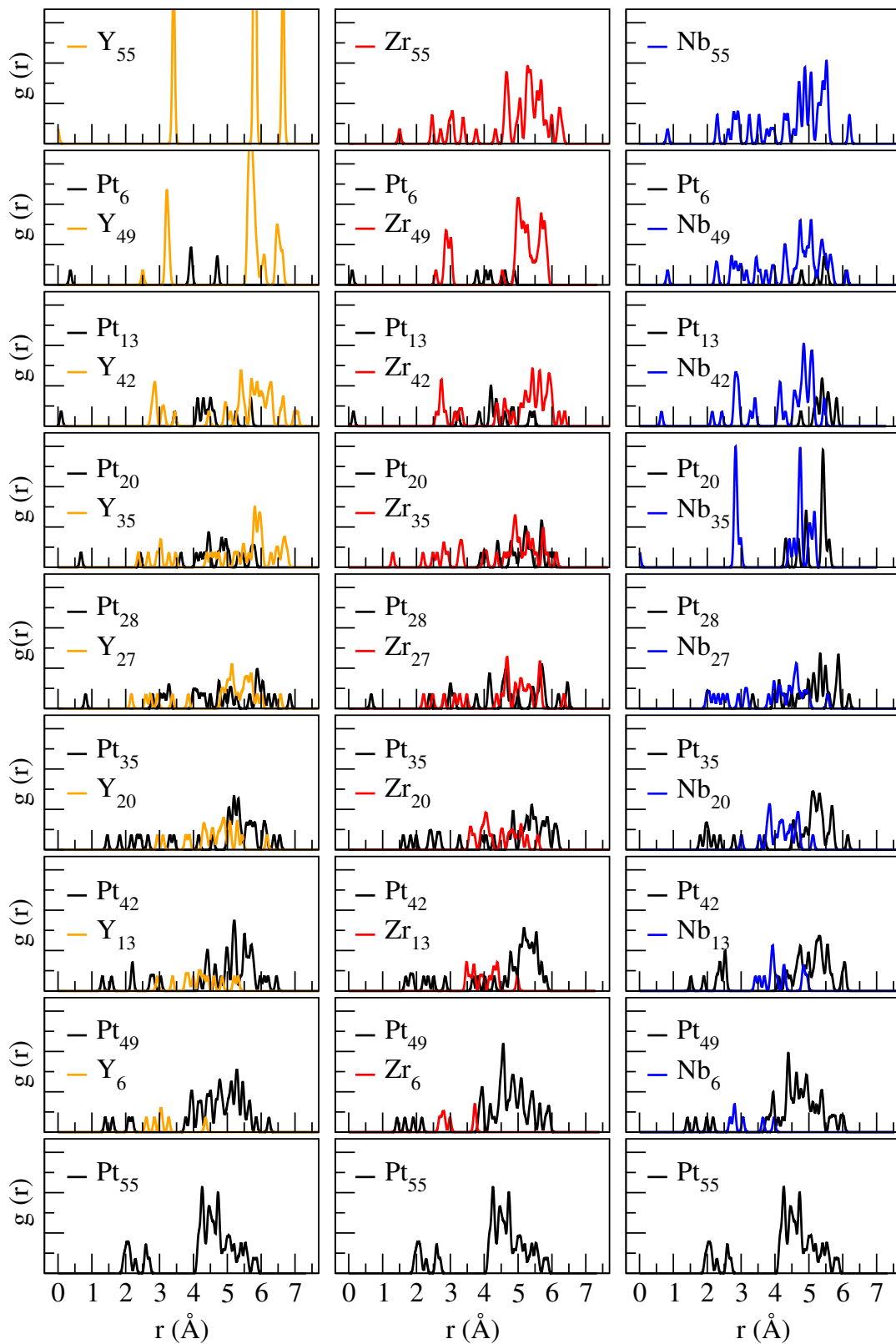


Figura 4.6 - Distribuição radial,  $g(r)$ , em relação ao centro de gravidade, mostrada por composição de Pt para as nanoligas  $Pt_nMT_{55-n}$  com  $MT = Y, Zr$  e  $Nb$ .



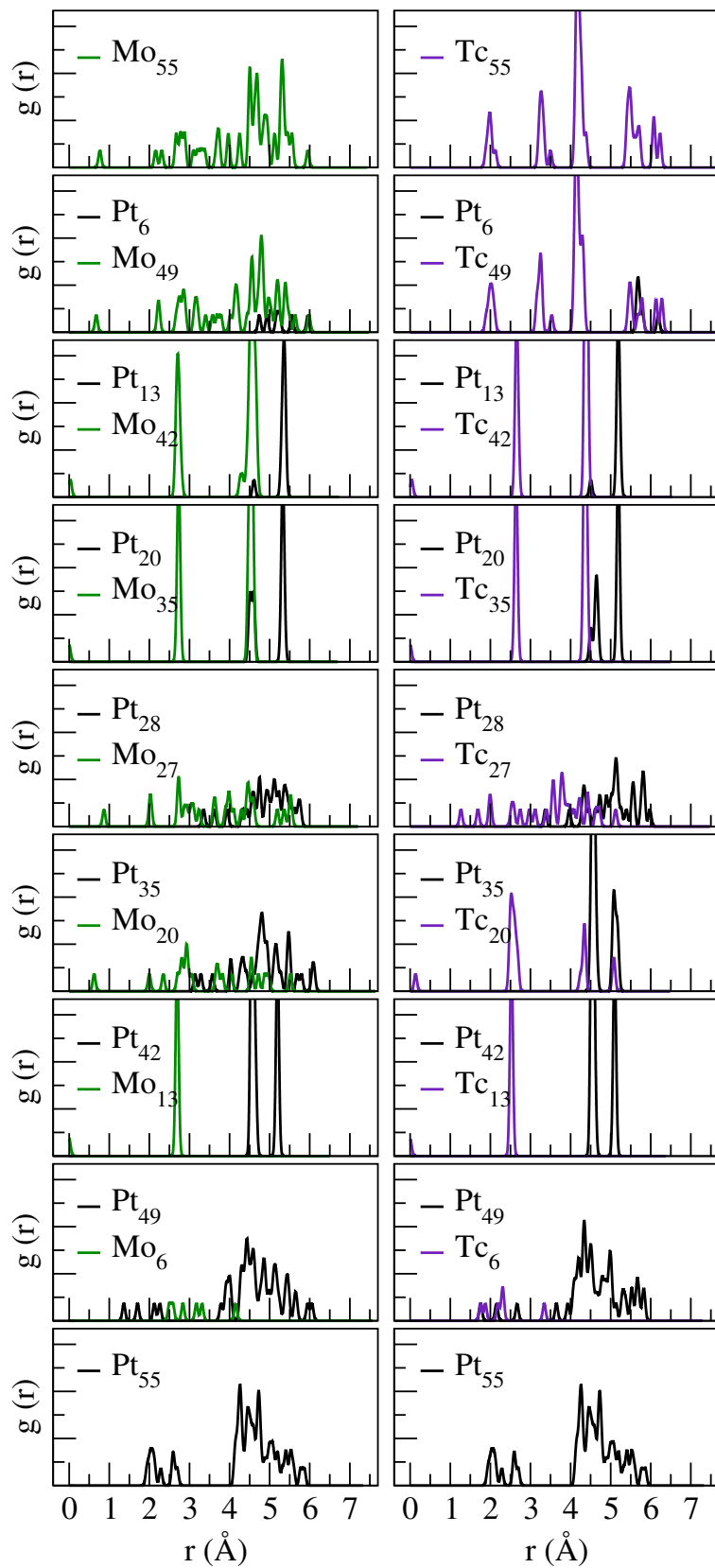


Figura 4.7 - Distribuição radial,  $g(r)$ , em relação ao centro de gravidade, mostrada por composição de Pt para as nanoligas  $Pt_n MT_{55-n}$  com  $MT = Mo$  e  $Tc$ .

Para as nanoligas  $\text{Pt}_n\text{Nb}_{55-n}$ , observamos que as estruturas HCP e ICO, presentes nas composições mais baixas de Pt, não possuem simetria, já que temos picos espalhados, mostrando que essas estruturas são distorcidas, o que reflete baixas intensidades nos picos de  $g(r)$ . Cabe destacar a composição  $\text{Pt}_{20}\text{Nb}_{35}$ , que apresenta picos característicos de uma estrutura ICO, porém, com menor intensidade, pois a configuração obtida é um ICO distorcido. Em sua maioria, constatamos a presença de Pt na superfície para esses sistemas, tendo, em alguns casos, a presença de ambos os átomos, Pt e Nb, igualmente distribuídos na superfície e no caroço. Quanto a  $\text{Pt}_n\text{Mo}_{55-n}$ , temos dois comportamentos diferentes, um característico das estruturas sem simetria, onde os picos indicam as mais diversas posições ocupadas por átomos e o comportamento característico das estruturas do tipo ICO, com picos elevados. As composições com mesmo tipo estrutural possuem o mesmo centro de gravidade. Por exemplo, para as estruturas do tipo ICO, tem-se um átomo no centro da nanoliga, seguindo de mais doze átomos a aproximadamente 2,6 Å do centro de gravidade e os 42 átomos restantes ficam divididos, com 12 átomos a uma distância de 5,3 Å do centro de gravidade e 30 átomos a 4,5 Å.

Para  $\text{Pt}_n\text{Tc}_{55-n}$ , observamos uma tendência de  $g(r)$  característica de estruturas do tipo ICO, como descrito anteriormente. Porém, para as duas composições iniciais e finais observamos comportamentos característicos, no primeiro caso, de uma estrutura com simetria, mas não compacta (FCC) e, no último caso, de uma estrutura sem simetria e não compacta (DRC). Para  $n = 13$  observamos a presença da Pt na superfície, fato que ocorre até  $n = 42$ , onde toda a superfície fica ocupada e constituída por átomos de Pt. Para  $n = 28$ , temos uma estrutura sem simetria com átomos de Tc no caroço e Pt na superfície. No caso de  $n = 49$ , obrigatoriamente, a região do caroço passa a ter átomos de Pt também.

#### 4.4 Propriedades Eletrônicas

Para buscar o entendimento sobre a estrutura eletrônica das nanoligas, calculamos a Densidade Local de Estados (LDOS) para os sistemas mais estáveis de cada composição, assim nas Figuras 4.8 e 4.9 temos a LDOS para  $\text{Pt}_n\text{Y}_{55-n}$ ,  $\text{Pt}_n\text{Zr}_{55-n}$ ,  $\text{Pt}_n\text{Nb}_{55-n}$ ,  $\text{Pt}_n\text{Mo}_{55-n}$  e  $\text{Pt}_n\text{Tc}_{55-n}$ , ou seja, temos a variação da LDOS em relação à composição de Pt. A LDOS mostrada nas figuras é composta de LDOS total, de caroço (*core*) e superfície (*shell*), onde a linha vertical pontilhada representa a energia de Fermi.

Como mostrado no capítulo anterior para os sistemas MT *bulk* e  $\text{MT}_{55}$  unários, a maior contribuição da DOS total provém dos estados  $d$ , da mesma forma como ocorre para as nanoligas PtMT, assim como esperado para MTs. Analisando as Figuras 4.8 e 4.9, verificamos, em geral, que a maior contribuição para a DOS na região da energia de Fermi é proveniente dos átomos de superfície para as nanoligas. Em alguns casos, a contribuição

da DOS na energia de Fermi é proveniente das contribuições dos átomos de caroço e superfície.

Em sua totalidade, a DOS é compacta e com poucos picos para  $Pt_nY_{55-n}$ ,  $Pt_nZr_{55-n}$  e  $Pt_nNb_{55-n}$ , todavia, para  $Pt_nMo_{55-n}$  e  $Pt_nTc_{55-n}$  nem todas as composições seguem essa característica, por exemplo,  $n = 42$  (PtMo) e  $n = 13$  e  $42$ , que são estruturas do tipo ICO (*core-shell*), onde há degenerescência dos estados eletrônicos devido à simetria da estrutura, o que leva ao surgimento de muitos picos na DOS. Um ponto importante que pode ser ressaltado é que o aumento da composição de Pt leva a um aumento da DOS na região de valência, o que é esperado dado o fato de que os MTs envolvidos fazem parte do início da série  $4d$  dos metais de transição. Além disso, observamos que a DOS das nanoligas não pode ser aproximada por uma média das densidades de estado das NPs unárias ( $Pt_{55}$  e  $MT_{55}$ ). Tal fato ocorre, principalmente, devido às mudanças de padrões estruturais que ocorrem com o aumento da composição de Pt e, principalmente, por se tratarem de sistemas em nanoescala, nos quais a porcentagem de átomos de superfície é predominante.

A fim de sabermos se os sistemas estudados serão bons catalisadores, precisamos primeiramente entender as variações energéticas que acontecem na adsorção e quais obstáculos impedem sua ativação na reação. Em 2000, Hammer e Norskov [122] propuseram o modelo da banda  $d$ , possibilitando relacionar as variações energéticas com a banda  $d$  dos MTs. Assim, a energia de interação da reação depende da forma e largura da densidade de estados projetada, e estes são frequentemente acoplados ao centro da banda  $d$ . Dessa maneira, o centro da banda  $d$ , quando relacionado às NPs, é conhecido como centro de gravidade dos estados  $d$  ocupados,  $C_g^d$ . O  $C_g^d$  é considerado um bom descritor da reatividade e, assim, muito utilizado para explicar e prever as tendências catalíticas em nanoligas.

Nesse sentido, é possível considerar que a reatividade das nanoligas de MTs está diretamente relacionada ao deslocamento do centro de gravidade dos estados  $d$  ocupados. O  $C_g^d$  quando deslocado no sentido da energia de Fermi, acarreta em ligações com os adsorbatos mais intensas. A utilização de nanoligas  $Pt_nMT_{55-n}$  possibilita variar um dos MTs para verificar o quanto varia o  $C_g^d$  e o quanto contribui-se nas reações químicas. Dessa forma, ao conhecer a composição que possui maior contribuição eletrônica, torna-se possível fornecer informações se, por exemplo, o sistema em estudo é propício à futuras aplicações como catalisadores. Dessa forma, mostraremos que a variação da composição em nanoligas é uma forma de controlar a reatividade de um dado sistema formado por MTs.

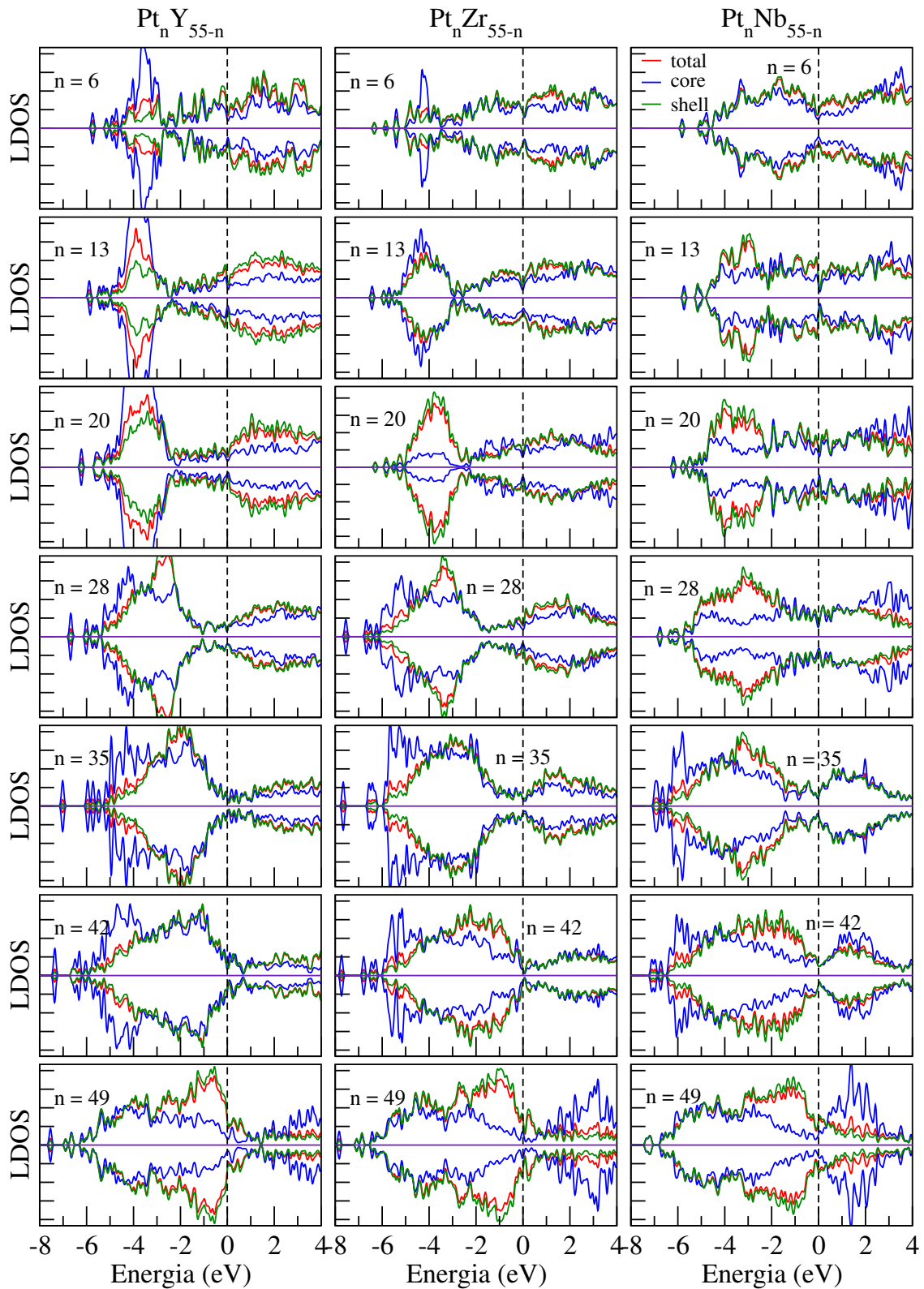


Figura 4.8 - Densidade local de estados, LDOS, das nanoligas  $Pt_n MT_{55-n}$  ( $MT = Y, Zr$  e  $Nb$ ), com a DOS total e LDOS *core* e *shell*. O nível de Fermi consiste na linha vertical tracejada (0,0 eV).

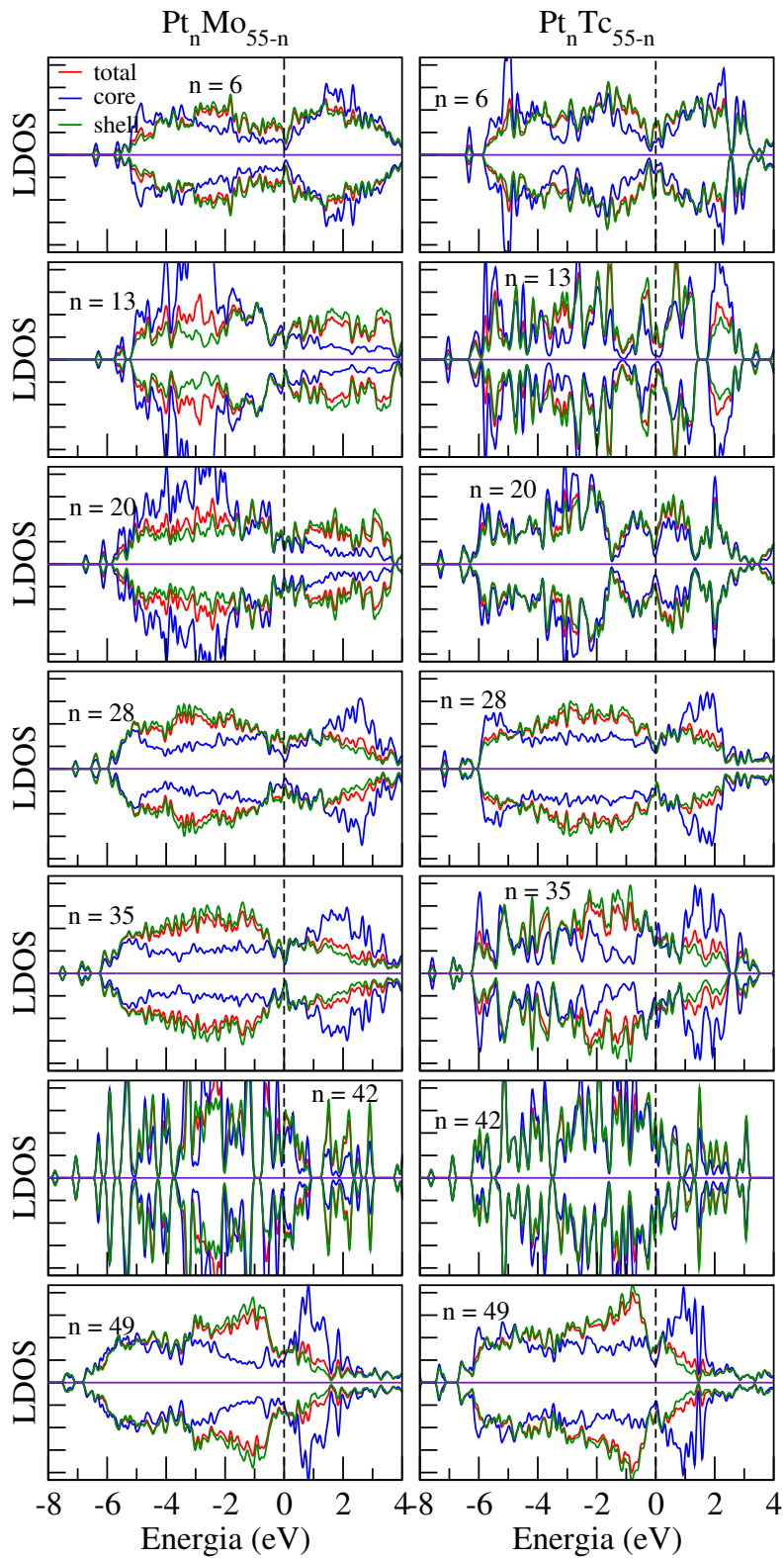


Figura 4.9 - Densidade local de estados, LDOS, das nanoligas  $Pt_n MT_{55-n}$  ( $MT = Mo$  e  $Tc$ ), com a DOS total e LDOS *core* e *shell*. O nível de Fermi consiste na linha vertical tracejada (0,0 eV).

Com isso, calculamos o  $C_g^d$  para as composições  $Pt_nMT_{55-n}$ , destacando as contribuições total, *core* e *shell*, como podemos ver na Figura 4.10. Os átomos de MTs são substituídos gradualmente no sistema  $Pt_nMT_{55-n}$  até atingir a composição de  $Pt_{55}$ , tal procedimento é realizado para que se possa verificar os efeitos de um segundo elemento na reatividade do sistema. Para todas as configurações os átomos foram separados em dois grupos, átomos de superfície, que são diretamente expostos a região de vácuo, e átomos de caroço. Como as contribuições de *spin up* e *spin down* são muito similares, representamos na figura, uma média das contribuições *up* e *down* para o  $C_g^d$ .

Para o sistema  $Pt_nY_{55-n}$ , observamos que os átomos de superfície possuem valores de  $C_g^d$  mais próximos da energia de Fermi em comparação aos átomos de caroço, fato interessante para aplicações em catálise. No entanto, os átomos de superfície e caroço, de maneira geral, seguem a mesma tendência. O  $C_g^d$  mostra uma dependência com a composição de Pt, por exemplo, indo de  $n = 0$  a  $n = 20$  o  $C_g^d$  diminui, porém, a partir dessa composição ele aumenta e, praticamente, se estabiliza. O  $C_g^d$  para  $Y_{55}$  ( $-0.76$  eV) está mais próximo do nível de Fermi ( $0, 0$  eV) do que o  $C_g^d$  para  $Pt_{55}$  ( $-2, 57$  eV). A explicação para a oscilação no valor de  $C_g^d$  está relacionada com o número de coordenação, conseqüentemente, com o tipo estrutural das NPs. A maioria das composições mais estáveis são DRCs, as quais não obedecem a um único tipo de DRC, mas a uma família de diferentes estruturas. Isso pode ser comprovado pelo ECN (Figura 4.4) para PtY que possui uma tendência similar ao  $C_g^d$ .

A explicação utilizada para PtY, pode ser aplicada ao sistema  $Pt_nZr_{55-n}$ , pois na maioria das composições, os átomos de superfície estão mais próximos da energia de Fermi, com exceção para  $n = 13$  e  $n = 20$ . Para essas composições, os átomos de caroço sobressaem-se aos de superfície, no caroço dessas composições temos um número maior de átomos de Zr, para  $n = 13$  temos 8 átomos de Zr e para  $n = 20$  temos 13 átomos de Zr. Para as demais composições, temos misturas de átomos de Zr e Pt. As variações que ocorrem para o  $C_g^d$  dos sistemas PtZr estão diretamente relacionadas com a coordenação das composições mais estáveis, uma vez que são do tipo DRC.

Para  $Pt_nNb_{55-n}$  o  $C_g^d$  dos átomos de superfície decai de  $n = 0$  a  $n = 35$ , fato relacionado à presença de Nb no caroço dessas estruturas. A partir do momento em que a região de caroço passa a ser dividida entre Pt e Nb, o  $C_g^d$  começa a aumentar até atingir o valor para  $Pt_{55}$ . A tendência obtida para  $Pt_nMo_{55-n}$  e  $Pt_nTc_{55-n}$  são relativamente similares, pois os dois sistemas são fortemente influenciados pelo padrão estrutural, principalmente, PtTc. Em geral, os átomos de superfície possuem  $C_g^d$  mais próximos em relação a energia de Fermi. Para PtMo, de  $n = 13$  a  $n = 42$  o  $C_g^d$  afasta-se da energia de Fermi a medida que aumenta o número de átomos de Pt na superfície. Já para PtTc, observamos que

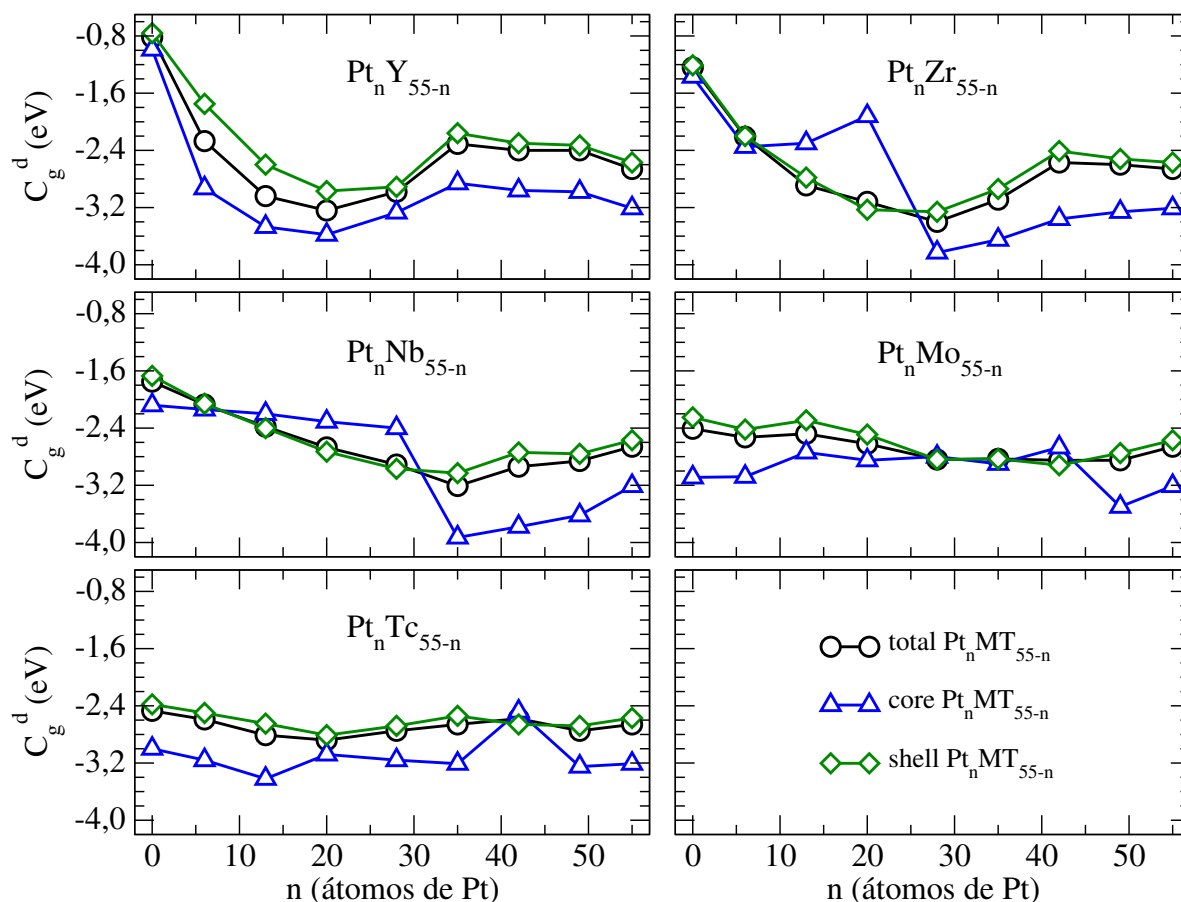


Figura 4.10 - Centro de gravidade dos estados  $d$  ocupados,  $C_g^d$ , com respeito a energia de Fermi (0,0 eV) em relação a composição de Pt ( $n$ ) para as nanoligas  $Pt_n MT_{55-n}$  com  $MT = Y, Zr, Nb, Mo$  e  $Tc$ .

o  $C_g^d$  dos MTs unários são muito próximos (similares), o que pode explicar as pequenas variações em torno de um valor quase constante de  $C_g^d$ . Na composição  $n = 42$ , para  $PtMo$  e  $PtTc$ , temos uma configuração *core-shell* composta por átomos de MT no caroço, com isso observamos que o  $C_g^d$  de  $-2,92$  eV ( $PtMo$ ) e  $-2,66$  eV ( $PtTc$ ) é relativamente próximo ao valor para  $Pt_{55}$  ( $-2,57$  eV), mostrando que poderia se substituir os átomos de Pt do caroço por Mo e, ainda mais, por Tc.

Em geral, conseguimos obter bons resultados com a variação de Pt, todavia, de maneira geral, os melhores valores de  $C_g^d$ , considerando os átomos de superfície, são obtidos para as composições com um número maior de átomos de MTs (ou, ainda, com pouco ou nenhum átomo de Pt) no caso de  $PtY$ ,  $PtZr$ ,  $PtNb$  e  $PtMo$ . Para  $PtTc$  observamos que o  $C_g^d$ , praticamente, independe da composição.

Com o propósito de estabelecer uma relação entre as propriedades magnéticas e a variação de composição das nanoligas de  $Pt_n MT_{55-n}$ , obtivemos os valores de momento magnético total, os quais são apresentados na Figura 4.11. Nessa figura temos os valores de momento

magnético total ( $m_T$ ) para as nanoligas em relação à composição de Pt ( $n$ ). Como esperado, as nanoligas não apresentam valores elevados de momento magnético total (com exceção de PtY para baixas quantidades de Pt), uma vez que esses elementos na fase cristalina não apresentaram momento magnético (*bulk*) e na configuração de NPs MT<sub>55</sub> apresentaram valores pequenos de  $m_T$  (NPs unárias).

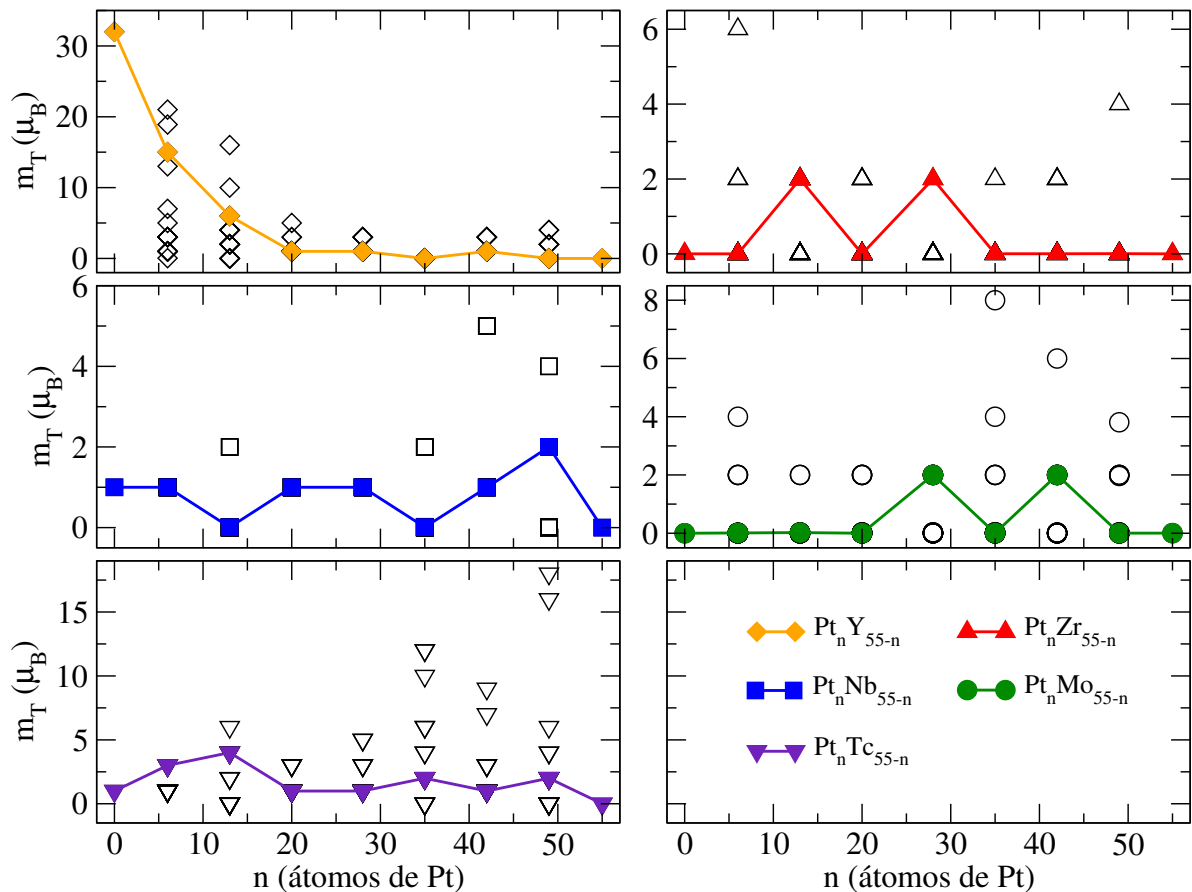


Figura 4.11 - Momento magnético total,  $m_T$ , em relação a composição de Pt ( $n$ ) para as nanoligas  $Pt_nMT_{55-n}$  com MT = Y, Zr, Nb, Mo e Tc.

Para o sistema  $Pt_nY_{55-n}$  temos que, à medida que adicionamos Pt, observamos um decréscimo no  $m_T$  indo de  $n = 0$  até  $n = 20$ , mais precisamente, temos os valores  $31 \mu_B$  ( $n = 0$ ),  $15 \mu_B$  ( $n = 6$ ),  $6 \mu_B$  ( $n = 13$ ) e  $1 \mu_B$ , a partir deste ponto atinge-se um platô quase constante até  $n = 55$ . O baixo valor de  $m_T$  é proveniente do modelo estrutural DRC adotado pelas nanoligas (estruturas mais abertas com *spins* emparelhados, não favorecem o surgimento de  $m_T$ ), bem como, da maior porcentagem de átomos de Pt. Para as nanoligas PtZr, onde todas as composições assumem estruturas do modelo DRC, o  $m_T$  varia de 0 a  $2 \mu_B$ , assumindo os maiores valores para as composições  $n = 13$  e  $n = 28$ , sendo que as demais composições permanecem com  $m_T = 0$ , característica das NPs de 55



átomos unárias.

Para  $\text{Pt}_n\text{Nb}_{55-n}$  e  $\text{Pt}_n\text{Mo}_{55-n}$  também observamos pequenos valores de momento magnético total, conforme adicionamos Pt, os valores de  $m_T$  variam entre 0 e  $2 \mu_B$  por NP. As mudanças nos valores de momento magnético estão diretamente relacionadas às mudanças estruturais, já que as NPs são sistemas sensíveis às alterações de estrutura. Para o sistema  $\text{Pt}_n\text{Tc}_{55-n}$  temos variações suaves de  $m_T$  com a composição, alcança-se valores ligeiramente maiores de momento magnético, chegando a valores de  $4 \mu_B$  para  $n = 13$ . Tal fato está associado à presença de mais estruturas do tipo ICO entre as composições mais estáveis, já que estruturas ICO são *closed-packed*, fato que beneficia maiores valores de momento magnético total.

#### 4.5 Discussão

Através da análise energética baseada na *excess energy* identificou-se as composições que são promissoras, de um ponto de vista experimental, para cada sistema PtMT (MT = Y, Zr, Nb, Mo e Tc), ou seja, da Figura 4.2 obtém-se um indicativo de quais composições apresentam estabilidade energética acentuada para a formação dos sistemas bimetálicos, destacando-se  $n = 42$  para PtY,  $n = 35$  para PtZr e PtNb,  $n = 28 - 42$  para PtMo e  $n = 42$  para PtTc. Em contrapartida, temos um caso onde a combinação dos dois MTs não é promissora, ou seja,  $n = 13$  para PtY, para esse caso, os respectivos sistemas unários são mais estáveis do que a nanoliga.

Pelas análises estruturais ( $d_{av}$ , ECN,  $\sigma$  e  $g(r)$ ) evidenciou-se os padrões estruturais formados pelas nanoligas mais estáveis (Figura 4.1). Tais padrões seguem uma mesma característica, ou seja, para baixa ou nenhuma composição de Pt temos as estruturas mais estáveis pertencentes à família dos sistemas unários de  $\text{MT}_{55}$ , para alta ou máxima composição de Pt temos a formação do modelo estrutural de  $\text{Pt}_{55}$  (DRC), e para composições intermediárias de Pt temos variações nos modelos estruturais assumidos pelas nanoligas, os quais podem ser do tipo DRC, ICO ou, ainda, estruturas que são fragmentos de *bulk* distorcidas.

Um ponto relevante que merece destaque consiste no entendimento sobre o posicionamento dos átomos de Pt e MT na NP, já que, essa informação é relevante no quesito de possíveis aplicações catalíticas desses sistemas. Sendo assim, faz-se necessário entender o porquê das posições (caroço ou superfície) assumidas pelos átomos que formam as nanoligas. Estudos teóricos anteriores [10,19,21] têm mostrado que, de maneira geral, a formação de nanoligas de PtMT se dá através do posicionamento dos átomos menores (menor raio atômico) na região do caroço e dos átomos maiores (maior raio atômico) na região da superfície, de

maneira a resultar em um alívio de pressão interna na NP, o que representa um ganho energético para o sistema como um todo. Porém, tais estudos funcionam com êxito quando a diferença entre os raios atômicos dos MTs que formam o sistema é significativa, por exemplo, PtCo com raios atômicos 1,40 Å (Pt) e 1,24 Å (Co). Essa argumentação também foi usada para explicar a formação de nanoligas com 55 átomos de PtFe, PtNi, PtCu, PtRh e PtAu [19,21]. Já no caso de sistemas com pequenas diferenças entre os raios atômicos, outros efeitos podem ser relevantes. Os sistemas estudados em nosso trabalho possuem uma relação de tamanho atômico com a Pt (Tabela 3.1) que é diferente do que se tem até aqui na literatura. Temos raios atômicos maiores, Y (1,79 Å), Zr (1,60 Å) e Nb (1,47 Å), similares, Mo (1,41 Å), e menores, Tc (1,36 Å), do que a Pt (1,40 Å). Logo, a situação é mais complexa e diferentes fatores devem contar no estabelecimento dos mecanismos de formação das nanoligas.

Analisando as estruturas da Figura 4.1, podemos observar que na maioria das configurações mais estáveis a Pt encontra-se na superfície, mas em alguns casos também pode estar no caroço. Assim, pelas análises estruturais realizadas, verificamos que a diferença de raio atômico entre os MTs não é um argumento suficiente para explicar qual MT preferir na superfície ou no caroço. Por exemplo, Y e Zr possuem raio atômico maior que o da Pt, no entanto, a Pt não fica somente no caroço das configurações mais estáveis, exceto para a composição Pt<sub>42</sub>Y<sub>13</sub>, onde a Pt ocupa todo o caroço e, ainda, parte da superfície. No caso de PtNb, os átomos de Pt tendem a superfície e, para algumas composições, tendem a misturar-se com o Nb no caroço e na superfície. Usando a explicação do raio atômico, teríamos uma situação em que o Nb, por ser ligeiramente maior que a Pt, preferiria a superfície. O caso de PtMo é ainda mais complicado pois, apesar do raio atômico do Mo ser praticamente igual ao da Pt, os átomos de Pt possuem tendência a ficar na superfície, com algumas configurações tendo átomos de Mo também na superfície. Como os raios atômicos desses MTs (Nb e Mo) são muito parecidos com o da Pt, não é possível afirmar qual deles prefere a região de caroço ou de superfície apenas através dessa análise. O caso em que o raio atômico do MT é menor que o da Pt, ou seja, PtTc, é o único caso em que a explicação baseada nas diferenças de raio atômico provinda da literatura é eficaz e consegue reproduzir a tendência esperada. Neste sentido, precisamos fazer uso de um argumento que envolva também a intensidade das interações entre esses MTs.

Em relação à explicação das tendências de posicionamento da Pt, ela relaciona-se ao conhecimento da intensidade das ligações entre os constituintes das nanoligas. Para termos uma noção sobre a intensidade da interação entre os MTs, realizamos o cálculo dos dímeros dos sistemas estudados. Temos que a intensidade das ligações, dada pela energia de ligação dos dímeros, possui a seguinte ordem decrescente de intensidade: PtZr (−5,98 eV), PtY

(-5,87 eV), PtNb (-5,20 eV), PtTc (-4,60 eV), Mo<sub>2</sub> (-3,98 eV), Zr<sub>2</sub> (-3,79 eV), PtMo (-3,78 eV), Pt<sub>2</sub> (-3,70 eV), Tc<sub>2</sub> (-2,93 eV), Nb<sub>2</sub> (-2,37 eV) e Y<sub>2</sub> (-1,37 eV). Essa estimativa segue a mesma predição dada pela *excess energy*, Figura 4.2. O uso desses valores para estimar a intensidade de interação entre os MTs é aproximado, no entanto, acreditamos que esse argumento, juntamente com os demais mecanismos (por exemplo, tamanho do raio atômico), pode ser usado de maneira qualitativa para a explicação das tendências estruturais das nanoligas.

Quando temos diferenças pequenas entre os raios atômicos, como no caso de Pt, Nb e Mo, não há uma regra clara a ser seguida, porque apesar da relação entre os raios atômicos apontar uma direção, a interação entre os MTs aponta outra, sendo necessário considerar uma combinação dos dois fatores. Por exemplo, a interação entre Pt-Nb é mais intensa do que as interações Pt-Pt ou Nb-Nb, logo, encontramos a maioria das configurações com a Pt na superfície, porém, a preferência energética na formação de ligações Pt-Nb leva também ao surgimento de configurações onde temos ambos os MTs na superfície, no caroço ou em ambos. Para PtMo, em todas as composições mais estáveis, o Mo prefere ficar predominantemente no caroço, isso é comprovado quando olhamos os valores de sigma e é confirmado pela maior intensidade da energia de ligação dos dímeros Mo<sub>2</sub> em relação a PtMo. Em todas as composições PtTc os átomos de Tc possuem a tendência de ocupar a região do caroço (completamente), isso ocorre porque o Tc possui raio atômico menor do que a Pt. Pela análise das interações entre os MTs, temos que a interação Pt-Tc é sobressalente, fato que leva a uma distribuição homogênea dos átomos de Pt em relação aos de Tc, exceto para as composições onde temos a formação de estruturas do tipo *core-shell* pois, nesses casos ( $n = 42$  e  $49$ ), os átomos menores possuem tendência a ocupar a região de caroço aliviando a tensão interna da NP e favorecendo energeticamente sua formação.

Por exemplo, no caso das composições Pt<sub>13</sub>MT<sub>42</sub>, temos a Pt distribuída de maneira homogênea na superfície da NP. Considerando a intensidade das interações entre os MTs, verificamos que isso ocorre porque as interações Pt-MT são mais intensas do que as interações Pt-Pt e MT-MT. Para PtMo e PtTc existe outro fator de estabilização energética, os átomos de Pt assumem as posições de pressão (vértices) da estrutura que, nesse caso, é o icosaedro. Outro exemplo para ilustrar os mecanismos de distribuição dos átomos de MT nas NPs é o caso de Pt<sub>6</sub>Mo<sub>49</sub>, para o qual os átomos de Pt estão segregados na superfície, formando um pequeno cluster de 6 átomos. Isso ocorre porque as ligações Mo-Mo (-3,98 eV) são favorecidas, ou seja, são mais intensas do que as ligações Pt-Mo (-3,78 eV), corroborando para a segregação dos átomos de Pt e Mo. Para Pt<sub>6</sub>Tc<sub>49</sub>, os átomos de Pt encontram-se distribuídos de maneira homogênea pela superfície da NP, sendo as ligações

Pt-Tc ( $-4,60$  eV) mais intensas que as ligações Pt-Pt. Para as demais composições, podemos distinguir algumas tendências na localização de átomos de Pt e MTs no Apêndice D.

Cabe destacar algumas composições especiais, por exemplo,  $\text{Pt}_{42}\text{Mo}_{13}$  e  $\text{Pt}_{42}\text{Tc}_{13}$ , onde temos a formação de estruturas do tipo *core-shell*, com átomos de Pt na superfície e átomos de Mo/Tc no caroço, favorecendo as ligações Pt-Pt e MT-MT. Nesse sentido, temos que para certas composições as ligações Pt-MT deixam de ser as ligações preferenciais e efeitos como o alívio da pressão interna nas nanoligas passam a ter um peso maior na preferência de posicionamento da Pt na NP. O raio atômico da Pt é praticamente igual ao de Mo e ligeiramente maior que o de Tc, deste modo, os átomos de Pt permanecem na superfície e os átomos de Mo/Tc vão para o caroço.

Em termos de propriedades eletrônicas, verificamos que exceto  $\text{Y}_{55}$  (e sistemas PtY com baixa porcentagem de Pt), os demais sistemas PtMT não possuem grandes valores de momento magnético total, o que já era esperado já que os sistemas unários  $\text{Pt}_{55}$  e  $\text{MT}_{55}$  possuem valores pequenos de momento magnético total. Em contrapartida, considerando o centro de gravidade da banda  $d$  como indicador de sistemas propícios para catálise, podemos afirmar que a variação na composição de Pt mostra-se como uma boa maneira de variar as nanoligas de PtMT no que diz respeito ao centro de gravidade dos estados  $d$  ocupados, permitindo o controle dessa propriedade.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, realizamos um estudo computacional via cálculos baseados na DFT, de nanoligas de  $Pt_nMT_{55-n}$  ( $MT = Y, Zr, Nb, Mo$  e  $Tc$ ), bem como, de NPs  $MT_{55}$  e *bulks*  $MT$  ( $MT = Y, Zr, Nb, Mo, Tc$  e  $Pt$ ). O estudo baseou-se na busca pelo entendimento de propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas de NPs unárias e, também, formando sistemas bimetálicos. Inicialmente, calculamos as principais propriedades dos cristais de MTs e obtivemos boa concordância com a literatura, fato que confirmou o emprego de nossa metodologia. Posteriormente, passamos para o estudo dos sistemas em escala nanométrica, tanto para NPs monometálicas quanto para as bimetálicas. Para as NPs unárias, buscamos estabelecer as configurações mais estáveis, bem como, calculamos as principais propriedades físicas e químicas de interesse. Para as nanoligas, além da obtenção das estruturas geométricas e composicionais mais estáveis, verificamos também as alterações de propriedades pela variação da composição de Pt no sistema.

Os cálculos para os *bulks* e NPs  $MT_{55}$  comprovam a utilização de nossa metodologia pela excelente concordância com a literatura [10, 18, 29, 30, 108]. O estudo dos sistemas cristalinos também nos possibilitou a obtenção de propriedades que serviram para a comparação entre os sistemas cristalinos e os sistemas na configuração de NPs. Realizou-se a geração de um conjunto configuracional de estruturas de NPs com 55 átomos, para o estabelecimento das configurações de mais baixa energia. Encontramos que  $Y_{55}$  adota a estrutura ICO;  $Nb_{55}$ ,  $Mo_{55}$  e  $Tc_{55}$  adotam estruturas que são fragmentos cristalinos com 55 átomos, especificamente, HCP, HCP e FCC, respectivamente. Enquanto,  $Zr_{55}$  e  $Pt_{55}$  adotam a estrutura DRC como configuração de mais baixa energia. Todas essas estruturas encontradas estão em excelente concordância com dados teóricos e experimentais obtidos da literatura [18, 29, 30].

Em termos das tendências nas propriedades, observamos que a energia de ligação e o comprimento médio de ligação *versus* o número atômico, para as NPs  $MT_{55}$ , seguem a mesma tendência observada para seus respectivos sistemas cristalinos. Portanto, tais tendências possuem a mesma explicação, baseada no modelo químico ligante e anti-ligante. Esse resultado foi também obtido em estudos anteriores para clusters  $MT_{13}$  [115].

Encontramos que a ocorrência da estrutura DRC não é uma particularidade para NPs de MTs com grande ocupação dos estados *d* anti-ligantes. Na realidade, as estruturas geométricas preferidas pelas NPs são resultados de uma sobreposição de efeitos eletrônicos e estruturais. Nesse sentido, o caráter dos elétrons de valência (itinerante ou direcional) tão bem como as diferenças de raio atômico entre os átomos das regiões de caroço e superfície, são fatores de relevância para a formação estrutural das NPs. Para Y e Zr, o pequeno

número de elétrons  $d$  por átomo leva a um caráter não-direcional das ligações químicas, o que, a princípio, deveria resultar em uma estrutura do tipo DRC. Para  $Zr_{55}$  isso ocorreu de fato, pois somado a essa tendência, temos o fato dos átomos de superfície possuírem menor tamanho atômico do que os átomos de caroço (3,8%), o que levou à ocorrência de um arranjo atômico desordenado, constituindo a estrutura DRC em acordo com o que ocorre para a  $Pt_{55}$ . No entanto, para  $Y_{55}$  não observamos a contração, mas sim, a expansão dos átomos de superfície em relação aos de caroço (1,2%), logo, o maior tamanho dos átomos de superfície resulta na tendência pela formação estrutural do tipo *core-shell*, ou seja, ICO [18, 19]. Para  $Nb_{55}$ ,  $Mo_{55}$  e  $Tc_{55}$  observamos a compressão do tamanho dos átomos de superfície em relação aos de caroço por 3,2%, 3,3% e 2,6%, respectivamente, o que levou a formação de estruturas do tipo DRC. Todavia, isto não ocorreu, já que o caráter direcional dos elétrons  $d$  de valência se sobressai e as configurações mais estáveis consistem de fragmentos de estruturas cristalinas (HCP ou FCC).

Uma vez estabelecidas as configurações mais estáveis para as NPs unárias de MTs com 55 átomos, bem como, o entendimento das principais propriedades físicas, partimos para o estudo das nanoligas  $Pt_nMT_{55-n}$  ( $MT = Y, Zr, Nb, Mo$  e  $Tc$ ). Focamos em composições específicas de Pt, ou seja,  $n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$  e  $55$ , para as quais traçamos as composições mais estáveis, via análise da *excess energy* (Figura 4.2). Essa análise é de suma importância para possíveis aplicações experimentais, pois fornece um indicativo das composições que são viáveis do ponto de vista de formação energética. Podemos afirmar que nossos sistemas são favoráveis à formação das NPs bimetálicas (nanoligas), pois todas as composições de todos os sistemas possuem valores negativos. As composições que apresentam estabilidade energética acentuada para a formação dos sistemas bimetálicos, foram:  $n = 42$  para  $PtY$ ,  $n = 35$  para  $PtZr$  e  $PtNb$ ,  $n = 28 - 42$  para  $PtMo$  e  $n = 42$  para  $PtTc$ . Em contrapartida, temos um caso onde a combinação dos dois MTs não é promissora, ou seja,  $n = 13$  para  $PtY$ , para esse caso, os respectivos sistemas unários são mais estáveis do que a nanoliga.

Das análises estruturais, comprimento médio de ligação, número de coordenação efetivo, parâmetro de ordem estrutural e função de distribuição radial, estabelecemos os padrões estruturais formados pelas nanoligas  $PtMT$  mais estáveis (Figura 4.1). Uma mesma tendência foi observada para os padrões estruturais, ou seja, para baixa ou nenhuma composição de Pt temos as estruturas mais estáveis pertencentes à família dos sistemas unários de  $MT_{55}$ , para alta ou máxima composição de Pt temos a formação do modelo estrutural de  $Pt_{55}$  (DRC), e para composições intermediárias de Pt temos variações nos modelos estruturais assumidos pelas nanoligas, os quais podem ser do tipo DRC, ICO ou, ainda, estruturas que são fragmentos de *bulk* distorcidas. Por exemplo, para  $PtY$  temos

a estrutura ICO como sendo a mais estável para as composições  $n = 0$  e  $n = 6$ , a partir de  $n = 13$  temos a formação de uma estrutura DRC e isso se prolonga até  $n = 55$ .

Outro aspecto estrutural relevante consiste na identificação da localização dos átomos de Pt e MT na NP, essa informação é importante do ponto de vista de aplicações catalíticas, já que é de suma importância o estabelecimento da espécie química que fica na superfície, região onde ocorrem as reações químicas. Estudos teóricos [10,19,21] têm estabelecido que a formação de nanoligas com 55 átomos se dá através da localização de átomos menores (de menor raio atômico) na região do caroço e de átomos maiores (de maior raio atômico) na região da superfície. Tal configuração resulta em um alívio da pressão interna na NP, o que leva a um ganho energético para o sistema. Esses resultados da literatura funcionam bem quando a diferença entre os raios atômicos dos MTs é grande, por exemplo, para PtFe, PtCo, PtNi, PtCu, PtRh e PtAu [19, 21]. Todavia, no caso de sistemas com pequenas diferenças entre os raios atômicos, outros efeitos podem ser relevantes. Os sistemas que estudamos aqui possuem uma relação de tamanho atômico com a Pt (Tabela 3.1) que é diferente do que se tem na literatura, ou seja, temos raios atômicos maiores (Y, Zr, Nb), similares (Mo) e menores (Tc) do que a Pt.

Na maioria das configurações mais estáveis a Pt encontra-se na superfície, porém, em alguns casos também pode estar no caroço. Por exemplo, para PtNb, os átomos de Pt tendem a ficar na superfície e, para algumas composições, tende misturar-se com o Nb no caroço e na superfície. Usando a explicação do raio atômico, teríamos uma situação em que o Nb, por ser ligeiramente maior que a Pt, ficaria na superfície. No caso de PtMo, o raio atômico do Mo é praticamente igual ao da Pt, logo, não deveria haver uma tendência por caroço ou superfície. No entanto, observamos que os átomos de Pt têm tendência a ficar na superfície, com algumas configurações tendo átomos de Mo também na superfície. Como os raios atômicos desses MTs (Nb e Mo) são muito parecidos com o da Pt, não é possível afirmar qual deles prefere a região de caroço ou de superfície apenas através dessa análise. Para o caso em que o raio atômico do MT é menor que o da Pt, ou seja, PtTc, temos que a explicação baseada nas diferenças de raio atômico reproduz a tendência esperada. Neste sentido, para melhorar o entendimento dos mecanismos de formação das nanoligas, fez-se necessário usar também a intensidade das interações entre os MTs que formam as nanoligas. Por exemplo, para PtMo, em todas as composições mais estáveis, o Mo prefere ficar predominantemente no caroço, isso é comprovado pelos valores de sigma e é confirmado pela maior intensidade das ligações Mo-Mo em comparação com as ligações Pt-Mo.

Cabe destacar algumas composições especiais, mais especificamente,  $Pt_{42}Mo_{13}$  e  $Pt_{42}Tc_{13}$ , que consistem em estruturas do tipo *core-shell*, com átomos de Pt na superfície (42) e

átomos de Mo/Tc no caroço (13), favorecendo as ligações Pt-Pt e MT-MT. Assim, para certas composições, as ligações Pt-MT deixam de ser as ligações preferenciais e efeitos como o alívio da pressão interna nas nanoligas passam a ter um peso maior na tendência de posicionamento da Pt na NP. O raio atômico da Pt é praticamente igual ao de Mo e ligeiramente maior que o de Tc, deste modo, os átomos de Pt permanecem na superfície e os átomos de Mo/Tc vão para o caroço.

Em termos de propriedades eletrônicas, consideramos a DOS,  $C_g^d$  e momento magnético total para as nanoligas e sua variação com a composição. Através da análise de DOS verificamos que os átomos da superfície são os que mais contribuem para a DOS na energia de Fermi. Além disso, obtivemos que a DOS das nanoligas não é uma média da DOS dos seus respectivos sistemas unários. Verificamos que, exceto  $Y_{55}$  e nanoligas PtY com baixa porcentagem de Pt, os demais sistemas PtMT não possuem grandes valores de momento magnético total, o que já era esperado já que os sistemas unários  $Pt_{55}$  e  $MT_{55}$  possuem valores pequenos de momento magnético total. No estudo do centro de gravidade da banda  $d$  como indicador de sistemas propícios para catálise, obtivemos que o  $C_g^d$  possui valores que podem ser alterados a partir da variação na composição de Pt nas nanoligas.

Com esse estudo, verificamos que sistemas em escala nanométrica apresentam propriedades que diferem das propriedades dos respectivos sistemas em escala macroscópica e, ainda, verificamos a possibilidade de aumentar a riqueza existente em sistemas metálicos com a adição de um segundo elemento químico. Dessa forma, acreditamos que o estudo realizado sobre nanoligas baseadas na Pt foi positivo, fornecendo uma base para futuras pesquisas nessa área.

Em suma, neste trabalho, o capítulo sobre *bulk* e NPs unárias (primeiro capítulo dos Resultados) resultou na publicação: Krys E. A. Batista, Maurício J. Piotrowski, Anderson S. Chaves e Juarez L. F. Da Silva. **J. Chem. Phys.** v. 144, 054310, p. 2016 e o segundo capítulo, está em processo de confecção de um artigo, o mesmo sobre nanoligas de  $Pt_nMT_{55-n}$ .



## A APÊNDICE I

### A.1 Métodos baseados na função de onda - Hartree e Hartree-Fock

O Método de Hartree foi um dos primeiros métodos desenvolvidos para o problema eletrônico e consiste em admitir uma forma específica para a função de onda multieletrônica, através de uma aproximação mais simples para o problema eletrônico e considerando os elétrons como partículas não interagentes. A função de onda é escrita da seguinte forma:

$$\psi_H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2) \dots \varphi_N(\vec{r}_N), \quad (\text{A.1})$$

onde  $\varphi_i(\vec{r}_i)$  são estados de uma partícula.

Considerando o Hamiltoniano como a soma do termo cinético com um potencial efetivo, é possível calcular a energia total do sistema através do valor esperado do Hamiltoniano. O potencial efetivo é dado pela soma do potencial de interação dos núcleos com os elétrons, ou seja, potencial externo,  $\widehat{V}_{ext}(\vec{r})$ , com o potencial de Hartree,  $\widehat{V}_H(\vec{r})$ , que consiste na interação elétron-elétron. Assim podemos escrever:

$$\begin{aligned} E_H = \langle \psi_H | \widehat{H} | \psi_H \rangle &= \sum_i \int \varphi_i^*(\vec{r}) \left( -\frac{\nabla^2}{2} + \widehat{V}_{ext}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) d\vec{r} \\ &+ \sum_{i,j} \iint \frac{|\varphi_i(\vec{r})|^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Introduzindo multiplicadores de Lagrange para a normalização dos orbitais monoelétrônicos e usando o método variacional, realiza-se a minimização do valor esperado do Hamiltoniano para cada função de onda eletrônica. Logo, obtêm-se as equações de uma partícula de Hartree:

$$\left( -\frac{\nabla^2}{2} + \widehat{V}_{eff}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (\text{A.3})$$

$\varepsilon_i$  são os multiplicadores de Lagrange, os quais são introduzidos devido a normalização dos estados de uma partícula  $\varphi_i(\vec{r})$ , e  $\widehat{V}_{eff}(\vec{r})$  é o potencial efetivo, escrito como:

$$\widehat{V}_{eff}(\vec{r}) = \widehat{V}_{ext}(\vec{r}) + \widehat{V}_H(\vec{r}) = - \sum_k \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}|} + \sum_i \int \frac{|\varphi_i(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (\text{A.4})$$

com o número atômico  $Z_k$  e  $\vec{R}_k$  é o vetor posição do  $k$ -ésimo núcleo. O  $\widehat{V}_{eff}(\vec{r})$  é dependente de todos os outros orbitais, assim, o problema é solucionado de forma auto-consistente.

O método de Hartree contém algumas deficiências provenientes da definição da função de onda multieletrônica e o valor esperado do Hamiltoniano leva a uma simplificação considerável, incluindo somente a repulsão Coulombiana entre os elétrons e, assim, tem-se uma aproximação de campo médio para a interação elétron-elétron, onde apenas a carga é considerada.

A função de onda total é determinada pelo produto de orbitais espaciais de um único elétron, fazendo com que os efeitos eletrônicos de troca e correlação sejam ignorados. Alguns anos depois do desenvolvimento de Hartree, ocorreram contribuições de Fock e o método foi aprimorado considerando-se o princípio de antissimetria, desde então, passou a ser denominado de aproximação de Hartree e Fock (HF). Dado que os elétrons são partículas que possuem *spin* semi-inteiro, obedecendo a estatística de Fermi-Dirac, adota-se uma função de onda antissimétrica, que muda de sinal quando as coordenadas de dois elétrons são trocadas. Então, substitui-se a expressão (A.1) por um determinante de Slater de funções de uma única partícula,

$$\Psi_{HF}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_1(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_1(\vec{x}_N) \\ \phi_2(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_2(\vec{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{x}_1) & \phi_N(\vec{x}_2) & \cdots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (\text{A.5})$$

onde  $\phi_i(\vec{x}_j)$  são *spin* orbitais, pois são funções de onda de um elétron dependentes do *spin*.

Agora, com a função de onda total, dada pelo determinante de Slater, a energia total pode ser calculada através do cálculo do valor esperado do Hamiltoniano, independente do *spin*,

$$\begin{aligned} E_{HF} = \langle \psi_{HF} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle &= \sum_i \sum_{\sigma} \int \varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \left( -\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \right) \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} \\ &+ \sum_{i,j} \sum_{\sigma_i, \sigma_j} \iint \frac{|\varphi_{i\sigma_j}(\vec{r})|^2 |\varphi_{j\sigma_i}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \\ &- \sum_{i,j} \sum_{\sigma} \iint \frac{\varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}') \varphi_{i\sigma}(\vec{r}') \varphi_{j\sigma}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (\text{A.6}) \end{aligned}$$

Os termos do lado direito são os valores esperados dos operadores de uma partícula, do termo de Hartree e o último, o termo de Fock, proveniente da antissimetriação.

Da mesma maneira, é necessário realizar a minimização do valor esperado do Hamiltoniano com relação aos orbitais, condicionado à normalização e, assim, gerando as equações de

Hartree-Fock de uma partícula:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + \widehat{V}_{eff}(\vec{r})\right) \varphi_i(\vec{r}) + \left(-\sum_{ij} \frac{\varphi_i^*(\vec{r}')\varphi_j^*(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (\text{A.7})$$

para  $\widehat{V}_{eff}(\vec{r}) = \widehat{V}_{ext}(\vec{r}) + \widehat{V}_H(\vec{r})$ , o termo adicional na expressão acima é o termo de Fock ou termo de troca.

O método de Hartree-Fock não trata o movimento correlacionado dos elétrons, deste modo, há interação dos elétrons com o campo médio dos outros elétrons, resultando em uma abordagem incompleta da interação de repulsão elétron-elétron. Isso porque a função de onda multieletrônica é representada como um único determinante de Slater.

A energia de correlação é definida como a diferença das energias exatas totais do sistema eletrônico e do sistema calculado na aproximação de Hartree-Fock. Já a interação de troca é tratada de maneira exata em cálculos de energia total nessa aproximação. Com o passar dos anos foram desenvolvidos diversos métodos para a adição de outras configurações, além do determinante de Slater, porém, tais métodos apresentam um alto custo computacional.

## A.2 Métodos baseados na densidade eletrônica - Thomas-Fermi

O método de Thomas e Fermi (T-F) [96,97], juntamente com Hartree-Fock, foram os primeiros métodos propostos para resolver o problema de muitos elétrons. Porém, o método de T-F troca a função de onda pela densidade. Assim, considera-se a energia total do sistema como um funcional da densidade, para isso, somam-se as energias cinética, potencial de fontes externas e de interação clássica de Hartree. A energia cinética é escrita em termos da densidade eletrônica fazendo-se uso do modelo proposto por Fermi-Dirac para um gás de elétrons livres, onde as temperaturas usuais devem seguir  $K_B T \ll V_{ext}$ .

O problema corresponde ao movimento de um conjunto de partículas independentes, ou seja, elétrons, que apresentam uma energia potencial tipo poço quadrado infinito. Dessa forma, a energia do gás de Fermi e a energia total podem ser escritas no modelo Fermi-Dirac como:

$$E_T = E^F + V_{eff}(\vec{r}), \quad (\text{A.8})$$

onde  $E^F$ , assume valores:

$$E^F = \frac{1}{2}(3\pi^2\rho(\vec{r}))^{3/2}, \quad (\text{A.9})$$

$\rho(\vec{r})$  é a densidade de carga. O segundo termo, conhecido como potencial efetivo é dado

pela soma dos dois potenciais, externo e de Hartree, logo:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (\text{A.10})$$

Então, o potencial de Hartree pode ser escrito em termos da densidade,  $\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\varphi_i(\vec{r})|^2$ , e  $V_{ext}(\vec{r})$  é considerado para o caso mais simples, o qual consiste no potencial de interação núcleo-elétron. Combinando as equações (A.8), (A.9) e (A.10), obtemos a equação para a densidade:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^3} [2(E_T - V_{eff}(\vec{r}))] \quad (\text{A.11})$$

Os potenciais  $V_H(\vec{r})$  e  $V_{ext}(\vec{r})$  representam os potenciais de interação eletrostáticos referentes às interações elétron-elétron e núcleo-elétron. Para  $V_{eff}(\vec{r})$ , faz-se uso da equação de Poisson:

$$\nabla^2 V_{eff}(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}). \quad (\text{A.12})$$

A solução do problema baseia-se em um processo autoconsistente entre as expressões (A.11) e (A.12) e, desta forma, fornece a densidade de carga para o sistema.

Com a densidade do sistema obtida, considerando-se o modelo de gás de elétrons livres em sistemas não homogêneos, pode-se encontrar funcionais para a energia cinética e a energia total em função dessa densidade. Todavia, com o modelo de gás de elétrons livres, escreve-se a densidade de energia cinética como:

$$t_s = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} = c_F \rho^{5/3}, \quad (\text{A.13})$$

onde  $c_F = (\frac{3}{10})(3\pi^2)^{2/3}$  é a constante de Fermi.

A aproximação da energia cinética para um sistema não homogêneo pode ser escrita a partir da aplicação, de forma local, da densidade de energia cinética (A.13),

$$T \approx T_s^{LDA}[\rho] = c_F \int \sigma^{5/3} d\vec{r}, \quad (\text{A.14})$$

que é denominada de “Aproximação Local da Densidade” (LDA - *Local Density Approximation*) para a energia cinética.

É necessário escrever a energia total como funcional da densidade; para o termo de Hartree, aplica-se uma aproximação referente à energia de interação Coulombiana entre os elétrons:

$$U \approx U_H[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}', \quad (\text{A.15})$$

com isto, a expressão é escrita em termos do funcional da densidade. A energia derivada do potencial dos núcleos é dada por:

$$V[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (\text{A.16})$$

Desse modo, a energia total como funcional da densidade é dada por:

$$E_{TF}[\rho] = T_s^{LDA}[\rho] + U_H[\rho] + V[\rho]. \quad (\text{A.17})$$

No método de Thomas-Fermi aplica-se o princípio variacional para obtenção da densidade ( $\rho_0(\vec{r})$ ) que corresponde à energia do estado fundamental. Esse método leva a erros relacionados às interações elétron-elétron, pois não considera os efeitos de troca e correlação. Porém, os maiores erros são encontrados no tratamento da energia cinética, a qual é tratada como a soma sobre as energias de um sistema homogêneo, o que acarreta em um erro significativo já que a energia cinética representa grande parte da energia total do sistema.

### A.3 Sistemas periódicos

Para estudar as propriedades cristalinas de um sólido é necessário considerar a natureza infinita do sistema. Porém, tratando-se de  $10^{23}$  átomos/cm<sup>3</sup>, é necessário reduzir o tamanho do problema através de simplificações. Se o problema em questão for periódico, as condições periódicas de contorno são as mais indicadas.

Nos sistemas periódicos, os átomos são regularmente distribuídos no espaço, ocupando posições bem-definidas e dando origem a uma rede regular (rede cristalina). Deste modo, a estrutura de sólidos cristalinos pode ser descrita em termos de uma rede de Bravais, com um grupo de átomos de base, conectados a cada ponto da rede. Assim, o cristal é entendido como um conjunto de células unitárias justapostas, ocupando todo o espaço disponível e a célula unitária de menor volume é denominada célula primitiva.

A célula unitária primitiva é a menor parte não equivalente do cristal e com ela seria possível o preenchimento de todo o espaço, fazendo uso das transformações de simetria do grupo espacial da rede de Bravais, o que culminaria em um cristal. A aplicação do teorema de Bloch permite uma associação entre o sistema formado e um potencial  $V$ , potencial externo que age sobre os elétrons. Esse potencial segue a periodicidade da rede  $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$ , onde  $\vec{R}$  é o vetor de translação da rede cristalina,  $\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3$ , e  $\vec{a}_i$  são os vetores da célula unitária.

Pode-se escrever esse potencial em termos de um conjunto de vetores chamados de ve-

tores de onda  $\vec{k}$ , usando uma série de Fourier. Os vetores de onda  $\vec{k}$  são os vetores da rede recíproca, e formam um subconjunto de vetores do espaço recíproco. Deste modo, a existência de uma rede no espaço real implica na existência de uma rede no espaço recíproco. Assim como acontece no espaço real, o conteúdo não-equivalente do espaço recíproco ficará contido na 1ª Zona de Brillouin (ZB), que é a célula unitária no espaço recíproco.

O vetor de uma rede recíproca definido por  $\vec{G}$  é baseado na combinação linear de vetores primitivos da rede recíproca  $\vec{b}_1, \vec{b}_2$  e  $\vec{b}_3$ , ou seja,  $\vec{G} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$ , onde  $n_1, n_2$  e  $n_3$  são coeficientes inteiros. Vetores de onda no espaço recíproco  $\vec{k}$  encontrados dentro da 1ª ZB são periódicos e  $b_i$  e  $a_i$  estão relacionados, assim:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad \text{com: } i, j = 1, 2, 3. \quad (\text{A.18})$$

A solução das equações de Kohn-Sham para o cristal pode ser simplificada associando a cada estado do sistema, vetores de onda  $\vec{k}$  dentro da 1ª ZB. Deste modo, cada estrutura cristalina terá associada a si uma rede de Bravais no espaço real e uma rede recíproca no espaço recíproco. Com isso, cada orbital cristalino é identificado com um vetor  $\vec{k}$  do espaço recíproco e o índice  $i$ , para representar os autovalores para um dado ponto  $\vec{k}$ . Nesse sentido,  $\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$  passa a representar os orbitais de Kohn-Sham e  $\varepsilon_i(\vec{k})$  os autovalores.

O Hamiltoniano eletrônico e as quantidades físicas de interesse possuem invariância translacional da rede, o que permite o uso do teorema de Bloch, transformando o problema da determinação de infinitas funções de onda, em um problema que busca um número finito de funções de onda, com infinitos pontos  $\vec{k}$ . Logo, pode-se escrever a função de onda como funções de Bloch:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_i(\vec{r}, \vec{k}), \quad (\text{A.19})$$

onde  $u_i(\vec{r}, \vec{k})$  contém a mesma periodicidade da rede cristalina.

Ainda pelo teorema de Bloch, as soluções do Hamiltoniano de um elétron precisam satisfazer a relação:  $\psi_i(\vec{r} + \vec{R}, \vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_i(\vec{r}, \vec{k})$ . A modulação da fase da função de onda com periodicidade do espaço real é introduzida pela translação de um múltiplo de um vetor de rede, assim, escreve-se:

$$\left| \psi_i(\vec{r} + \vec{R}, \vec{k}) \right|^2 = \left| \psi_i(\vec{r}, \vec{k}) \right|^2. \quad (\text{A.20})$$

As condições de contorno são muito usadas em cálculos de primeiros princípios para sistemas periódicos [123]. Para sistemas que não possuem periodicidade, as condições de

contorno podem ser empregadas considerando uma supercélula periódica, com as particularidades do sistema. Por exemplo, para o caso de um defeito em um cristal, emprega-se uma supercélula, que deve englobar o defeito e a região cristalina em volta do mesmo. Assim, é essencial, incluir na supercélula, uma região cristalina suficiente para que não haja interação do defeito com a imagem da supercélula vizinha.

Não há nenhuma restrição quanto à aplicação das condições periódicas de contorno como, por exemplo, em cálculos de superfícies, moléculas e clusters. Contudo, é necessário que não haja interação entre as células vizinhas na região não-periódica, para isso, a supercélula deve conter região de vácuo suficiente, nas regiões não-periódicas.

Na resolução das equações de Kohn-Sham, uma base infinita deveria ser utilizada, com infinitas funções de onda. Considerando a periodicidade, as condições de contorno tornam-se válidas e o teorema de Bloch permite a simplificação nos cálculos e as funções de Bloch podem ser expandidas em qualquer conjunto de funções de base, por exemplo, ondas planas:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}}^{\frac{1}{2}|\vec{k}+\vec{G}| < E_c} C_i(\vec{k} + \vec{G}) e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (\text{A.21})$$

onde  $\vec{k}$  é o vetor de onda na 1° ZB,  $\Omega$  é o volume da célula unitária e  $\vec{G}$  é o vetor no espaço recíproco. Quando esta expressão é substituída na equação de Kohn-Sham, resulta em uma equação para os coeficientes  $C_i(\vec{k}+\vec{G})$ , que minimiza a energia total do sistema para os coeficientes corretos.

A energia total do sistema deve ser obtida com precisão pré-definida e  $\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$  deve ser calculado a partir da soma de infinitos valores de  $\vec{G}$ , esta soma pode ser feita sobre um conjunto finito de vetores de onda ( $\vec{G} < \vec{G}_c$ ) sem que ocorra nenhum problema. De qualquer forma, as funções de onda empregadas na base devem corresponder à energias cinéticas menores do que uma determinada energia de corte, ou seja,

$$\frac{1}{2} |\vec{k} + \vec{G}| < E_c, \quad (\text{A.22})$$

com isso, seria necessário um número infinito de ondas planas na expansão. Porém, a expansão pode ser truncada para a inclusão de ondas planas que possuam vetores recíprocos representativos de energias menores que uma dada energia de corte. Assim, os coeficientes  $C_i(\vec{k} + \vec{G})$  das ondas planas com vetores pequenos da rede recíproca são mais importantes, em comparação com os coeficientes para vetores grandes dessa rede.

Muitas quantidades físicas obtidas pela soma sobre estados eletrônicos são definidas por integrais sobre a ZB. Essa integração pode ser confinada em uma região menor da ZB,

através do uso da simetria do cristal, o que gera a Zona de Brillouin Irredutível. Como verificado no Teorema de Bloch, fica evidente a dificuldade de calcular integrais sobre um número infinito de pontos  $\vec{k}$  na ZB. Um fato importante é que as funções de onda para esses pontos, quando próximos, são semelhantes. Logo, é possível representar as funções de onda sobre uma mesma região do espaço recíproco, por funções de onda de um único ponto  $\vec{k}$  dessa região. Substituindo a integração na ZB por uma soma ponderada sobre alguns pontos, chamados de pontos especiais, admite-se a seguinte troca:

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} \Rightarrow \sum_k W_{ik}. \quad (\text{A.23})$$

A precisão do cálculo depende de quanto maior e mais representativo for o número de pontos  $\vec{k}$ , além da geometria e o tamanho da célula, pois quando a célula unitária do espaço real for grande, a célula no espaço recíproco será pequena, logo serão usados poucos pontos  $\vec{k}$ . Para sistemas moleculares, assim como, para clusters e nanopartículas, utiliza-se apenas um ponto  $\vec{k}$ , o ponto  $\Gamma$ , porque para esses sistemas, os estados eletrônicos não possuem dispersão. É importante ressaltar que existem técnicas de pontos especiais de integração que são muito eficientes na descrição dos mais diferentes sistemas e tipos de materiais como, por exemplo, o esquema de Monkhorst-Pack [124].

#### A.4 Métodos Pseudopotenciais - PP e Ondas Aumentadas - AW

Expandir os orbitais de Kohn-Sham em funções base constitui um aspecto de suma importância para a solução do problema de muitos elétrons. Para melhor compreensão do método PAW, brevemente falaremos dos métodos de PPs (Pseudopotenciais) e de AW (Ondas Aumentadas).

A base para o método de PPs reside no fato que os elétrons de valência de cada átomo são de grande relevância para as ligações químicas em moléculas e sólidos. De maneira que, os elétrons mais internos podem ser mantidos em suas configurações atômicas, pois não apresentam grandes mudanças nos orbitais internos do átomo quando em diferentes ambientes químicos. Com isso, os elétrons mais internos são considerados através de um cálculo atômico e, deste modo, para o sistema de interesse é preciso apenas determinar a densidade de valência. A geração de PPs não é única e na literatura existe uma grande variedade de métodos possíveis [125–128].

O PP é estabelecido de forma que ele seja suave na região mais próxima ao núcleo (região de caroço) e, a partir de um dado raio (raio de corte), reproduza o potencial verdadeiro. O mesmo acontece com a pseudofunção de onda, ou seja, cada uma deve coincidir com



a função de onda real correspondente, além do raio do caroço. Como as funções de onda de valência reais oscilam bastante na região do caroço, como podemos ver na Figura A.1. A solução para este problema surge da substituição dessas funções por pseudofunções de onda sem nós que são suaves na região do caroço e idênticas à função de onda de todos os elétrons na região de valência.

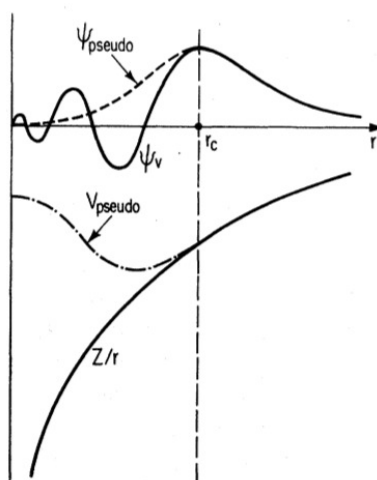


Figura A.1 - Esquema comparativo entre a função de onda de todos os elétrons e a pseudofunção de onda (parte superior) e entre o potencial do cálculo com todos os elétrons e o PP (parte inferior) [104].

Nos métodos AW, todos os elétrons do sistema são tratados e a ideia básica consiste em dividir o sistema em duas regiões, como na Figura A.2, (i) esferas centradas nos sítios atômicos, região atômica mais próxima aos núcleos, com elétrons possuindo altas energias cinéticas. As funções de onda eletrônicas oscilam rapidamente, sendo necessário um *grid* fino para uma representação numérica precisa. Na descrição das características nodais da função de onda, são usadas bases localizadas, ondas parciais. (ii) Para a região intersticial, a função de onda é suave e a energia cinética é pequena. Essa região compreende as ligações químicas, logo a função de onda é flexível e responde de forma considerável à mudança de ambiente químico. Como consequência, é necessário um conjunto de base grande e bastante completo, por exemplo, ondas planas.

Slater (1937) desenvolveu o método APW [129], baseando-se no comportamento de átomos livres para a descrição do potencial e das funções de onda na região do caroço atômico, oscilando fortemente e sendo quase esféricas. Para a região intersticial o comportamento das funções de onda e do potencial é mais suave. Dentro das esferas atômicas, que não devem ser sobrepostas e, sim, centradas nos sítios atômicos,  $\vec{R}_\alpha$ , haverá a expansão da função de onda em harmônicos esféricos multiplicados por funções de Bessel esféricas.

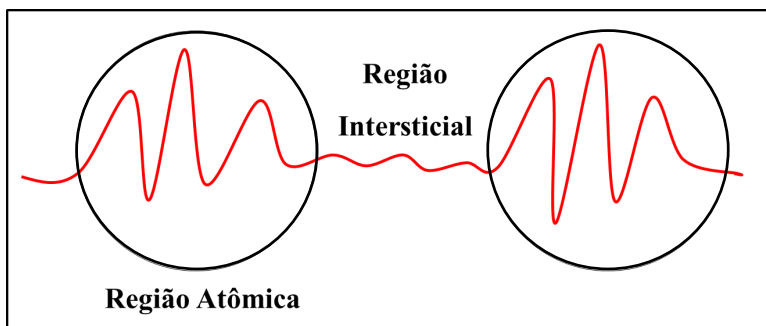


Figura A.2 - Esquema representativo do método APW, ligação de dois átomos, região das esferas, com rápidas oscilações da função de onda e região entre as esferas (intersticial), com funções de ondas suaves (adaptado de [10])

Contudo, fora das esferas, região intersticial, a expansão da função de onda ocorre em ondas planas.

A função de onda aumentada tem que combinar com as ondas planas na borda das esferas atômicas. Os autovalores obtidos devem ser iguais aos autovalores de Kohn-Sham em cada ponto  $\vec{k}$  da ZB, logo, o método APW define uma base dependente da energia. Tal fato torna essa aproximação de alto custo em termos computacionais.

## B APÊNDICE II

### B.1 Detalhes computacionais

Realizamos cálculos de primeiros princípios para os cristais (*bulk*) e NPs (com 55 átomos) de MTs (MT = Y, Zr, Nb, Mo, Tc e Pt), baseados na DFT [95,98], com o funcional de troca e correlação PBE [100]. Para resolver as equações de Kohn-Sham, usamos o método PAW [101,130], como implementado no código computacional VASP [106,131].

Tanto nos cálculos para os sistemas *bulk* quanto para as NPs com 55 átomos, utilizamos ondas planas com energias de corte iguais aos valores de ENMAX, assim como recomendado pelo VASP nos respectivos projetores PAW. Sendo os valores, 229,28 (Y), 282,43 (Zr), 285,79 (Nb), 311,90 (Mo), 318,11 (Tc) e 248,79 eV (Pt). Para obter o volume de equilíbrio para os *bulks* de MTs realizamos a minimização do tensor de *stress* e, também, a minimização das forças atômicas, para isso, empregamos uma energia de corte igual a duas vezes o valor de ENMAX, devido a lenta convergência do tensor de *stress* como função do número de ondas planas. Primeiramente, aplicamos esses critérios para encontrar qual a estrutura mais estável dos cristais de MTs, onde calculamos as estruturas cúbica simples (sc), cúbica de corpo centrado (bcc), cúbica de face centrada (fcc) e hexagonal compacta (hcp), como podemos ver na Figura B.1.

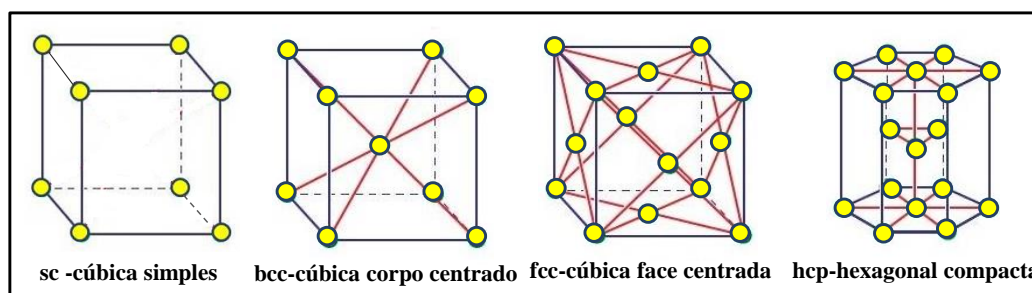


Figura B.1 - Estruturas cristalinas: cúbica simples (sc), cúbica de corpo centrado (bcc), cúbica de face centrada (fcc) e hexagonal compacta (hcp).

Para as NPs de 55 átomos, utilizamos a aproximação de supercélula, mantendo uma distância mínima de 12 Å entre as imagens de NPs em todos os cálculos. Assim, dado o tamanho atômico do MT e os tipos estruturais, usamos caixas cúbicas com tamanhos diferentes, ou seja, caixas com tamanhos dos lados de 28 Å (Y), 24 Å (Zr), 23 Å (Tc) e 22 Å (Nb, Mo e Pt), garantindo assim, que não houvesse interação entre as NPs e suas respectivas imagens. Para descrever a Zona de Brillouin, empregamos um ponto  $\vec{k}$

(ponto  $\Gamma$ ) para as NPs, dímeros e átomos livres, uma vez que não há dispersão dos estados eletrônicos dentro da Zona de Brillouin. Contudo, para os sistemas cristalinos usamos uma densidade de pontos  $\vec{k}$  de  $50 \text{ \AA}^{-3}$ , o que resulta em um  $\vec{k}$ -mesh de, no mínimo,  $21 \times 21 \times 21$  para as estruturas sc, bcc e fcc e  $21 \times 21 \times 10$  para a estrutura hcp. Em todos os cálculos obtivemos o equilíbrio geométrico com as forças atômicas sobre cada átomo menores que  $0,025 \text{ eV/\AA}$  e a convergência em energia:  $10^{-5} \text{ eV}$ .

No caso das nanoligas  $\text{Pt}_n\text{MT}_{55-n}$ , utilizamos a energia de corte de  $360 \text{ eV}$  para todas as ligas e os critérios de convergência de  $10^{-5} \text{ eV}$  para convergência em energia e  $0,025 \text{ eV/\AA}$  para convergência em força. Na integração da Zona de Brillouin utilizamos apenas um ponto  $\vec{k}$  ( $\Gamma$ ), pois nossos sistemas não são periódicos. Além disso, usamos tamanhos de caixas variados, ou seja, caixas cúbicas com tamanhos de lados de  $28 \text{ \AA}$  (PtY),  $24 \text{ \AA}$  (PtZr),  $22 \text{ \AA}$  (PtNb e PtMo) e  $23 \text{ \AA}$  (PtTc), para evitar interação entre os sistemas. Os diferentes tamanhos de caixa são necessários porque temos elementos químicos com diferentes raios atômicos e pelo fato de buscarmos manter uma distância mínima de  $12 \text{ \AA}$  entre as imagens das nanoligas, de maneira a evitar a interação entre elas.

## B.2 Testes de convergência

Realizamos testes de convergência para determinar os parâmetros utilizados nos cálculos, os quais foram citados nos Detalhes Computacionais. Além disso, destacamos algumas propriedades em função dos parâmetros de convergência, as quais podem ser visualizadas nas Tabelas B.1, B.2, B.3 e B.4. Os testes foram realizados para todas as NPs com 55 átomos, todavia, por questões de espaço, destacamos abaixo, o caso da NP  $\text{Pt}_{55}$ , a qual consiste no sistema mais complicado em termos de convergência.

Para os testes, utilizamos dois tipos estruturais, o modelo ICO, por ser uma estrutura de referência (denominada de estrutura A) e a estrutura DRC, por ser a estrutura mais estável da Pt (denominada de estrutura B). As propriedades destacadas nas tabelas são: energia total ( $E_{\text{tot}}^A$  e  $E_{\text{tot}}^B$ ), energia relativa total ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}^A$  e  $d_{av}^B$ ), número de coordenação efetivo ( $\text{ECN}^A$  e  $\text{ECN}^B$ ) e momento magnético total ( $m_{\text{T}}^A$  e  $m_{\text{T}}^B$ ) para as configurações denominadas A e B.

Tabela B.1 - Testes de convergência em relação ao tamanho da caixa (Box): energia total da configuração A ( $E_{\text{tot}}^A$ ) e da configuração B ( $E_{\text{tot}}^B$ ), energia relativa total ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ), comprimento médio de ligação da configuração A ( $d_{av}^A$ ) e da configuração B ( $d_{av}^B$ ), número de coordenação efetivo da configuração A ( $ECN^A$ ) e da configuração B ( $ECN^B$ ), momento magnético total da configuração A ( $m_{\uparrow}^A$ ) e da configuração B ( $m_{\uparrow}^B$ ) para Pt<sub>55</sub>.

Box (Å)	$E_{\text{tot}}^A$ (eV)	$E_{\text{tot}}^B$ (eV)	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	$d_{av}^A$ (Å)	$d_{av}^B$ (Å)	$ECN^A$	$ECN^B$	$m_{\uparrow}^A$ ( $\mu_B$ )	$m_{\uparrow}^B$ ( $\mu_B$ )
16	-276,1602	-281,8021	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
18	-276,3060	-281,8021	<b>-5,50</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
20	-276,4228	-282,0626	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
22	-276,1713	-281,8091	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
24	-276,3432	-281,9790	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
26	-276,4475	-282,0768	<b>-5,63</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00

Tabela B.2 - Testes de convergência em relação a energia de corte: energia total da configuração A ( $E_{\text{tot}}^A$ ) e da configuração B ( $E_{\text{tot}}^B$ ), energia relativa total ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ), comprimento médio de ligação da configuração A ( $d_{av}^A$ ) e da configuração B ( $d_{av}^B$ ), número de coordenação efetivo da configuração A ( $ECN^A$ ) e da configuração B ( $ECN^B$ ), momento magnético total da configuração A ( $m_{\uparrow}^A$ ) e da configuração B ( $m_{\uparrow}^B$ ) para Pt<sub>55</sub>. Onde ENMAX = 248,79 eV.

Energia de corte (eV)	$E_{\text{tot}}^A$ (eV)	$E_{\text{tot}}^B$ (eV)	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	$d_{av}^A$ (Å)	$d_{av}^B$ (Å)	$ECN^A$	$ECN^B$	$m_{\uparrow}^A$ ( $\mu_B$ )	$m_{\uparrow}^B$ ( $\mu_B$ )
0,5xENMAX	1581,1507	1576,0153	<b>-5,13</b>	7,94	7,05	2,83	2,80	4,00	0,00
0,7xENMAX	-140,0996	-146,5658	<b>-6,47</b>	8,34	6,84	2,70	2,64	12,00	0,00
0,9xENMAX	-267,0056	-272,6573	<b>-5,65</b>	8,33	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
1,0xENMAX	-276,1711	-281,8091	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
1,1xENMAX	-277,6518	-283,3365	<b>-5,68</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
1,3xENMAX	-277,5617	-283,2312	<b>-5,67</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
1,5xENMAX	-277,2961	-282,8969	<b>-5,60</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
2,0xENMAX	-277,5024	-283,0915	<b>-5,59</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00

Tabela B.3 - Testes de convergência em relação ao critério de energia (Diferença de energia): energia total da configuração A ( $E_{\text{tot}}^A$ ) e da configuração B ( $E_{\text{tot}}^B$ ), energia relativa total ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ), comprimento médio de ligação da configuração A ( $d_{av}^A$ ) e da configuração B ( $d_{av}^B$ ), número de coordenação efetivo da configuração A ( $ECN^A$ ) e da configuração B ( $ECN^B$ ), momento magnético total da configuração A ( $m_{\uparrow}^A$ ) e da configuração B ( $m_{\uparrow}^B$ ) para Pt<sub>55</sub>.

Diferença de energia (eV)	$E_{\text{tot}}^A$ (eV)	$E_{\text{tot}}^B$ (eV)	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	$d_{av}^A$ (Å)	$d_{av}^B$ (Å)	$ECN^A$	$ECN^B$	$m_{\uparrow}^A$ ( $\mu_B$ )	$m_{\uparrow}^B$ ( $\mu_B$ )
10 <sup>-2</sup>	-276,1715	-281,8087	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
10 <sup>-3</sup>	-276,1717	-281,8082	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
10 <sup>-4</sup>	-276,1711	-281,8090	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,01
10 <sup>-5</sup>	-276,1711	-281,8091	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
10 <sup>-6</sup>	-276,1712	-281,8091	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
10 <sup>-7</sup>	-276,1712	-281,8091	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00

Tabela B.4 - Testes de convergência em relação ao critério de força (Diferença de força): energia total da configuração A ( $E_{\text{tot}}^A$ ) e da configuração B ( $E_{\text{tot}}^B$ ), energia relativa total ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ), comprimento médio de ligação da configuração A ( $d_{av}^A$ ) e da configuração B ( $d_{av}^B$ ), número de coordenação efetivo da configuração A ( $\text{ECN}^A$ ) e da configuração B ( $\text{ECN}^B$ ), momento magnético total da configuração A ( $m_{\text{T}}^A$ ) e da configuração B ( $m_{\text{T}}^B$ ) para  $\text{Pt}_{55}$ .

Diferença de força (eV/Å)	$E_{\text{tot}}^A$ (eV)	$E_{\text{tot}}^B$ (eV)	$\Delta E_{\text{tot}}$ (eV)	$d_{av}^A$ (Å)	$d_{av}^B$ (Å)	$\text{ECN}^A$	$\text{ECN}^B$	$m_{\text{T}}^A$ ( $\mu_{\text{B}}$ )	$m_{\text{T}}^B$ ( $\mu_{\text{B}}$ )
0,005	-276,1719	-281,8095	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
0,010	-276,1718	-281,8093	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
0,025	-276,1711	-281,8091	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,01
0,050	-276,1698	-281,8091	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
0,100	-276,1698	-281,8091	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
0,250	-276,1698	-281,8091	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00
0,500	-276,1698	-281,8091	<b>-5,64</b>	8,34	6,84	2,75	2,68	12,00	0,00

## C APÊNDICE III

### C.1 Isômeros estruturais

Neste Apêndice são mostrados alguns isômeros das estruturas  $MT_{55}$  nas Figuras C.1, C.2, C.3, C.4, C.5 e C.6, para destacar a diversidade estrutural empregada no presente trabalho. Embaixo de cada estrutura, mostra-se a energia relativa total ( $\Delta E_{tot}$ ) em relação a estrutura ICO.

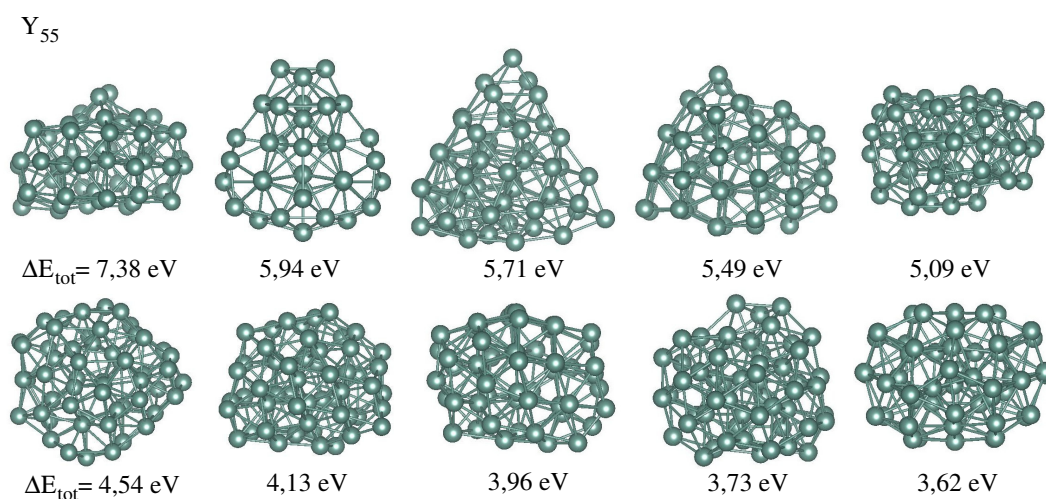


Figura C.1 - Estruturas de alta energia para  $Y_{55}$  e seus respectivos valores de energia relativa total ( $\Delta E_{tot}$ ).

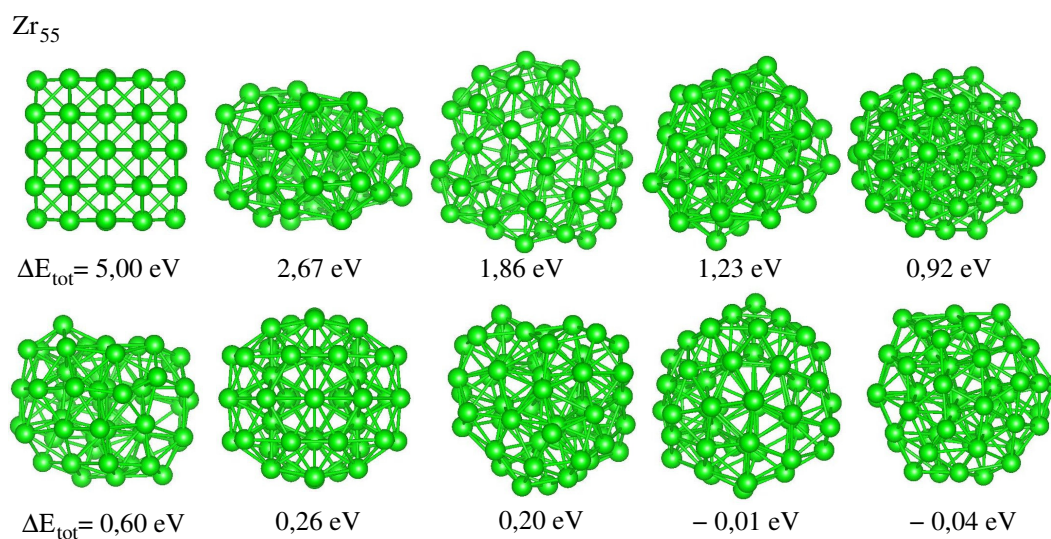


Figura C.2 - Estruturas de alta energia para  $Zr_{55}$  e seus respectivos valores de energia relativa total ( $\Delta E_{tot}$ ).

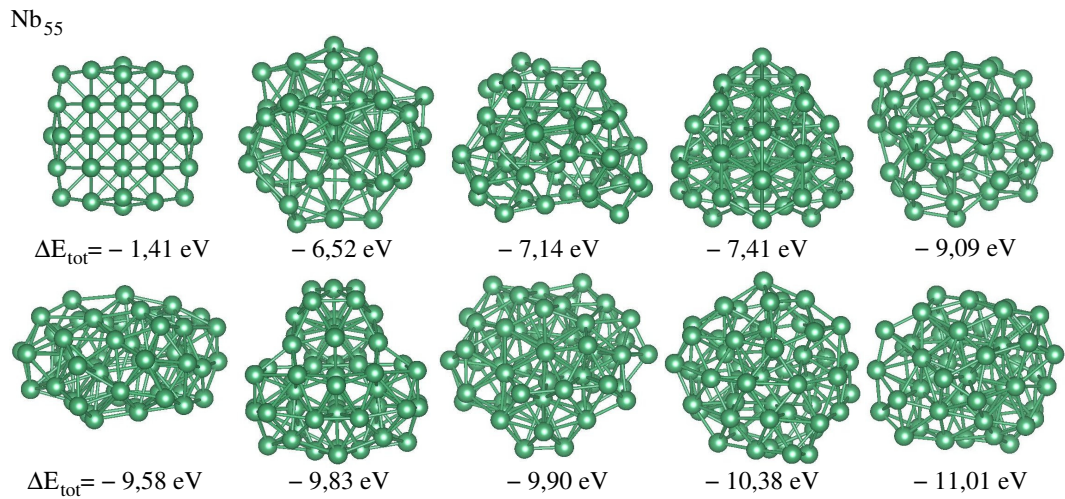


Figura C.3 - Estruturas de alta energia para Nb<sub>55</sub> e seus respectivos valores de energia relativa total ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ).

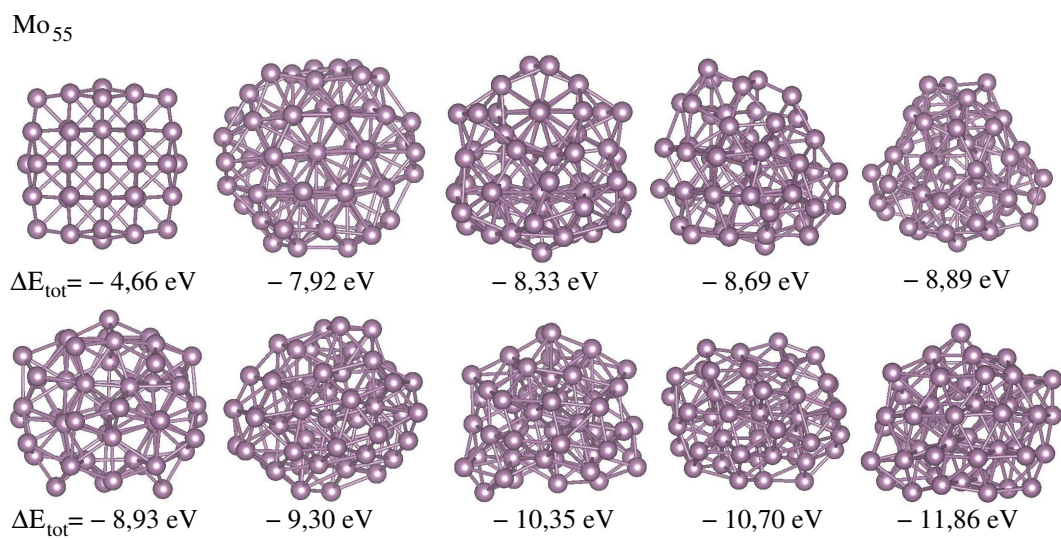


Figura C.4 - Estruturas de alta energia para Mo<sub>55</sub> e seus respectivos valores de energia relativa total ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ).



Tc<sub>55</sub>

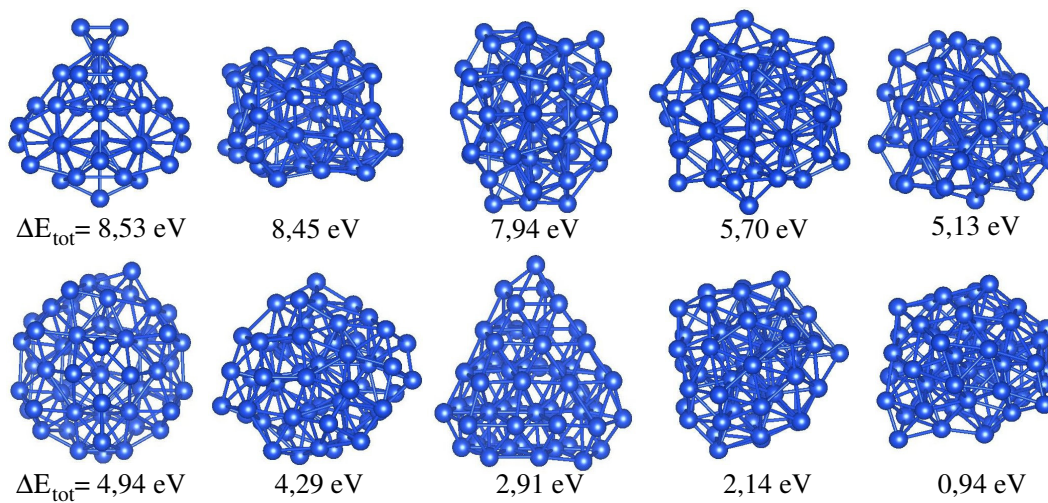


Figura C.5 - Estruturas de alta energia para Tc<sub>55</sub> e seus respectivos valores de energia relativa total ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ).

Pt<sub>55</sub>

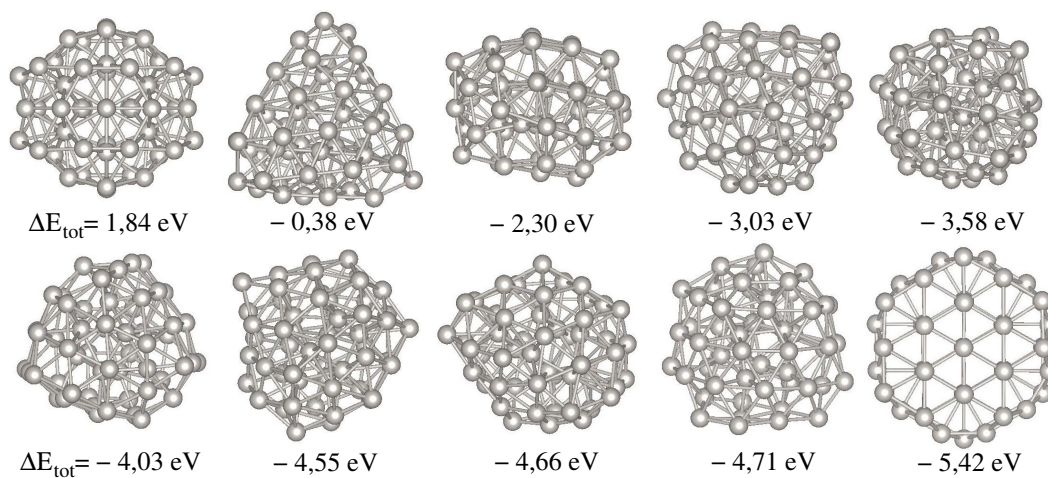


Figura C.6 - Estruturas de alta energia para Pt<sub>55</sub> e seus respectivos valores de energia relativa total ( $\Delta E_{\text{tot}}$ ).



## D APÊNDICE IV

No presente Apêndice realizamos uma análise complementar sobre as estruturas mais estáveis (Figura 4.1), bem como, sobre seus principais isômeros, destacando as configurações mais estáveis dos principais modelos estruturais envolvidos. Para cada sistema de nanoliga  $\text{Pt}_n\text{MT}_{55-n}$ , empregamos como modelos estruturais as configurações mais estáveis obtidas para as NPs unárias, ou seja, para  $\text{Pt}_{55}$  e  $\text{MT}_{55}$  ( $\text{MT} = \text{Y}, \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}$  e  $\text{Tc}$ ). Além disso, realizamos um cruzamento estrutural (*crossover*), ou seja, consideramos a estrutura mais estável para um dado sistema (e composição) como estrutura inicial para os cálculos dos demais sistemas (considerando a mesma composição). Por exemplo, a estrutura obtida como sendo a mais estável para  $\text{Pt}_6\text{Y}_{49}$  foi considerada como configuração inicial para os cálculos dos demais sistemas  $\text{Pt}_6\text{MT}_{49}$  ( $\text{MT} = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Mo}$  e  $\text{Tc}$ ). Essa estratégia foi utilizada para todos os sistemas e composições estudadas.

### D.1 Estruturas mais estáveis e isômeros para $\text{Pt}_n\text{Y}_{55-n}$

As estruturas mais estáveis para os sistemas  $\text{Pt}_n\text{Y}_{55-n}$  ( $n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49, 55$ ) são baseadas em dois modelos estruturais, isto é, ICO (icosaedro), baseado na estrutura mais estável para  $\text{Y}_{55}$ , e  $\text{DRC}^{\text{Pt}}$  (estrutura distorcida de caroço reduzido), baseado na configuração mais estável de  $\text{Pt}_{55}$ . Abaixo, destacamos alguns comentários sobre cada composição:

**$\text{Y}_{55}$ :** a estrutura mais estável é dada pelo modelo ICO, possuindo como primeiro isômero energético também uma estrutura ICO (levemente distorcida), com diferença em energia de 0,06 eV. A estrutura mais estável do modelo  $\text{DRC}^{\text{Pt}}$  é 3,73 eV menos estável que a estrutura ICO.

**$\text{Pt}_6\text{Y}_{49}$ :** similarmente, a estrutura mais estável provém do modelo ICO, com os 6 átomos de Pt situados entre a superfície e o caroço (distribuição homogênea), assim como, para os átomos de Y. Essa estrutura consiste em um ICO distorcido, possuindo um número maior de átomos no caroço (14 átomos), em relação ao usual (13 átomos). A estrutura mais estável do modelo  $\text{DRC}^{\text{Pt}}$  possui uma diferença de 0,18 eV e a Pt encontra-se na superfície, distribuída de maneira homogênea.

**$\text{Pt}_{13}\text{Y}_{42}$ :** a estrutura mais estável é do tipo DRC, sendo que, inicialmente essa estrutura era ICO, porém, sofreu grandes distorções, perdendo completamente a simetria. Os 13 átomos de Pt estão distribuídos de forma homogênea entre caroço e superfície, de forma similar, no caso dos átomos de Y. A estrutura  $\text{DRC}^{\text{Pt}}$  é 1,17 eV menos estável que a estrutura  $\text{DRC}^{\text{LOW}}$ , e os átomos de Y e Pt encontram-se entre caroço e superfície. A estrutura mais estável do modelo ICO (que não sofreu grandes distorções) possui uma

diferença energética de 21,42 eV, com os átomos de Pt no caroço da estrutura, formando uma configuração *core-shell* e os demais átomos de Y na superfície.

**Pt<sub>20</sub>Y<sub>35</sub>**: assim como na composição anterior, a estrutura mais estável é do modelo DRC, com os 20 átomos de Pt dispostos uniformemente entre superfície e caroço, assim como os 35 átomos de Y. A estrutura mais estável para o modelo DRC<sup>Pt</sup> é 1,63 eV menos estável que a estrutura DRC<sup>LOW</sup>, e possui os átomos de Pt e Y entre caroço e superfície. Para essa composição, nenhuma configuração manteve a simetria icosaédrica após as otimizações, todas sofreram grandes distorções e perderam a simetria.

**Pt<sub>28</sub>Y<sub>27</sub>**: a estrutura mais estável é do tipo DRC, com os 28 átomos de Pt distribuídos entre as regiões de superfície e caroço, da mesma forma que os 27 átomos de Y. A estrutura DRC<sup>Pt</sup> é 1,30 eV menos estável que a configuração DRC<sup>LOW</sup>, e os átomos de Pt e Y também localizam-se entre caroço e superfície. Para essa composição, também não obtivemos estruturas do modelo ICO, devido às distorções.

**Pt<sub>35</sub>Y<sub>20</sub>**: novamente, a estrutura mais estável é uma DRC, com os 35 átomos de Pt distribuídos entre superfície e caroço, assim como para os átomos de Y. O modelo DRC<sup>Pt</sup> possui uma diferença em energia de 1,35 eV em relação à mais estável (DRC<sup>LOW</sup>), com os átomos de Pt e Y dispostos de maneira similar. Para essa composição, igualmente às anteriores, as estruturas ICO perderam a simetria.

**Pt<sub>42</sub>Y<sub>13</sub>**: a estrutura mais estável segue o modelo DRC, com 13 átomos de Y na superfície distribuídos de maneira quase homogênea e os 42 átomos de Pt entre caroço e superfície. A estrutura DRC<sup>Pt</sup> possui uma diferença energética de 2,19 eV, enquanto que a estrutura ICO mais estável possui uma diferença de 35,42 eV, com os átomos de Y no caroço, formando uma configuração do tipo *core-shell*.

**Pt<sub>49</sub>Y<sub>6</sub>**: a estrutura mais estável também é uma estrutura DRC, com os 6 átomos de Y entre caroço e superfície, com apenas 2 desses átomos na superfície. Os 49 átomos de Pt situam-se entre caroço e superfície. A estrutura DRC<sup>Pt</sup> é 0,59 eV menos estável em relação a estrutura DRC<sup>LOW</sup>, com apenas um átomo de Y na superfície e os demais átomos localizados no caroço. A configuração ICO mais estável é 7,50 eV menos estável, neste caso, os átomos de Y encontram-se na superfície, mais precisamente, nos pontos de pressão (vértices).

**Pt<sub>55</sub>**: a estrutura mais estável é do tipo DRC<sup>Pt</sup>, esse tipo de estrutura é totalmente distorcida, sem simetria, com 9 átomos no caroço e 46 átomos na superfície da NP. O primeiro isômero é uma estrutura “tipo roda” (*wheel*), sem nenhuma distorção, 0,21 eV menos estável. O segundo isômero é outra estrutura DRC, sendo 0,33 eV menos estável,

porém, com caroço ainda menor, 7 átomos. Comparando a estrutura mais estável do modelo ICO, verificamos que a melhor estrutura ICO é 5,28 eV menos estável.

Tabela D.1 - Diferenças energéticas (eV) para cada composição  $Pt_n Y_{55-n}$ , entre as estruturas mais estáveis e os principais modelos estruturais.

Diferenças energéticas em eV:								
$Y_{55}$	$Pt_6 Y_{49}$	$Pt_{13} Y_{42}$	$Pt_{20} Y_{35}$	$Pt_{28} Y_{27}$	$Pt_{35} Y_{20}$	$Pt_{42} Y_{13}$	$Pt_{49} Y_6$	$Pt_{55}$
DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>
3,73	0,18	1,17	1,63	1,30	1,35	2,19	0,59	<b>0,00</b>
<b>ICO</b>	<b>ICO</b>	ICO	ICO	ICO	ICO	ICO	ICO	ICO
<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	21,42	–	–	–	35,42	7,50	5,28
		DRC <sup>LOW</sup>	DRC <sup>LOW</sup>	DRC <sup>LOW</sup>	DRC <sup>LOW</sup>	DRC <sup>LOW</sup>	DRC <sup>LOW</sup>	
		<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	

## D.2 Estruturas mais estáveis e isômeros para $Pt_n Zr_{55-n}$

As estruturas mais estáveis para os sistemas  $Pt_n Zr_{55-n}$  são baseadas em três modelos estruturais, isto é, DRC<sup>Zr</sup> baseado na estrutura mais estável para  $Zr_{55}$ ; DRC<sup>Pt</sup> baseado na configuração mais estável para  $Pt_{55}$  e o modelo ICO.

**Zr<sub>55</sub>**: a estrutura mais estável é a DRC<sup>Zr</sup>, com seu primeiro isômero sendo uma estrutura baseada em um fragmento de *bulk*, do tipo HCP, porém, distorcida, com uma diferença em energia de 0,03 eV, sendo a estrutura HCP menos estável. O segundo isômero é uma estrutura do tipo ICO totalmente simétrica, sendo 0,39 eV menos estável. A estrutura DRC<sup>Pt</sup> mais próxima em energia é 1,06 eV menos estável que a DRC<sup>Zr</sup>.

**Pt<sub>6</sub>Zr<sub>49</sub>**: tem como estrutura mais estável o modelo ICO distorcido, com os 6 átomos de Pt entre superfície e caroço, ou seja, 1 átomo no caroço e 5 átomos na superfície. Os 49 átomos de Zr encontram-se entre as regiões de superfície e caroço. A estrutura mais estável para o modelo DRC<sup>Zr</sup> apresenta 6 átomos de Pt distribuídos homogeneamente e os átomos de Zr entre superfície e caroço, sendo 0,80 eV menos estável. No entanto, a estrutura mais estável para o modelo DRC<sup>Pt</sup> possui uma diferença de 1,56 eV e, como na anterior, a Pt fica na superfície com átomos distribuídos de maneira homogênea.

**Pt<sub>13</sub>Zr<sub>42</sub>**: a estrutura mais estável é do tipo DRC com 13 átomos de Pt distribuídos de forma homogênea entre a superfície e o caroço, da mesma forma, para os 42 átomos de Zr. A estrutura ICO mais estável possui uma diferença em energia de 3,22 eV em relação a DRC<sup>LOW</sup>, além disso, os átomos de Pt encontram-se entre caroço e superfície, estando

distribuídos homogeneamente, o mesmo ocorre para os átomos de Zr. A melhor estrutura  $\text{DRC}^{\text{Zr}}$  é 1,63 eV menos estável que a  $\text{DRC}^{\text{LOW}}$ , contudo, os átomos de Pt estão na superfície, distribuídos de maneira homogênea e os átomos de Zr agrupam-se entre caroço e superfície. No entanto, para  $\text{DRC}^{\text{Pt}}$ , a diferença em relação a estrutura mais estável é de 0,60 eV, com os 13 átomos de Pt distribuídos homogeneamente na superfície e os 42 átomos de Zr entre caroço e superfície.

**Pt<sub>20</sub>Zr<sub>35</sub>**: a estrutura mais estável é do modelo  $\text{DRC}^{\text{Zr}}$ , com 20 átomos de Pt dispostos de maneira uniforme na superfície e os 35 átomos de Zr situados entre caroço e superfície. A segunda estrutura mais estável é do tipo  $\text{DRC}^{\text{Pt}}$ , com uma diferença energética de 0,13 eV, essa estrutura possui 19 átomos de Pt distribuídos na superfície e 1 átomo de Pt no caroço. Enquanto que, os demais átomos de Zr estão distribuídos entre caroço e superfície. A estrutura mais estável para o tipo ICO (distorcido) é 2,56 eV menos estável e, nesse caso, os 20 átomos de Pt começam a formar pequenos aglomerados, porém, continuam na superfície e os átomos de Zr distribuem-se pelo caroço e superfície da estrutura.

**Pt<sub>28</sub>Zr<sub>27</sub>**: a estrutura mais estável é do tipo DRC, com os 28 átomos de Pt dispostos entre superfície e caroço, assim como, para os 27 átomos de Zr. Essa estrutura, inicialmente ICO, perde completamente a simetria. Além disso, todas as configurações ICO testadas para essas composições perderam a simetria. A estrutura mais estável do modelo  $\text{DRC}^{\text{Zr}}$  é 1,91 eV menos estável que a estrutura  $\text{DRC}^{\text{LOW}}$ , com os átomos de Pt também na superfície e no caroço, assim como os demais átomos de Zr. A próxima estrutura mais estável é a  $\text{DRC}^{\text{Pt}}$ , neste caso, os átomos de Pt estão na superfície e os de Zr entre caroço e superfície, sendo 2,11 eV menos estável que  $\text{DRC}^{\text{LOW}}$ .

**Pt<sub>35</sub>Zr<sub>20</sub>**: a estrutura mais estável também é uma  $\text{DRC}^{\text{Pt}}$ , com os 35 átomos de Pt distribuídos entre superfície e caroço e os 20 átomos de Zr distribuídos na superfície de forma homogênea. A segunda estrutura mais estável é do tipo  $\text{DRC}^{\text{Zr}}$ , com uma diferença em energia de 3,11 eV e a disposição dos átomos de Pt e Zr acontecem como na estrutura anterior. Nessa composição, todas as configurações ICO também sofreram distorções, logo, temos uma estrutura distorcida que é 4,44 eV menos estável. Esta estrutura possui os átomos de Pt e Zr dispostos entre caroço e superfície, mas os átomos de Zr, quando na superfície, encontram-se distribuídos homogeneamente.

**Pt<sub>42</sub>Zr<sub>13</sub>**: a estrutura mais estável segue o modelo DRC com os 13 átomos de Pt entre superfície e caroço, assim como os átomos de Zr. A  $\text{DRC}^{\text{Pt}}$  mais estável é 0,67 eV menos estável que a  $\text{DRC}^{\text{LOW}}$  e com átomos de Zr e Pt entre caroço e superfície, contudo, os átomos de Zr estão distribuídos uniformemente na superfície. A estrutura mais estável do tipo  $\text{DRC}^{\text{Zr}}$  é 2,31 eV menos estável em relação a  $\text{DRC}^{\text{LOW}}$  e possui os átomos de Zr e

Pt distribuídos de maneira similar à  $\text{DRC}^{\text{LOW}}$ . No modelo ICO, a estrutura mais estável, e a única que não distorceu, é 18,48 eV menos estável, essa estrutura é do tipo *core-shell* com 13 átomos de Zr no caroço e 42 átomos de Pt na superfície.

**Pt<sub>49</sub>Zr<sub>6</sub>**: a estrutura mais estável é do tipo  $\text{DRC}^{\text{Zr}}$  com os 6 átomos de Zr no caroço e os 49 átomos de Pt distribuídos entre caroço e superfície, forma-se também uma estrutura do tipo *core-shell*. A estrutura mais estável do modelo  $\text{DRC}^{\text{Pt}}$  é 2,15 eV menos estável que a estrutura  $\text{DRC}^{\text{Zr}}$ . Os átomos de Zr estão localizados no caroço e os de Pt entre caroço e superfície. A estrutura ICO mais estável é 11,60 eV menos estável em relação a estrutura  $\text{DRC}^{\text{Zr}}$ , com os 6 átomos de Zr na superfície, localizados nos pontos de pressão (vértices). Enquanto que os 49 átomos de Pt distribuem-se entre superfície e caroço.

**Pt<sub>55</sub>**: descrita no final da seção D.1. Além disso, a configuração  $\text{DRC}^{\text{Zr}}$  é 1,08 eV menos estável em relação a estrutura  $\text{DRC}^{\text{Pt}}$ .

Tabela D.2 - Diferenças energéticas (eV) para cada composição  $\text{Pt}_n\text{Zr}_{55-n}$ , entre as estruturas mais estáveis e os principais modelos estruturais.

Diferenças energéticas em eV:								
Zr <sub>55</sub>	Pt <sub>6</sub> Zr <sub>49</sub>	Pt <sub>13</sub> Zr <sub>42</sub>	Pt <sub>20</sub> Zr <sub>35</sub>	Pt <sub>28</sub> Zr <sub>27</sub>	Pt <sub>35</sub> Zr <sub>20</sub>	Pt <sub>42</sub> Zr <sub>13</sub>	Pt <sub>49</sub> Zr <sub>6</sub>	Pt <sub>55</sub>
$\text{DRC}^{\text{Pt}}$	$\text{DRC}^{\text{Pt}}$	$\text{DRC}^{\text{Pt}}$	$\text{DRC}^{\text{Pt}}$	$\text{DRC}^{\text{Pt}}$	<b><math>\text{DRC}^{\text{Pt}}</math></b>	$\text{DRC}^{\text{Pt}}$	$\text{DRC}^{\text{Pt}}$	<b><math>\text{DRC}^{\text{Pt}}</math></b>
1,08	1,56	0,60	0,13	2,11	<b>0,00</b>	0,60	2,15	<b>0,00</b>
<b><math>\text{DRC}^{\text{Zr}}</math></b>	$\text{DRC}^{\text{Zr}}$	$\text{DRC}^{\text{Zr}}$	<b><math>\text{DRC}^{\text{Zr}}</math></b>	$\text{DRC}^{\text{Zr}}$	$\text{DRC}^{\text{Zr}}$	$\text{DRC}^{\text{Zr}}$	<b><math>\text{DRC}^{\text{Zr}}</math></b>	$\text{DRC}^{\text{Zr}}$
<b>0,00</b>	0,80	1,63	<b>0,00</b>	1,91	3,11	2,31	<b>0,00</b>	1,08
ICO	<b>ICO</b>	ICO	ICO	ICO	ICO	ICO	ICO	ICO
0,35	<b>0,00</b>	3,22	2,56	–	–	18,48	11,60	5,28
		<b><math>\text{DRC}^{\text{LOW}}</math></b>		<b><math>\text{DRC}^{\text{LOW}}</math></b>		<b><math>\text{DRC}^{\text{LOW}}</math></b>		
		<b>0,00</b>		<b>0,00</b>		<b>0,00</b>		

### D.3 Estruturas mais estáveis e isômeros para $\text{Pt}_n\text{Nb}_{55-n}$

As estruturas mais estáveis para os sistemas  $\text{Pt}_n\text{Nb}_{55-n}$  são baseadas em três modelos estruturais, isto é,  $\text{HCP}^{\text{Nb}}$  (baseado no fragmento de *bulk* hexagonal compacto, a qual é a estrutura mais estável para  $\text{Nb}_{55}$ ),  $\text{DRC}^{\text{Pt}}$  (baseado na estrutura mais estável para  $\text{Pt}_{55}$ ) e no modelo ICO.

**Nb<sub>55</sub>**: a estrutura mais estável é baseada no modelo de fragmento de *bulk* hexagonal compacto ( $\text{HCP}^{\text{Nb}}$ ). O primeiro e o segundo isômeros também são estruturas do tipo HCP, com diferenças em energia de 0,22 eV para o primeiro isômero e 3,24 eV para o segundo, ou seja, ambas menos estáveis. A melhor estrutura do tipo  $\text{DRC}^{\text{Pt}}$  é 6,35 eV menos estável e a melhor estrutura ICO é 15,62 eV menos estável do que a estrutura de mais baixa energia para  $\text{Nb}_{55}$ .

**Pt<sub>6</sub>Nb<sub>49</sub>**: a estrutura mais estável é do tipo HCP<sup>Nb</sup>, assim como para Nb<sub>55</sub>, com 49 átomos de Nb e 6 átomos de Pt, sendo que os 6 átomos de Pt ficam na superfície de maneira segregada. A segunda estrutura mais estável também é uma estrutura HCP<sup>Nb</sup>, sendo 0,42 eV menos estável que a de mais baixa energia. Porém, essa estrutura apresenta os 6 átomos de Pt distribuídos homogeneamente na superfície. A terceira estrutura mais estável é uma DRC<sup>Pt</sup>, sendo 3,03 eV menos estável, com os 6 átomos de Pt distribuídos de maneira homogênea na superfície. Não temos nenhuma estrutura representativa para o modelo ICO, pois além das distorções, os átomos de Pt estão dentro e fora da estrutura, ou seja, 3 átomos na superfície (homogêneos) e 3 dentro, formando um sub-cluster. Esse tipo estrutural é 6,23 eV menos estável que a estrutura mais estável para essa composição.

**Pt<sub>13</sub>Nb<sub>42</sub>**: a estrutura mais estável é uma estrutura do tipo ICO distorcido e com redução de caroço (10 átomos), além disso, os 13 átomos de Pt na superfície estão distribuídos de forma homogênea e os 42 átomos de Nb distribuem-se entre caroço e superfície. Contudo, os 12 átomos de Pt assumem os pontos de pressão na superfície da NP ICO. A estrutura mais estável para o modelo DRC<sup>Pt</sup> é 1,95 eV menos estável. Nessa estrutura, os 13 átomos de Pt também estão distribuídos homogeneamente na superfície. A estrutura mais estável para o modelo HCP<sup>Nb</sup> possui a Pt na superfície, distribuída de forma homogênea, com os átomos de Nb distribuídos entre caroço e superfície e a diferença em energia é de 2,29 eV.

**Pt<sub>20</sub>Nb<sub>35</sub>**: a estrutura mais estável é do tipo ICO (distorcido), com os 20 átomos de Pt na superfície, distribuídos uniformemente e os 35 átomos de Nb, distribuídos entre *core* e *shell*. A estrutura mais estável para HCP<sup>Nb</sup> apresenta uma diferença de 0,56 eV, possuindo os 20 átomos de Pt distribuídos na superfície e os demais átomos de Nb dispostos entre o caroço e a superfície. A estrutura mais estável do tipo DRC<sup>Pt</sup> é 1,34 eV menos estável. Além disso, dos 20 átomos de Pt, 4 encontram-se no caroço da estrutura e 16 na superfície, dispostos de forma homogênea, com isso, os átomos de Nb distribuem-se entre caroço e superfície.

**Pt<sub>28</sub>Nb<sub>27</sub>**: a estrutura mais estável é do tipo DRC<sup>Pt</sup>, com os 28 átomos de Pt na superfície e os 27 átomos de Nb distribuídos de forma homogênea na superfície e no caroço. A melhor estrutura do tipo ICO possui uma diferença de 2,99 eV em relação à estrutura de mais baixa energia. Neste caso, os átomos de Pt também encontram-se na superfície e os átomos de Nb entre *core* e *shell*. A estrutura mais estável do tipo HCP<sup>Nb</sup> é 3,08 eV menos estável e possui as mesmas características das anteriores, com Pt na superfície e Nb entre caroço e superfície. Contudo, é possível observar a formação de sub-clusters de Pt.



**Pt<sub>35</sub>Nb<sub>20</sub>**: a estrutura mais estável é uma DRC, com os 35 átomos de Pt distribuídos entre superfície e caroço, assim como os 20 átomos de Nb. Porém, na superfície encontram-se uniformemente distribuídos. Inicialmente essa estrutura era uma HCP, porém, ficou totalmente distorcida após o processo de otimização estrutural. A segunda estrutura mais estável é do modelo DRC<sup>Pt</sup>, com os átomos de Pt e Nb distribuídos uniformemente entre caroço e superfície e sendo 1,38 eV menos estável que a estrutura DRC<sup>LOW</sup>. A melhor estrutura do tipo HCP<sup>Nb</sup> possui uma diferença em energia de 5,11 eV em relação à DRC<sup>LOW</sup>. Nessa estrutura, a Pt encontra-se apenas na superfície, enquanto que os átomos de Nb ficam entre as regiões de caroço e superfície, distribuídos homogeneamente. Considerando a melhor estrutura do modelo ICO, a diferença em energia é de 6,60 eV, essa estrutura possui os 20 átomos de Pt na superfície e os 35 átomos de Nb entre caroço e superfície, sendo que na superfície, os átomos de Nb encontram-se nos pontos de pressão.

**Pt<sub>42</sub>Nb<sub>13</sub>**: a estrutura mais estável é uma DRC<sup>Pt</sup>, com a Pt no caroço e na superfície da NP e os 13 átomos de Nb na superfície, distribuídos homogeneamente. A melhor estrutura do tipo HCP<sup>Nb</sup> é 5,40 eV menos estável que a estrutura de mais baixa energia, com 10 átomos de Nb na região de caroço e 3 na superfície, formando um sub-cluster. Os átomos de Pt ficam entre caroço e superfície, porém, em sua maioria, na superfície. Para o tipo ICO, a estrutura mais estável é 5,49 eV menos estável em relação a de mais baixa energia, nesse caso, tem-se a formação de uma *core-shell* perfeita, com 13 átomos de Nb no *core* e 42 átomos de Pt na *shell*.

**Pt<sub>49</sub>Nb<sub>6</sub>**: a estrutura mais estável é do tipo DRC, com os 6 átomos de Nb no caroço e os 49 átomos de Pt entre caroço e superfície. A segunda estrutura mais estável é do tipo DRC<sup>Pt</sup>, sendo 1,38 eV menos estável que a estrutura DRC<sup>LOW</sup>, com as mesmas características da estrutura anterior. Considerando o modelo HCP<sup>Nb</sup>, os átomos de Nb encontram-se entre caroço e superfície, assim como para os de Pt, porém, para Nb a maioria está na superfície, além disso, essa estrutura possui uma diferença de 4,04 eV em relação a mais estável (DRC<sup>LOW</sup>). A melhor estrutura do tipo ICO é 4,47 eV menos estável, com os 6 átomos de Nb no caroço, incluindo o átomo central e os 49 átomos de Pt distribuídos entre *core* e *shell*.

**Pt<sub>55</sub>**: mesma estrutura discutida no final da seção D.1. O modelo HCP<sup>Nb</sup> apresenta uma diferença energética de 3,69 eV em relação a estrutura mais estável e apresenta algumas distorções estruturais.

Tabela D.3 - Diferenças energéticas (eV) para cada composição  $Pt_nNb_{55-n}$ , entre as estruturas mais estáveis e os principais modelos estruturais.

Diferenças energéticas em eV:								
Nb <sub>55</sub>	Pt <sub>6</sub> Nb <sub>49</sub>	Pt <sub>13</sub> Nb <sub>42</sub>	Pt <sub>20</sub> Nb <sub>35</sub>	Pt <sub>28</sub> Nb <sub>27</sub>	Pt <sub>35</sub> Nb <sub>20</sub>	Pt <sub>42</sub> Nb <sub>13</sub>	Pt <sub>49</sub> Nb <sub>6</sub>	Pt <sub>55</sub>
DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	<b>DRC<sup>Pt</sup></b>	DRC <sup>Pt</sup>	<b>DRC<sup>Pt</sup></b>	DRC <sup>Pt</sup>	<b>DRC<sup>Pt</sup></b>
6,35	3,03	1,95	1,34	<b>0,00</b>	1,38	<b>0,00</b>	1,38	<b>0,00</b>
<b>HCP<sup>Nb</sup></b>	<b>HCP<sup>Nb</sup></b>	HCP <sup>Nb</sup>	HCP <sup>Nb</sup>	HCP <sup>Nb</sup>	HCP <sup>Nb</sup>	HCP <sup>Nb</sup>	HCP <sup>Nb</sup>	HCP <sup>Nb</sup>
<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	2,29	0,56	3,08	5,11	5,40	4,04	3,69
ICO	ICO	<b>ICO</b>	<b>ICO</b>	ICO	ICO	ICO	ICO	ICO
15,62	6,23	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	2,99	6,60	5,49	4,47	5,28
					<b>DRC<sup>LOW</sup></b>		<b>DRC<sup>LOW</sup></b>	
					<b>0,00</b>		<b>0,00</b>	

#### D.4 Estruturas mais estáveis e isômeros para $Pt_nMo_{55-n}$

As estruturas mais estáveis para os sistemas  $Pt_nMo_{55-n}$  são baseadas em três modelos estruturais, isto é, HCP<sup>Mo</sup> (baseado no fragmento de *bulk* hexagonal compacto, que é a estrutura mais estável para Mo<sub>55</sub>), DRC<sup>Pt</sup> (baseado na estrutura mais estável da NP Pt<sub>55</sub>) e ICO.

**Mo<sub>55</sub>**: a estrutura mais estável é baseada no modelo de fragmento de *bulk* hexagonal compacto (HCP<sup>Mo</sup>). O primeiro isômero também é uma estrutura baseada em um fragmento de *bulk* HCP, a diferença em energia é de 0,17 eV, ou seja, menos estável. O segundo isômero é uma estrutura do tipo DRC e é 1,46 eV menos estável que a estrutura de mais baixa energia. No caso do modelo ICO, temos um ICO levemente distorcido que é 4,37 eV menos estável e a estrutura DRC<sup>Pt</sup> é 2,37 eV menos estável.

**Pt<sub>6</sub>Mo<sub>49</sub>**: tem como estrutura mais estável o modelo HCP, essa estrutura é distorcida e possui os 6 átomos de Pt na superfície, distribuídos de maneira segregada. A segunda estrutura mais estável em energia para essa composição é uma estrutura HCP<sup>Mo</sup>, sendo 0,15 eV menos estável. Porém, essa estrutura apresenta os 6 átomos de Pt agrupados na superfície formando 2 sub-clusters com 3 átomos cada, e os átomos de Mo entre superfície e caroço. A estrutura ICO mais estável possui uma diferença de 4,71 eV, além disso, é uma estrutura onde a Pt fica na superfície com 6 átomos segregados, ou seja, forma-se um sub-cluster. Para o modelo DRC<sup>Pt</sup>, a estrutura mais estável é 1,40 eV menos estável que a HCP, com os 6 átomos de Pt distribuídos de maneira homogênea na superfície da estrutura.

**Pt<sub>13</sub>Mo<sub>42</sub>**: a estrutura mais estável é do modelo ICO, com 13 átomos de Pt distribuídos de forma homogênea na superfície da estrutura e 42 átomos de Mo distribuídos entre caroço e superfície. Importante ressaltar que os 13 átomos de Pt situam-se nos pontos de pressão na superfície da NP. A estrutura mais estável do modelo HCP<sup>Mo</sup> é 1,32 eV menos estável que a estrutura de mais baixa energia. Para essa estrutura, os átomos de Pt também encontram-se distribuídos homogeneamente na superfície (*corners*) e os 42 átomos de Mo distribuem-se entre caroço e superfície. A melhor estrutura DRC<sup>Pt</sup> é 4,69 eV menos estável que a estrutura de maior estabilidade e, como nos casos anteriores, os átomos de Pt também estão na superfície, distribuídos de maneira homogênea, e os átomos de Mo agrupam-se entre caroço e superfície.

**Pt<sub>20</sub>Mo<sub>35</sub>**: a estrutura mais estável é do tipo ICO, com 20 átomos de Pt dispostos de maneira uniforme na superfície e os 35 átomos de Mo ficam situados entre *core* e *shell*. A estrutura mais estável do tipo HCP<sup>Mo</sup> possui uma diferença energética de 2,10 eV, sendo que essa estrutura tem 20 átomos de Pt distribuídos na superfície e os demais átomos de Mo distribuídos entre o caroço e a superfície. A melhor estrutura para o tipo DRC<sup>Pt</sup> é 3,79 eV menos estável e, nesse caso, os 20 átomos de Pt começam a formar pequenos aglomerados, porém, continuam na superfície e os átomos de Mo distribuem-se entre caroço e superfície.

**Pt<sub>28</sub>Mo<sub>27</sub>**: a estrutura mais estável é do tipo HCP<sup>Mo</sup>, porém distorcida, com 28 átomos de Pt na superfície e 27 átomos de Mo compondo o caroço e, também, distribuídos de forma homogênea na superfície. A melhor estrutura do tipo ICO é 0,57 eV menos estável que a estrutura de maior estabilidade. Assim como para a estrutura HCP<sup>Mo</sup>, os átomos de Pt também encontram-se na superfície e os demais átomos de Mo distribuem-se entre caroço e superfície. No caso da melhor estrutura do tipo DRC<sup>Pt</sup>, ocorre o mesmo, ou seja, Pt na superfície e Mo entre caroço e superfície, sendo 0,52 eV menos estável, além de ser a segunda mais estável desse conjunto.

**Pt<sub>35</sub>Mo<sub>20</sub>**: a estrutura mais estável também é uma HCP<sup>Mo</sup> (distorcida), com 35 átomos de Pt distribuídos na superfície e 20 átomos de Mo distribuídos entre caroço e superfície, sendo que na superfície a distribuição é homogênea. A estrutura mais estável do tipo ICO tem uma diferença de energia de 0,81 eV, nesse caso, os átomos de Pt permanecem na superfície e ocorre segregação, assim como os 20 átomos de Mo que ficam entre *core* e *shell*, onde encontram-se segregados, formando um sub-cluster com 7 átomos de Mo na superfície. A melhor estrutura DRC<sup>Pt</sup> tem uma diferença de estabilidade de 1,10 eV, com a Pt na superfície e os 20 átomos de Mo distribuídos entre caroço e superfície da NP, porém, na superfície estão distribuídos homogeneamente.

**Pt<sub>42</sub>Mo<sub>13</sub>**: a estrutura mais estável segue o modelo ICO, com 13 átomos de Mo no *core* e 42 átomos de Pt na *shell*, ou seja, temos a formação de uma estrutura do tipo *core-shell*. A melhor estrutura do tipo HCP<sup>Mo</sup> é 3,75 eV menos estável em relação ao ICO, e possui os 13 átomos de Mo distribuídos na superfície, e os 42 átomos de Pt distribuídos entre caroço e superfície. No caso do modelo DRC<sup>Pt</sup>, a diferença em energia diminui para 0,99 eV, e apresenta os 13 átomos de Mo distribuídos entre caroço e superfície, sendo que na superfície o Mo encontra-se distribuído homogeneamente.

**Pt<sub>49</sub>Mo<sub>6</sub>**: a estrutura mais estável é do tipo DRC, com os 6 átomos de Mo no caroço e os 49 átomos de Pt entre caroço e superfície, forma-se também uma estrutura do tipo *core-shell*. A melhor estrutura DRC<sup>Pt</sup> (segunda mais estável) é 0,76 eV menos estável que a DRC<sup>LOW</sup> e possui as mesmas características da anterior. No entanto, a melhor estrutura do tipo ICO é 1,45 eV menos estável comparada a DRC de maior estabilidade. Para a estrutura ICO, os 6 átomos de Mo estão no caroço, incluindo o átomo central, e os 49 átomos de Pt distribuem-se entre *core* e *shell*. No caso da melhor estrutura do tipo HCP<sup>Mo</sup>, temos uma diferença energética de 2,26 eV em relação a de maior estabilidade e, assim, como no caso anterior, os átomos de Mo encontram-se no caroço da estrutura e os demais átomos de Pt distribuídos entre caroço e superfície.

**Pt<sub>55</sub>**: discussão realizada no final da seção D.1. Para o modelo HCP<sup>Mo</sup>, a estrutura mais estável é 3,50 eV menos estável comparada com a DRC<sup>Pt</sup>.

Tabela D.4 - Diferenças energéticas (eV) para cada composição Pt<sub>n</sub>Mo<sub>55-n</sub>, entre as estruturas mais estáveis e os principais modelos estruturais.

Diferenças energéticas em eV:								
Mo <sub>55</sub>	Pt <sub>6</sub> Mo <sub>49</sub>	Pt <sub>13</sub> Mo <sub>42</sub>	Pt <sub>20</sub> Mo <sub>35</sub>	Pt <sub>28</sub> Mo <sub>27</sub>	Pt <sub>35</sub> Mo <sub>20</sub>	Pt <sub>42</sub> Mo <sub>13</sub>	Pt <sub>49</sub> Mo <sub>6</sub>	Pt <sub>55</sub>
DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	<b>DRC<sup>Pt</sup></b>
2,37	1,40	4,69	3,79	0,52	1,10	0,99	0,76	<b>0,00</b>
<b>HCP<sup>Mo</sup></b>	HCP <sup>Mo</sup>	HCP <sup>Mo</sup>	HCP <sup>Mo</sup>	<b>HCP<sup>Mo</sup></b>	<b>HCP<sup>Mo</sup></b>	HCP <sup>Mo</sup>	HCP <sup>Mo</sup>	HCP <sup>Mo</sup>
<b>0,00</b>	0,15	1,32	2,10	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	3,75	2,26	3,50
ICO	ICO	<b>ICO</b>	<b>ICO</b>	ICO	ICO	<b>ICO</b>	ICO	ICO
4,37	4,71	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,57	0,81	<b>0,00</b>	1,45	5,28
	<b>HCP</b>						<b>DRC<sup>LOW</sup></b>	
	<b>0,00</b>						<b>0,00</b>	

## D.5 Estruturas mais estáveis e isômeros para Pt<sub>n</sub>Tc<sub>55-n</sub>

As estruturas mais estáveis para os sistemas Pt<sub>n</sub>Tc<sub>55-n</sub> são baseadas em três modelos estruturais, isto é, FCC (baseado no fragmento de *bulk* cúbico de face centrada, a qual é a estrutura de mais baixa energia para Tc<sub>55</sub>), DRC<sup>Pt</sup> (baseado na estrutura mais estável para Pt<sub>55</sub>) e ICO.

**Tc<sub>55</sub>**: a estrutura mais estável é baseada no modelo de fragmento de *bulk* FCC. O primeiro isômero, também é uma estruturas do tipo FCC, com diferença em energia de 0,02 eV. O segundo isômero é do tipo ICO, sendo 0,04 eV menos estável que a estrutura mais estável. Em relação ao tipo DRC<sup>Pt</sup>, a melhor estrutura é 5,90 eV menos estável do que a FCC.

**Pt<sub>6</sub>Tc<sub>49</sub>**: a estrutura mais estável é do modelo FCC, com os 6 átomos de Pt distribuídos de forma homogênea na superfície e os 49 átomos de Tc distribuídos entre caroço e superfície. A segunda estrutura mais estável é uma estrutura ICO, sendo 5,32 eV menos estável que a estrutura de mais baixa energia. Essa estrutura apresenta os 6 átomos de Pt segregados na superfície. Porém, para o modelo DRC<sup>Pt</sup>, a estrutura mais estável é 7,40 eV menos estável que a FCC, onde os 6 átomos de Pt encontram-se distribuídos de maneira homogênea na superfície.

**Pt<sub>13</sub>Tc<sub>42</sub>**: a estrutura mais estável é uma estrutura ICO com os 13 átomos de Pt na superfície, distribuídos homogeneamente nos pontos de pressão e 42 átomos de Tc distribuídos entre caroço e superfície. A estrutura mais estável para o tipo DRC<sup>Pt</sup> possui uma diferença em energia de 5,87 eV em relação a estrutura de maior estabilidade, ou seja, é menos estável. Neste caso, os 13 átomos de Pt encontram-se distribuídos homogeneamente na superfície. A estrutura mais estável para o tipo FCC é 5,96 eV menos estável que o ICO e possui 12 átomos de Pt na superfície, distribuídos de forma homogênea e 1 átomo no caroço. Os átomos de Tc distribuem-se entre caroço e superfície.

**Pt<sub>20</sub>Tc<sub>35</sub>**: a estrutura mais estável é do tipo ICO, com 20 átomos de Pt na superfície distribuídos uniformemente e os 35 átomos de Tc, entre *core* e *shell*. A estrutura mais estável do tipo FCC possui diferença energética de 2,47 eV, essa estrutura tem 20 átomos de Pt distribuídos na superfície, formando pequenos sub-clusters. Já os átomos de Tc encontram-se dispostos entre o caroço e a superfície. A estrutura mais estável do tipo DRC<sup>Pt</sup> é 4,73 eV menos estável em relação ao ICO, além disso, os 20 átomos de Pt encontram-se na superfície da estrutura distribuídos de forma homogênea; com isso, os átomos de Tc distribuem-se entre caroço e superfície.

**Pt<sub>28</sub>Tc<sub>27</sub>**: a estrutura mais estável é do tipo DRC, com 28 átomos de Pt na superfície e 27 átomos de Tc distribuídos entre *core* e *shell*. A segunda estrutura mais estável é do modelo ICO, sendo 1,24 eV menos estável que a DRC<sup>LOW</sup>, além disso, os 28 átomos de Pt encontram-se na superfície segregados, assim como os 27 átomos de Tc, porém, distribuídos entre *core* e *shell*. A estrutura mais estável do tipo DRC<sup>Pt</sup> possui uma diferença energética de 1,47 eV em relação a estrutura mais estável (DRC<sup>LOW</sup>). Neste caso, os átomos de Pt também encontram-se na superfície, porém, distribuídos de maneira uni-

forme e os átomos de Tc entre caroço e superfície; formando pequenos aglomerados na superfície. Para o tipo FCC, assim como para ICO, os átomos de Pt estão segregados na superfície, e a estrutura é 3,72 eV menos estável que a estrutura DRC<sup>LOW</sup>.

**Pt<sub>35</sub>Tc<sub>20</sub>**: a estrutura mais estável é do tipo ICO, com os 35 átomos de Pt na superfície e segregados, e os 20 átomos de Tc entre *core* e *shell* e, da mesma maneira, segregados. A estrutura mais estável do tipo DRC<sup>Pt</sup> (segunda estrutura mais estável), possui uma diferença de energia de 1,53 eV. Neste caso, a Pt também encontra-se apenas na superfície, enquanto que os átomos de Tc ficam entre caroço e superfície, distribuídos homogeneamente. Considerando a melhor estrutura do modelo FCC, a diferença em energia é de 7,13 eV; como nos casos anteriores, a Pt encontra-se na superfície e os 20 átomos de Tc entre caroço e superfície, uniformemente distribuídos.

**Pt<sub>42</sub>Tc<sub>13</sub>**: a estrutura mais estável é do tipo ICO, com a Pt na superfície da NP e os 13 átomos de Tc no caroço, formando uma estrutura do tipo *core-shell*. A estrutura mais estável do tipo DRC<sup>Pt</sup> é 4,78 eV menos estável em relação a estrutura mais estável, com 9 átomos de Tc no caroço e 4 átomos na superfície, formando um sub-cluster. Os demais átomos de Pt ficam na superfície. Em relação ao modelo FCC, a estrutura mais estável é 5,96 eV menos estável que o ICO, nesse caso, 9 átomos de Tc estão no caroço e 4 na superfície (segregados), já os átomos de Pt distribuem-se na superfície.

**Pt<sub>49</sub>Tc<sub>6</sub>**: a estrutura mais estável é do tipo DRC<sup>Pt</sup>, com os 6 átomos de Tc no caroço e os 49 átomos de Pt entre caroço e superfície. Considerando a estrutura FCC, os átomos de Tc encontram-se no caroço e os de Pt na superfície, além disso, possui uma diferença energética de 0,19 eV em relação à estrutura mais estável. A melhor estrutura do tipo ICO é 0,28 eV menos estável comparada com a estrutura DRC<sup>Pt</sup>. Nessa estrutura, os 6 átomos de Tc estão no caroço, incluindo o átomo central e os 49 átomos de Pt distribuem-se entre *core* e *shell*.

**Pt<sub>55</sub>**: mesma estrutura discutida no final da seção D.1. O modelo FCC é 1,36 eV menos estável que a DRC<sup>Pt</sup>.

Tabela D.5 - Diferenças energéticas (eV) para cada composição  $Pt_nTc_{55-n}$ , entre as estruturas mais estáveis e os principais modelos estruturais.

Diferenças energéticas em eV:								
Tc <sub>55</sub>	Pt <sub>6</sub> Tc <sub>49</sub>	Pt <sub>13</sub> Tc <sub>42</sub>	Pt <sub>20</sub> Tc <sub>35</sub>	Pt <sub>28</sub> Tc <sub>27</sub>	Pt <sub>35</sub> Tc <sub>20</sub>	Pt <sub>42</sub> Tc <sub>13</sub>	Pt <sub>49</sub> Tc <sub>6</sub>	Pt <sub>55</sub>
DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	DRC <sup>Pt</sup>	<b>DRC<sup>Pt</sup></b>	<b>DRC<sup>Pt</sup></b>
5,90	7,40	5,87	4,73	1,74	1,53	4,78	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>
<b>FCC</b>	<b>FCC</b>	FCC	FCC	FCC	FCC	FCC	FCC	FCC
<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	5,96	2,47	3,72	7,13	5,96	0,19	1,36
ICO	ICO	<b>ICO</b>	<b>ICO</b>	ICO	<b>ICO</b>	<b>ICO</b>	ICO	ICO
0,04	5,32	<b>0,00</b>	1,24	1,24	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	0,28	5,28
<b>DRC<sup>LOW</sup></b>								
<b>0,00</b>								





## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] DE HEER, W. A. The Physics of Simple Metal Clusters: Experimental Aspects and Simple Models. **Rev. Mod. Phys.**, v. 65, p. 611, 1993. 17, 18, 19, 21
- [2] ALONSO, J. A. Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters. **Chem. Rev.**, v. 100, n. 2, p. 637, 2000. 17, 18, 19, 21
- [3] BALETTO, F.; FERRANDO, R. Structural Properties of Nanoclusters: Energetic, Thermodynamic, and Kinetic Effects. **Rev. Mod. Phys.**, v. 77, p. 371, 2005. 17, 18, 19, 21, 52
- [4] FERNANDO, A.; WEERAWARDENE, K. L. D. M.; KARIMOVA, N. V.; AIKENS, C. M. Quantum Mechanical Studies of Large Metal, Metal Oxide, and Metal Chalcogenide Nanoparticles and Clusters. **Chem. Rev.**, v. 115, n. 12, p. 6112, 2015. 17, 18, 19, 25
- [5] WHITESIDES, G. M. Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry. **Small**, v. 1, n. 2, p. 172, 2005. 17
- [6] SCHMID, G. The Relevance of Shape and Size of Au<sub>55</sub> Clusters. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, n. 9, p. 1909, 2008. 17, 18, 19, 23
- [7] PIOTROWSKI, M. J. **Estudo de Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Magnéticas de Clusters de Rh<sub>13</sub>, Pd<sub>13</sub> e Pt<sub>13</sub>**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Maria, 2009. 17, 18
- [8] FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. **Chem. Rev.**, v. 108, n. 3, p. 845, 2008. 17, 18, 19, 20, 21, 23
- [9] SCHMID, G.; FENSKE, D. Metal Clusters and Nanoparticles. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 368, n. 1915, p. 1207, 2010. 17, 18
- [10] PIOTROWSKI, M. J. **Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Partículas de 13 e 55 Átomos de Metais de Transição**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2012. 18, 23, 39, 42, 47, 87, 91, 93, 104
- [11] 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. **J. Chem. Phys.**, v. 111, n. 1, p. 235, 1999. 18

- [12] KNIGHT, W. D.; CLEMENGER, K.; DE HEER, W. A.; SAUNDERS, W. A.; CHOU, M. Y.; COHEN, M. L. Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 52, p. 2141, 1984. 18, 19
- [13] BRACK, M. The Physics of Simple Metal Clusters: Self-consistent Jellium Model and Semiclassical Approaches. **Rev. Mod. Phys.**, v. 65, p. 677, 1993. 18
- [14] TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic Nanoparticles-Novel Materials for Chemical and Physical Applications. **New J. Chem.**, v. 22, p. 1179, 1998. 19, 23
- [15] JELLINEK J.AND KRISSINEL, E. B. **In Theory of Atomic and Molecular Clusters**. Berlin: Springer, 1999. 19, 24
- [16] LORDEIRO, R. A.; GUIMARÃES, F. F.; BELCHIOR, J. C.; JOHNSTON, R. L. Determination of Main Structural Composition of Nanoalloy Clusters of  $\text{Cu}_x\text{Au}_y$  ( $x + y \leq 30$ ) using a Genetic Algorithm Approach. **Int. J. of Quant. Chem.**, v. 95, n. 2, p. 112, 2003. 20
- [17] WILSON, N. T.; JOHNSTON, R. L. Passivated Clusters: A Theoretical Investigation of the Effect of Surface Ligation on Cluster Geometry. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 4, p. 4168, 2002. 20
- [18] DA SILVA, J. L. F.; KIM, H. G.; PIOTROWSKI, M. J.; PRIETO, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G. Reconstruction of Core and Surface Nanoparticles: The Example of  $\text{Pt}_{55}$  and  $\text{Au}_{55}$ . **Phys. Rev. B**, v. 82, p. 205424, 2010. 20, 21, 23, 52, 57, 58, 91, 92
- [19] PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; DA SILVA, J. L. F. Platinum-Based Nanoalloys  $\text{Pt}_n\text{TM}_{55-n}$  (TM = Co, Rh, Au): A Density Functional Theory Investigation. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, n. 34, p. 18432, 2012. 20, 21, 22, 24, 87, 88, 92, 93
- [20] MACKAY, A. L. A dense Non-Crystallographic Packing of Equal Spheres. **Acta Crystallographica**, v. 15, n. 9, p. 916, 1962. 21, 52
- [21] GUEDES-SOBRINHO, D.; NOMIYAMA, R. K.; CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. F. Structure, Electronic, and Magnetic Properties of Binary  $\text{Pt}_n\text{TM}_{55-n}$  (TM = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) Nanoclusters: A Density Functional Theory Investigation. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 27, p. 15669, 2015. 21, 22, 87, 88, 93
- [22] JACOB, T. The Mechanism of Forming  $\text{H}_2\text{O}$  from  $\text{H}_2$  and  $\text{O}_2$  over a Pt Catalyst via Direct Oxygen Reduction. **Fuel Cells**, v. 6, p. 159, 2006. 21

- [23] JELLINEK, J. Nanoalloys: Tuning Properties and Characteristics Through Size and Composition. **Faraday Discuss.**, v. 138, p. 11, 2008. 21
- [24] ZHANG, B.; TANG, X.; LI, Y.; CAI, W.; XU, Y.; SHEN, W. Steam Reforming of Bio-Ethanol for the Production of Hydrogen over Ceria-Supported Co, Ir and Ni Catalysts. **Catal. Comm.**, v. 7, n. 6, p. 367, 2006. 22
- [25] BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The Surface and Materials Science of tin Oxide. **Progr. Surf. Sci.**, v. 79, n. 2, p. 47, 2005. 22
- [26] FRUSTERI, F.; FRENI, S.; CHIODO, V.; DONATO, S.; BONURA, G.; CAVALLARO, S. Steam and Auto-Thermal Reforming of Bio-Ethanol over MgO and CeO<sub>2</sub>Ni Supported Catalysts. **Inter. J. Hydr. En.**, v. 31, n. 15, p. 2193, 2006. 22
- [27] SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M.; NAVARRO, R.; FIERRO, J. Ethanol Steam Reforming over Ni/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ce, La, Zr and Mg) Catalysts: Influence of Support on the Hydrogen Production. **Inter. J. Hydr. En.**, v. 32, n. 10, p. 1462, 2007. 22
- [28] IDRIS, H. Ethanol Reactions over the Surfaces of Noble Metal/Cerium Oxide Catalysts. **Platinum Metals Review**, v. 48, n. 3, p. 105, 2004. 22
- [29] LI, S.; ZHAO, X.; XU, X.; GAO, Y.; ZHANG, Z. Stacking Principle and Magic Sizes of Transition Metal Nanoclusters based on Generalized Wulff Construction. **Phys. Rev. Lett.**, v. 111, n. 11, p. 115501, 2013. 23, 52, 53, 57, 58, 91
- [30] RAPPS, T.; AHLRICHS, R.; WALDT, E.; KAPPES, M. M.; SCHOSS, D. On the Structures of 55-Atom Transition-Metal Clusters and Their Relationship to the Crystalline Bulk. **Angew. Chem. Inter. Ed.**, v. 52, n. 23, p. 6102, 2013. 23, 52, 53, 57, 58, 91
- [31] GARZÓN, I. L.; POSADA-AMARILLAS, A. Structural and Vibrational Analysis of Amorphous Au<sub>55</sub> Clusters. **Phys. Rev. B**, v. 54, n. 16, p. 11796, 1996. 23, 58
- [32] MONTEJANO-CARRIZALES, J.; INIGUEZ, M.; ALONSO, J. Embedded-Atom Method Applied to Bimetallic Clusters: The Cu-Ni and Cu-Pd Systems. **Phys. Rev. B**, v. 49, n. 23, p. 16649, 1994. 24
- [33] BALETTO, F.; MOTTET, C.; FERRANDO, R. Growth Simulations of Silver Shells on Copper and Palladium Nanoclusters. **Phys. Rev. B**, v. 66, n. 15, p. 155420, 2002. 24
- [34] WANG, G.; HOVE, M. A. V.; ROSS, P. N.; BASKES, M. I. Quantitative Prediction of Surface Segregation in Bimetallic Pt-M Alloy Nanoparticles (M = Ni, Re, Mo). **Progr. Surf. Sci.**, v. 79, n. 1, p. 28, 2005. 24

- [35] ZHANG, M.; FOURNIER, R. Structure of 55-atom bimetallic clusters. **J. Mol. Struct.: THEOCHEM**, v. 762, n. 1, p. 49, 2006. 24
- [36] CALLEJA, M.; REY, C.; ALEMANY, M.; GALLEGO, L.; ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ARTACHO, E.; SOLER, J. Self-Consistent Density-Functional Calculations of the Geometries, Electronic Structures, and Magnetic Moments of Ni-Al clusters. **Phys. Rev. B**, v. 60, n. 3, p. 2020, 1999. 24
- [37] FERRANDO, R.; FORTUNELLI, A.; ROSSI, G. Quantum Effects on the Structure of Pure and Binary Metallic Nanoclusters. **Phys. Rev. B**, v. 72, n. 8, p. 085449, 2005. 24
- [38] FROEMMING, N. S.; HENKELMAN, G. Optimizing Core-Shell Nanoparticle Catalysts With a Genetic Algorithm. **J. Chem. Phys.**, v. 131, n. 23, p. 234103, 2009. 24
- [39] GAO, Y.; SHAO, N.; PEI, Y.; ZENG, X. C. Icosahedral Crown Gold Nanocluster Au<sub>43</sub>Cu<sub>12</sub> with High Catalytic Activity. **Nano Lett.**, v. 10, n. 3, p. 1055, 2010. 24
- [40] BARCARO, G.; FORTUNELLI, A.; POLAK, M.; RUBINOVICH, L. Patchy Multishell Segregation in Pd-Pt Alloy Nanoparticles. **Nano Lett.**, v. 11, n. 4, p. 1766, 2011. 24
- [41] BARCARO, G.; FORTUNELLI, A.; ROSSI, G.; NITA, F.; FERRANDO, R. Electronic and Structural Shell Closure in AgCu and AuCu Nanoclusters. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, n. 46, p. 23197, 2006. 24
- [42] PAZ-BORBON, L. O.; JOHNSTON, R. L.; BARCARO, G.; FORTUNELLI, A. Structural Motifs, Mixing, and Segregation Effects in 38-atom Binary Clusters. **J. Chem. Phys.**, v. 128, n. 13, p. 134517, 2008. 24
- [43] TRAN, D. T.; JOHNSTON, R. L. Theoretical Study of Cu<sub>38-n</sub>Au<sub>n</sub> Clusters using a Combined Empirical Potential-Density Functional Approach. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 11, n. 44, p. 10340, 2009. 24
- [44] BOCHICCHIO, D.; FERRANDO, R. Size-Dependent Transition to High-Symmetry Chiral Structures in AgCu, AgCo, AgNi, and AuNi Nanoalloys. **Nano Lett.**, v. 10, n. 10, p. 4211, 2010. 24
- [45] GRUNER, M. E.; ROLLMANN, G.; ENTEL, P.; FARLE, M. Multiply Twinned Morphologies of FePt and CoPt Nanoparticles. **Phys. Rev. Lett.**, v. 100, p. 087203, 2008. 24

- [46] DEMORTIÈRE, A.; PETIT, C. First Synthesis by Liquid-Liquid Phase Transfer of Magnetic  $\text{Co}_x\text{Pt}_{100-x}$  Nanoalloys. **Langmuir**, v. 23, n. 16, p. 8575–, 2007. 24
- [47] MENG, X.; SETON, H. C.; LU, L. T.; PRIOR, I. A.; THANH, N. T. K.; SONG, B. Magnetic CoPt nanoparticles as MRI contrast agent for transplanted neural stem cells detection. **Nanoscale**, v. 3, p. 977, 2011. 24
- [48] AHRENSTORF, K.; HELLER, H.; KORNOWSKI, A.; BROEKAERT, J. A.; WELLER, H. Nucleation and Growth Mechanism of  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$  Nanoparticles. **Adv. Funct. Mater.**, v. 18, n. 23, p. 3850, 2008. 24
- [49] DI PAOLA, C.; BALETTO, F. Oxygen Adsorption on Small PtNi Nanoalloys. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, n. 17, p. 7701, 2011. 24
- [50] OXFORD, S. M.; LEE, P. L.; CHUPAS, P. J.; CHAPMAN, K. W.; KUNG, M. C.; KUNG, H. H. Study of Supported PtCu and PdAu Bimetallic Nanoparticles Using In-Situ X-ray Tools. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 40, p. 17085, 2010. 24
- [51] OEZASLAN, M.; HASCHÉ, F.; STRASSER, P. In Situ Observation of Bimetallic Alloy Nanoparticle Formation and Growth using High-Temperature XRD. **Chem. Mater.**, v. 23, n. 8, p. 2159, 2011. 24
- [52] ALAYOGLU, S.; ZAVALIJ, P.; EICHHORN, B.; WANG, Q.; FRENKEL, A. I.; CHUPAS, P. Structural and Architectural Evaluation of Bimetallic Nanoparticles: a Case Study of Pt-Ru Core-Shell and Alloy Nanoparticles. **ACS Nano**, v. 3, n. 10, p. 3127, 2009. 24
- [53] LARA, P.; CASANOVE, M. J.; LECANTE, P.; FAZZINI, P. F.; PHILIPPOT, K.; CHAUDRET, B. Segregation at a Small Scale: Synthesis of Core-Shell Bimetallic RuPt Nanoparticles, Characterization and Solid State NMR Studies. **J. Mater. Chem.**, v. 22, n. 8, p. 3578, 2012. 24
- [54] CIMINI, F.; PRINS, R. EXAFS Characterization of Rh-Pt Metal Clusters Supported on NaY Zeolite. **J. Phys. Chem. B**, v. 101, n. 27, p. 5285, 1997. 24
- [55] PARK, J. Y.; ZHANG, Y.; GRASS, M.; ZHANG, T.; SOMORJAI, G. A. Tuning of Catalytic CO Oxidation by Changing Composition of Rh-Pt Bimetallic Nanoparticles. **Nano Lett.**, v. 8, n. 2, p. 673, 2008. 24
- [56] TAO, F.; GRASS, M. E.; ZHANG, Y.; BUTCHER, D. R.; RENZAS, J. R.; LIU, Z.; CHUNG, J. Y.; MUN, B. S.; SALMERON, M.; SOMORJAI, G. A. Reaction-Driven Restructuring of Rh-Pd and Pt-Pd Core-Shell Nanoparticles. **Science**, v. 322, n. 5903, p. 932, 2008. 24

- [57] BARCARO, G.; FORTUNELLI, A.; POLAK, M.; RUBINOVICH, L. Patchy Multishell Segregation in Pd-Pt Alloy Nanoparticles. **Nano Lett.**, v. 11, n. 4, p. 1766, 2011. 24
- [58] HE, W.; WU, X.; LIU, J.; HU, X.; ZHANG, K.; HOU, S.; ZHOU, W.; XIE, S. Design of AgM Bimetallic Alloy Nanostructures (M = Au, Pd, Pt) with Tunable Morphology and Peroxidase-Like Activity. **Chem. Mater.**, v. 22, n. 9, p. 2988, 2010. 24
- [59] WANJALA, B. N.; LUO, J.; FANG, B.; MOTT, D.; ZHONG, C.-J. Gold-Platinum Nanoparticles: Alloying and Phase Segregation. **J. Mater. Chem.**, v. 21, n. 12, p. 4012, 2011. 24
- [60] SCHRINNER, M.; PROCH, S.; MEI, Y.; KEMPE, R.; MIYAJIMA, N.; BALLAUFF, M. Stable Bimetallic Gold-Platinum Nanoparticles Immobilized on Spherical Polyelectrolyte Brushes: Synthesis, Characterization, and Application for the Oxidation of Alcohols. **Adv. Mater.**, v. 20, n. 10, p. 1928, 2008. 24
- [61] ZENG, J.; ZHAO, Z.; LEE, J. Y.; SHEN, P. K.; SONG, S. Do Magnetically Modified PtFe/C Catalysts Perform Better in Methanol Electrooxidation? **Electroch. Acta**, v. 52, n. 11, p. 3673, 2007. 24
- [62] KIM, J.; LEE, Y.; SUN, S. Structurally Ordered FePt Nanoparticles and their Enhanced Catalysis for Oxygen Reduction Reaction. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, n. 14, p. 4996, 2010. 24
- [63] CHOU, S.-W.; SHAU, Y.-H.; WU, P.-C.; YANG, Y.-S.; SHIEH, D.-B.; CHEN, C.-C. In Vitro and in Vivo Studies of FePt Nanoparticles for Dual Modal CT/MRI Molecular Imaging. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, n. 38, p. 13270, 2010. 24
- [64] GUMINA, G.; EASTERDAY, R.; MALYUTIN, A. G.; BUDGIN, A. M.; STEIN, B. D.; NIKOSHVILI, L. Z.; MATVEEVA, V. G.; SULMAN, E. M.; MORGAN, D. G.; BRONSTEIN, L. M.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticle Surface Controls PtFe Nanoparticle Growth and Catalytic Properties. **Nanoscale**, v. 5, n. 7, p. 2921, 2013. 24
- [65] CHUNG, Y.-H.; CHUNG, D. Y.; JUNG, N.; PARK, H.-Y.; SUNG, Y.-E.; YOO, S. J. Effect of Surface Composition of Pt-Fe Nanoparticles for Oxygen Reduction Reactions. **Inter. J. Hydr. En.**, v. 39, n. 27, p. 14751, 2014. 24
- [66] DUAN, H.; HAO, Q.; XU, C. Nanoporous PtFe Alloys as Highly Active and Durable Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. **J. Pow. Sou.**, v. 269, p. 589, 2014. 24
- [67] ELY, T. O.; PAN, C.; AMIENS, C.; CHAUDRET, B.; DASSENOY, F.; LECANTE, P.; CASANOVE, M.-J.; MOSSET, A.; RESPAUD, M.; BROTO, J.-M.

- Nanoscale Bimetallic  $\text{Co}_x \text{Pt}_{1-x}$  Particles Dispersed in Poly (vinylpyrrolidone): Synthesis from Organometallic Precursors and Characterization. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, n. 4, p. 695, 2000. 24
- [68] PARK, J.-I.; CHEON, J. Synthesis of “Solid Solution” and “Core-Shell” type Cobalt-Platinum Magnetic Nanoparticles via Transmetalation Reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 123, n. 24, p. 5743, 2001. 24
- [69] PARK, J.-I.; KIM, M. G.; JUN, Y.-w.; LEE, J. S.; LEE, W.-r.; CHEON, J. Characterization of Superparamagnetic “Core-shell” Nanoparticles and Monitoring their Anisotropic Phase Transition to Ferromagnetic “Solid Solution” Nanoalloys. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, n. 29, p. 9072, 2004. 24
- [70] ROSSI, G.; FERRANDO, R.; MOTTET, C. Structure and Chemical Ordering in CoPt Nanoalloys. **Faraday Discuss.**, v. 138, p. 193, 2008. 24
- [71] BIGOT, J.-Y.; KESSERWAN, H.; HALTÉ, V.; ERSEN, O.; MOLDOVAN, M. S.; KIM, T. H.; JANG, J.-t.; CHEON, J. Magnetic Properties of Annealed Core-Shell CoPt Nanoparticles. **Nano Lett.**, v. 12, n. 3, p. 1189, 2012. 24
- [72] YU, Z.; ZHANG, J.; LIU, Z.; ZIEGELBAUER, J. M.; XIN, H.; DUTTA, I.; MULLER, D. A.; WAGNER, F. T. Comparison Between Dealloyed  $\text{PtCo}_3$  and  $\text{PtCu}_3$  Cathode Catalysts for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, n. 37, p. 19877, 2012. 24
- [73] YU, Y.; XIN, H. L.; HOVDEN, R.; WANG, D.; RUS, E. D.; MUNDY, J. A.; MULLER, D. A.; ABRUÑA, H. D. Three-Dimensional Tracking and Visualization of Hundreds of Pt-Co Fuel Cell Nanocatalysts During Electrochemical Aging. **Nano Lett.**, v. 12, n. 9, p. 4417, 2012. 24
- [74] WANG, G.; HOVE, M. A. V.; ROSS, P. N.; BASKES, M. Monte Carlo Simulations of Segregation in Pt-Ni Catalyst Nanoparticles. **J. Chem. Phys.**, v. 122, n. 2, p. 024706, 2005. 24
- [75] ZHAO, Y.; YIFENG, E.; FAN, L.; QIU, Y.; YANG, S. A New Route for the Electrodeposition of Platinum-Nickel Alloy Nanoparticles on Multi-Walled Carbon Nanotubes. **Electroch. Acta**, v. 52, n. 19, p. 5873, 2007. 24
- [76] GHOSH, T.; LEONARD, B. M.; ZHOU, Q.; DISALVO, F. J. Pt Alloy and Intermetallic Phases with V, Cr, Mn, Ni, and Cu: Synthesis as Nanomaterials and Possible Applications as Fuel Cell Catalysts. **Chem. Mater.**, v. 22, n. 7, p. 2190, 2010. 24

- [77] GAN, L.; HEGGEN, M.; RUDI, S.; STRASSER, P. Core-Shell Compositional Fine Structures of Dealloyed Pt<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> Nanoparticles and Their Impact on Oxygen Reduction Catalysis. **Nano Lett.**, v. 12, n. 10, p. 5423, 2012. 24
- [78] XU, C.; HOU, J.; PANG, X.; LI, X.; ZHU, M.; TANG, B. Nanoporous PtCo and PtNi Alloy Ribbons for Methanol Electrooxidation. **Inter. J. Hydr.En.**, v. 37, n. 14, p. 10489, 2012. 24
- [79] LIU, L.; SAMJESKÉ, G.; TAKAO, S.; NAGASAWA, K.; IWASAWA, Y. Fabrication of PtCu and PtNiCu Multi-Nanorods with Enhanced Catalytic Oxygen Reduction Activities. **J. Pow. Sou.**, v. 253, p. 1, 2014. 24
- [80] CHAVES, A. S.; RONDINA, G. G.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. Structural Formation of Binary PtCu Clusters: A Density Functional Theory Investigation. **Comput. Mater. Sci.**, v. 98, p. 278, 2015. 24
- [81] ZHOU, S.; VARUGHESE, B.; EICHHORN, B.; JACKSON, G.; MCILWRATH, K. Pt-Cu Core-Shell and Alloy Nanoparticles for Heterogeneous NO<sub>x</sub> Reduction: Anomalous Stability and Reactivity of a Core-Shell Nanostructure. **Angew. Chem.**, v. 117, n. 29, p. 4615, 2005. 24
- [82] SARKAR, A.; MANTHIRAM, A. Synthesis of Pt@Cu Core-Shell Nanoparticles by Galvanic Displacement of Cu by Pt<sup>4+</sup> Ions and their Application as Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction in Fuel Cells. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 10, p. 4725, 2010. 24
- [83] YANG, H.; DAI, L.; XU, D.; FANG, J.; ZOU, S. Electrooxidation of Methanol and Formic Acid on PtCu Nanoparticles. **Electroch. Acta**, v. 55, n. 27, p. 8000, 2010. 24
- [84] YEH, T.-H.; LIU, C.-W.; CHEN, H.-S.; WANG, K.-W. Preparation of Carbon-Supported PtM (M = Au, Pd, or Cu) Nanorods and their Application in Oxygen Reduction Reaction. **Electroch. Comm.**, v. 31, p. 125, 2013. 24
- [85] MIURA, A.; WANG, H.; LEONARD, B. M.; ABRUNA, H. D.; DISALVO, F. J. Synthesis of Intermetallic PtZn Nanoparticles by Reaction of Pt Nanoparticles with Zn Vapor and their Application as Fuel Cell Catalysts. **Chem. Mater.**, v. 21, n. 13, p. 2661, 2009. 24
- [86] KANG, Y.; PYO, J. B.; YE, X.; GORDON, T. R.; MURRAY, C. B. Synthesis, Shape Control, and Methanol Electro-Oxidation Properties of Pt-Zn Alloy and Pt<sub>3</sub>Zn Intermetallic Nanocrystals. **ACS Nano**, v. 6, n. 6, p. 5642, 2012. 24



- [87] LIU, Z.; HU, J. E.; WANG, Q.; GASKELL, K.; FRENKEL, A. I.; JACKSON, G. S.; EICHHORN, B. PtMo Alloy and MoO<sub>x</sub>@Pt Core-Shell Nanoparticles as Highly CO-Tolerant Electrocatalysts. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, n. 20, p. 6924, 2009. 24
- [88] FERREIRA, H. A. R. **Catalisadores Binários e Ternários à Base de Pt, Sn E Mo para Aplicações em Células a Combustível**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal da Paraíba, 2010. 24
- [89] NEPEL, T. C. d. M. **Efeitos da Temperatura e da Concentração de CO e CO<sub>2</sub> sobre a Eletrocatalise da Oxidação de Hidrogênio em Eletrodos à base de Pt e Mo**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, 2012. 24
- [90] NETO, A. O.; PEREZ, J.; NAPPORN, W. T.; TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. Electrocatalytic Oxidation of Methanol: Study with Pt:Mo Dispersed Catalysts. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 11, n. 1, p. 39, 2000. 24
- [91] MORANTE-CATACORA, T. Y.; ISHIKAWA, Y.; CABRERA, C. R. Sequential Electrodeposition of Mo at Pt and PtRu Methanol Oxidation Catalyst Particles on HOPG Surfaces. **J. Electr. Chem.**, v. 621, n. 1, p. 103, 2008. 24
- [92] PAPAGEORGOPOULOS, D.; KEIJZER, M.; BRUIJN, F. D. The Inclusion of Mo, Nb and Ta in Pt and PtRu Carbon Supported Electrocatalysts in the quest for Improved CO Tolerant PEMFC Anodes. **Electr. Acta**, v. 48, n. 2, p. 197, 2002. 24
- [93] ROCHA, T. d. A. **Catalisadores a Base de Platina e Nióbio para o Ânodo da Célula a Combustível de Membrana Trocadora de Prótons Alimentada com Alcoóis de Baixa Massa Molecular**. Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, 2011. 24
- [94] SASAKI, K.; ZHANG, L.; ADZIC, R. Niobium Oxide-Supported Platinum Ultra-Low Amount Electrocatalysts for Oxygen Reduction. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 10, n. 1, p. 159, 2008. 25
- [95] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, p. B864, 1964. 27, 105
- [96] THOMAS, L. H. The Calculation of Atomic Fields. **Proc. Camb. Phil. Soc.**, v. 23, n. 05, p. 542, 1927. 27, 32, 35, 97
- [97] FERMI, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. **Z. Phys.**, v. 48, p. 73, 1928. 27, 32, 97

- [98] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133, 1965. 27, 35, 105
- [99] PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-gas Correlation Energy. **Phys. Rev. B**, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992. 38, 40
- [100] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. 38, 40, 105
- [101] BLÖCHL, P. E. Projector Augmented-Wave Method. **Phys. Rev. B**, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994. 41, 105
- [102] SINGH, D. J. **Plane waves pseudopotentials and the LAPW method**. Boston: Kluwer Academic, 1994. 41
- [103] PICKETT, W. E. Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications. **Comp. Phys. Rep.**, v. 9, n. 3, p. 115, 1989. 41
- [104] PAYNE, M. C.; TETER, M. P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T.; JOANNOPOULOS, J. Iterative Minimization Techniques for Ab initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. **Rev. Mod. Phys.**, v. 64, n. 4, p. 1045, 1992. 41, 103
- [105] KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal-Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. **Phys. Rev. B**, v. 49, n. 20, p. 14251, 1994. 47
- [106] KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations using a Plane-Wave Basis Set. **Phys. Rev. B**, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996. 47, 105
- [107] KRESSE, G.; LEBACQ, O. Vasp manual, <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>, 2013. 47
- [108] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 7. ed. New York: Wiley & Sons, 1996. 49, 50, 51, 52, 66, 91
- [109] HAAS, P.; TRAN, F.; BLAHA, P. Calculation of the lattice Constant of Solids with Semilocal Functionals. **Phys. Rev. B**, v. 79, n. 8, p. 085104, 2009. 49, 52
- [110] GARZÓN, I.; MICHAELIAN, K.; BELTRÁN, M.; POSADA-AMARILLAS, A.; ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; SOLER, J. Lowest Energy Structures of Gold Nanoclusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 81, n. 8, p. 1600, 1998. 52

- [111] APRA, E.; BALETTO, F.; FERRANDO, R.; FORTUNELLI, A. Amorphization Mechanism of Icosahedral Metal Nanoclusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 93, n. 6, p. 065502, 2004. 52
- [112] WANG, Z.; PALMER, R. Experimental Evidence for Fluctuating, Chiral-type Au<sub>55</sub> Clusters by Direct Atomic Imaging. **Nano Lett.**, v. 12, n. 11, p. 5510, 2012. 52
- [113] DOYE, J. P.; WALES, D. J. Polytetrahedral clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 86, n. 25, p. 5719, 2001. 52
- [114] KANG, J.; KIM, Y.-H. Half-Solidity of Tetrahedral-like Al<sub>55</sub> Clusters. **ACS Nano**, v. 4, n. 2, p. 1092, 2010. 52
- [115] PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; SILVA, J. L. D. Density Functional Theory Investigation of 3d, 4d, and 5d 13-atom Metal Clusters. **Phys. Rev. B**, v. 81, n. 15, p. 155446, 2010. 56, 91
- [116] BECKE, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. **Phys. Rev. A**, v. 38, n. 6, p. 3098, 1988.
- [117] PERDEW, J. P. Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 33, n. 12, p. 8822, 1986. 58
- [118] \_\_\_\_\_. Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev. B**, v. 34, n. 10, p. 7406, 1986. 58
- [119] SOLER, J. M.; BELTRÁN, M. R.; MICHAELIAN, K.; GARZÓN, I. L.; ORDEJÓN, P.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; ARTACHO, E. Metallic Bonding and Cluster Structure. **Phys. Rev. B**, v. 61, n. 8, p. 5771, 2000. 58
- [120] MICHAELIAN, K.; BELTRÁN, M.; GARZÓN, I. Disordered Global-Minima Structures for Zn and Cd Nanoclusters. **Phys. Rev. B**, v. 65, n. 4, p. 041403, 2002. 58
- [121] HAMMER, B.; NORSKOV, J. **Advances in Catalysis**. Florida: Academic Press. Inc., 1987. 65
- [122] \_\_\_\_\_. \_\_\_\_\_. San Diego: Academic Press Inc, 2000. 81
- [123] MAKOV, G.; PAYNE, M. Periodic Boundary Conditions in Ab Initio Calculations. **Phys. Rev. B**, v. 51, n. 7, p. 4014, 1995. 100
- [124] MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. **Phys. Rev. B**, v. 13, n. 12, p. 5188, 1976. 102

- [125] BACHELET, G.; HAMANN, D.; SCHLÜTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. **Phys. Rev. B**, v. 26, n. 8, p. 4199, 1982. 102
- [126] KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. Efficacious form for Model Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.**, v. 48, n. 20, p. 1425, 1982. 102
- [127] VANDERBILT, D. Soft Self-Consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism. **Phys. Rev. B**, v. 41, n. 11, p. 7892, 1990. 102
- [128] TROULLIER, N.; MARTINS, J. L. Efficient Pseudopotentials for Plane-Wave Calculations. **Phys. Rev. B**, v. 43, n. 3, p. 1993, 1991. 102
- [129] SLATER, J. Wave Functions in a Periodic Potential. **Phys. Rev.**, v. 51, n. 10, p. 846, 1937. 103
- [130] KRESSE, G.; JOUBERT, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. **Phys. Rev. B**, v. 59, p. 1758, 1999. 105
- [131] KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab Initio Molecular Dynamics for Open-Shell Transition Metals. **Phys. Rev. B**, v. 48, n. 17, p. 13115, 1993. 105