

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



Dissertação

Título: Estudo da Adsorção de Moléculas Diatômicas (CO, NO e SO) sobre Nanoclusters de Níquel via Teoria do Funcional da Densidade

Rairisson Vieira de Amorim

Pelotas, 2019

Rairisson Vieira de Amorim

**Estudo da Adsorção de Moléculas Diatômicas (CO, NO e SO)
sobre Nanoclusters de Níquel 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: Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski

Pelotas, 2019

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

A111e Amorim, Rairisson Vieira de

Estudo da adsorção de moléculas diatômicas (CO, NO e SO) sobre nanoclusters de níquel via teoria do funcional da densidade / Rairisson Vieira de Amorim ; Maurício Jeomar Piotrowski, orientador. — Pelotas, 2019.

75 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2019.

1. Nanoclusters de níquel. 2. Moléculas diatômicas. 3. DFT. I. Piotrowski, Maurício Jeomar, orient. II. Título.

CDD : 539.7

Rairisson Vieira de Amorim

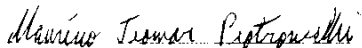
Título: Estudo da Adsorção de Moléculas Diatômicas (CO, NO e SO) sobre Nanoclusters de Níquel via Teoria do Funcional da Densidade

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.

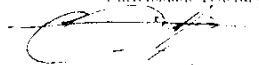
Data da Defesa: 26 de agosto de 2019

Banca examinadora:

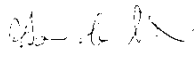
Prof. Dr. Maurício Jonnar Piotrowski (Orientador)


Doutor em Física
Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Mário Lúcio Moreira


Doutor em Química
Universidade Federal de Pelotas

Prof. Dr. Robinsonna Silva Oliveira


Doutor em Química
Universidade Federal de Pelotas

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Sandra M. P. Vieira e Raimundo S. Amorim , meu irmão, Raidinilson V. Amorim e a todos meus amigos e familiares pelo apoio e incentivo que, apesar das dificuldades, sempre acreditaram em mim. Sou muito grato por tê-los em minha vida.

Ao Prof. Dr. Maurício J. Piotrowski pela oportunidade de desenvolver este trabalho no Grupo Teórico-Computacional de Matéria Condensada, GTCMC, no Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, UFPEL, e pela orientação sem a qual não teria sido possível a realização deste trabalho.

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

A doutoranda Krys E. A. Batista e os demais colegas do Grupo Teórico-Computacional de Matéria Condensada pelas críticas e sugestões que contribuíram de maneira positiva.

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

Ao Instituto de Física e Matemática e ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPel, pela infraestrutura.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado nos últimos 18 meses do meu mestrado.

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

Muito obrigado a todos!

RESUMO

AMORIM, Rairisson, **Estudo da Adsorção de Moléculas Diatômicas (CO, NO e SO) sobre Nanoclusters de Níquel via Teoria do Funcional da Densidade** 2019, 74p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

Na presente dissertação de mestrado realizou-se um estudo teórico sobre a adsorção de moléculas diatômicas (CO, NO e SO) sobre nanoclusters de Níquel via teoria do funcional da densidade (DFT). Este estudo é focado na busca pelo entendimento da estabilização energética, padrões estruturais e mudanças nas propriedades magnéticas em relação ao tamanho dos nanoclusters de Níquel (2 a 15 átomos), envolvidos no processo de adsorção molecular. Antes de tudo, realizamos testes de convergência a fim de adequar e ajustar a metodologia a ser utilizada. Em seguida, realizamos um estudo *ab-initio* para otimizar as estruturas mais estáveis para os nanoclusters de Níquel, Ni_n ($n = 2 - 15$ átomos). Buscando entender melhor a estabilidade energética desses sistemas foi calculado a função estabilidade ($\Delta^2 E$), que destacou dois sistemas como sendo mais estáveis e assim, possíveis candidatos para servirem de substrato na adsorção das moléculas, sendo eles Ni_6 e Ni_{10} . A fim de entender melhor como esse sistema se comporta em um ambiente químico, foi então realizado a adsorção das três moléculas diatômicas onde identificamos que a molécula CO tem preferência em adsorver no sítio *top* para ambos os sistemas, a molécula NO adsorveu no sítio *top* e *bridge* em Ni_6 e Ni_{10} respectivamente enquanto que a molécula SO adsorveu, para ambos os sistemas, no sítio *hollow*. Todos esses cálculos foram feitos com funcional PBE e PBE+vdW e foram calculadas algumas das principais propriedades desses sistemas como propriedades estruturais, energéticas e magnéticas.

Palavras Chave: Nanoclusters de Níquel, Moléculas Diatômicas, DFT

ABSTRACT

AMORIM, Rairisson, **Study Adsorption of the Diatomic Molecule (CO, NO and SO) on Nickel nanoclusters via Density Functional Theory** 2019, 74p. Dissertation (Master Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2019.

In this master dissertation a theoretical study was carried out on the adsorption of diatomic molecules (CO, NO and SO) on nickel nanoclusters via density functional theory (DFT). This study focuses on the understanding of energetic stabilization, structural patterns and changes in magnetic properties in relation to the size of nickel nanoclusters (2 to 15 atoms), involved in the molecular adsorption process. First of all, we performed the convergence tests in order to adjust the methodology to be used. Next, an ab initio study was done to optimize the most stable structures for the nickel nanoclusters, Ni_n ($n = 2 - 15$ atoms). To improve the understanding about the energetic stability of these systems was calculated the stability function ($\Delta^2 E$), which highlighted two systems as being more stable and thus possible candidates to serve as substrate in the adsorption of molecules, which are Ni_6 and Ni_{10} . In order to better understand how this system behaves in a chemical environment, it was then performed the adsorption of the three diatomic molecules where we identified that the CO molecule has preference to adsorb on the *top* site for both systems, the NO molecule adsorbed on *top* and *bridge* on Ni_6 and Ni_{10} respectively while the SO molecule adsorbed to both systems on *hollow*. All these calculations were performed with PBE and PBE + vdW functionals and some of the main properties of these systems were calculated as structural, energetic and magnetic properties.

Key-words: Nickel Nanoclusters , Diatomic Molecules, DFT

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Motivação	18
1.2	Objetivos	21
2	Metodologia	23
2.1	Introdução	23
2.2	Problema de Muitos Corpos	23
2.3	Aproximação de Born-Oppenheimer	25
2.4	Teoria do Funcional da Densidade	26
2.4.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	27
2.4.2	Equações de Kohn-Sham	29
2.4.3	Funcionais de Troca e Correlação	33
2.4.4	PAW - <i>Projected Augmented Wave</i>	35
2.4.5	Pacote Computacional VASP	39
2.4.6	Correções de van der Waals	40
3	Adsorção de Moléculas diatômicas sobre Nanoclusters de Níquel	41
3.1	Introdução	41
3.2	Estruturas Mais Estáveis	42
3.3	Propriedades dos Clusters	43
3.4	Adsorção de CO, NO e SO sobre Nanoclusters de Níquel	47
3.5	Adsorbatos: Moléculas de CO, NO e SO	48
3.6	Configurações Atômicas	50
3.6.1	Propriedades Energéticas	53
3.6.2	Propriedades Estruturais	54
3.6.3	Propriedades Magnéticas	57
3.6.4	Frequência Vibracional	58
4	Conclusão	59
A	TESTES DE CONVERGÊNCIA	61

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 65

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
3.1 Estruturas mais estáveis para nanoclusters de Níquel de 2 a 15 átomos.	42
3.2 Principais propriedades estruturais e energéticas como: (a) energia de ligação por átomo (E_b); (b) comprimento médio de ligação (d_{av}); (c) número de coordenação efetivo (ECN) e (d) momento magnético total (m_T) em relação ao tamanho dos nanoclusters de Níquel.	44
3.3 Função de estabilidade para nanoclusters de Níquel de 2 a 15 átomos.	51
3.4 Configurações atômicas de Ni_6 e Ni_{10} com e sem CO, NO e SO adsorvidos.	52
3.5 Energia de adsorção (E_{ads}) para os sistemas, Ni_6 e Ni_{10} com as moléculas de CO, NO e SO adsorvidas, sem vdW (a) e com vdW (b).	53
3.6 Comprimento médio de ligação (d_{av}) e número de coordenação efetivo (ECN) para nanoclusters de Níquel com 6 e 10 átomos, sem correções vdW (a) e (c) e com correções vdW (b) e (d).	55
3.7 Momento magnético total (m_T) para os sistemas, Ni_6 e Ni_{10} com as moléculas de CO, NO e SO adsorvidas sem correções vdW (a) e com correções vdW (b).	57

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>	
3.1	Propriedades dos Nanoclusters de Níquel de 2 a 15 átomos: energia de ligação por átomo (E_b); comprimento médio de ligação (d_{av}); número de coordenação efetivo (ECN); momento magnético total (m_T). Os valores são mostrados para cálculos com PBE, com correções vdW e entre parênteses estão os resultados encontrados na literatura [31].	43
3.2	Propriedades das moléculas: energia de ligação por átomo (E_b); comprimento médio de ligação (d_{av}) e frequência vibracional (ν) para as moléculas de CO, NO e SO. Entre parênteses estão os resultados experimentais	50
3.3	Diferenças energéticas (eV) para cada sistema com molécula, nas posições <i>top</i> , <i>bridge</i> (bri) e <i>hollow</i> (hol), entre as configurações mais estáveis, destacadas em negrito.	53
3.4	Comprimento médio de ligação dos nanoclusters de Ni ₆ e Ni ₁₀ interagindo com as moléculas CO($d_{av}^{Ni(CO)}$), NO($d_{av}^{Ni(NO)}$) e SO($d_{av}^{Ni(SO)}$)	56
3.5	Comprimento médio de ligação das moléculas CO, NO e SO em fase gasosa (d_{av}^{GP}) e após a interação com os sistemas: Ni ₆ ($d_{av}^{Ni_6}$) e Ni ₁₀ ($d_{av}^{Ni_{10}}$)	56
3.6	Frequência vibracional das moléculas CO, NO e SO em fase gasosa (ν^{GP}) e após a interação com os sistemas: Ni ₆ (ν^{Ni_6}) e Ni ₁₀ ($\nu^{Ni_{10}}$).	58
A.1	Testes de convergência em relação ao tamanho da caixa (Box): energia relativa total do cluster de Níquel (ΔE_{tot}^{Ni}) e do cluster de Ferro (ΔE_{tot}^{Fe}), comprimento médio de ligação de Níquel (d_{av}^{Ni}) e Ferro (d_{av}^{Fe}), número de coordenação efetivo de Níquel (ECN^{Ni}) e de Ferro (ECN^{Fe}), momento magnético total de Níquel (m_T^{Ni}) e de Ferro (m_T^{Fe}).	62
A.2	Testes de convergência em relação a energia de corte (ENCUT): energia relativa total do cluster de Níquel (ΔE_{tot}^{Ni}) e do cluster de Ferro (ΔE_{tot}^{Fe}), comprimento médio de ligação de Níquel (d_{av}^{Ni}) e Ferro (d_{av}^{Fe}), número de coordenação efetivo de Níquel (ECN^{Ni}) e de Ferro (ECN^{Fe}), momento magnético total de Níquel (m_T^{Ni}) e de Ferro (m_T^{Fe}).	62
A.3	Testes de convergência em relação a diferença de energia (EDIFF): energia relativa total do cluster de Níquel (ΔE_{tot}^{Ni}) e do cluster de Ferro (ΔE_{tot}^{Fe}), comprimento médio de ligação de Níquel (d_{av}^{Ni}) e Ferro (d_{av}^{Fe}), número de coordenação efetivo de Níquel (ECN^{Ni}) e de Ferro (ECN^{Fe}), momento magnético total de Níquel (m_T^{Ni}) e de Ferro (m_T^{Fe}).	63

A.4	Testes de convergência em relação a diferença de força (EDIFFG): energia relativa total do cluster de Níquel (ΔE_{tot}^{Ni}) e do cluster de Ferro (ΔE_{tot}^{Fe}), comprimento médio de ligação de Níquel (d_{av}^{Ni}) e Ferro (d_{av}^{Fe}), número de coordenação efetivo de Níquel (ECN^{Ni}) e de Ferro (ECN^{Fe}), momento magnético total de Níquel (m_T^{Ni}) e de Ferro (m_T^{Fe}).	64
-----	---	----

1 INTRODUÇÃO

Atualmente existe um grande interesse em pesquisas voltadas para nanociência e nanotecnologia, o que permite a elaboração de novos métodos e técnicas com aplicações em diversas áreas [1–5]. Utilizando-se dos átomos como elementos básicos, a nanociência estuda fenômenos e a manipulação individual de átomos e moléculas para montar equipamentos moleculares de dimensões milhares de vezes menores que o diâmetro de um fio de cabelo, os quais possuem propriedades distintas se comparadas a sistemas em escalas de grande dimensão. O termo nanotecnologia é utilizado no que diz respeito as ferramentas, técnicas, configurações, produção e aplicabilidades de dispositivos em escala nanométrica. Dessa forma podemos dizer que a nanotecnologia possui a habilidade de manusear moléculas e átomos para construir dispositivos átomo por átomo de tal forma que o sistema possua propriedades de interesse que são distintas das observadas em escala macroscópica [6]. Para entendermos melhor, o termo nano surgiu do grego “nánnos” que significa “anão”, e é usado para caracterizar objetos que possuem dimensões de um metro dividido por um bilhão, tomemos como comparação o tamanho de uma célula sanguínea de glóbulos vermelhos que possui aproximadamente 7000 nm ou a largura de uma molécula de DNA que tem cerca de 2 nm de largura.

Podemos classificar objetos em escala nanométrica quando medem de 1 a 100 nm, e esse limite de 100 nm é estabelecido dependendo do quanto as propriedades desse material são afetadas pela mudança em sua dimensão [1–4, 6]. Quanto menor for o tamanho do objeto mais ele será afetado por efeitos quânticos devido ao aumento de sua área em relação ao volume. A área da física que estuda esses objetos de escala nanométrica é a física quântica, que trata do comportamento dos átomos e elétrons na matéria. Isso gera o que é conhecido como confinamento quântico e possui efeito direto na explicação das propriedades físicas dos materiais quando se muda da escala macro para nanoscópica [6]. 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 [7]. Dessa forma, é possível através da nanotecnologia usufruir dessas novas propriedades adquiridas construindo equipamentos tecnológicos com finalidades específicas, desempenhando um papel fundamental e gerando alternativas para o progresso da ciência e sua consequente evolução [6]. Dentre todos os diversos sistemas nanométricos possíveis de serem estudados, alguns que se destacam são nanoclusters e nanopartículas [1–4, 8] e serão nosso objeto de estudo no presente trabalho.

1.1 Motivação

Os termos nanoclusters, clusters atômicos e nanopartículas são comumente utilizados para definir agregados de átomos ou moléculas que podem ser constituídos de dois até milhares de componentes [1–3]. Esses agregados podem ser formados por um único elemento químico (unários), formados por dois elementos (binários) ou, ainda, podem ser formados por mais elementos distintos [9]. Existem trabalhos na literatura [10] que fazem distinção entre as denominações nanoclusters e nanopartículas, e a principal diferença é que o termo nanocluster se aplica aos aglomerados com diâmetro inferior a 1 nanômetro, possuindo uma pequena quantidade de átomos. Por outro lado, o termo nanopartículas faz referência aos aglomerados com diâmetro maior que 1 nanômetro. Em nosso trabalho, usaremos a denominação Nanocluster para os agregados atômicos estudados.

Nessa escala a matéria possui propriedades físicas e químicas que podem ser diferentes das propriedades em escala macroscópica. Essas propriedades dependem do número de átomos, da composição, da forma geométrica e da área da superfície (a razão da área de superfície pelo volume é muito grande). As propriedades que surgem na matéria em escala nanométrica se devem, em sua maioria, a efeitos quânticos relacionados ao confinamento gerado pela redução dimensional. Estes sistemas nanométricos, clusters e nanopartículas ocupam um lugar muito importante em uma variedade de aplicações tecnológicas (aplicações em medicina, computação, indústria, eletrônica, catálise, entre outras), assim como em soluções de problemas relacionados ao meio ambiente e energia, todos indispensáveis à sociedade [11].

O estudo de nanoclusters de metais de transição (MTs) oferece grandes desafios devido à complexidade de sua superfície de energia potencial. Os nanoclusters não possuem uma forma geométrica bem definida, podendo assumir diferentes configurações geométricas, bem como ser carregados ou neutros, além de poderem apresentar diferentes configurações magnéticas de *spin* [2, 3]. Ao mesmo tempo que existe um aumento na complexidade de estudar esses sistemas por se tratarem de sistemas sem vínculo translacional, existem também promissoras aplicações no campo da catálise e, portanto, da adsorção molecular, dada a alta razão de átomos de superfície em relação aos átomos do caroço (região interna do nanocluster). Já que as propriedades catalíticas apresentam grande dependência em relação aos elementos localizados na superfície e nas primeiras camadas da região de caroço, as quais são também afetadas pelo ambiente em que se encontram os nanoclusters.

Os MTs são muito empregados como catalisadores em diversas reações químicas (redução, conversão, oxidação, etc.), geralmente depositados sobre substratos de óxidos ou superfícies de outros metais e reagindo com os mais diversos sistemas moleculares. Um

exemplo importante é dado pelos *three-way-catalysts* (TWCs) [12], que fazem a conversão catalítica de moléculas nocivas ao meio ambiente (NO_x , CO, hidrocarbonetos) em moléculas não nocivas (N_2 , CO_2 , H_2O). Um exemplo disso são os dispositivos catalíticos empregados em veículos automotores que utilizam esses equipamentos para redução dos poluentes provenientes da combustão. Nesses catalisadores, partículas macroscópicas de Pt, Pd e Rh são usadas sobre substratos de óxidos como componentes ativos. Esses componentes formados por metais de transição representam uma parcela muito grande do custo de manufatura desses dispositivos catalíticos, portanto o uso de nanoclusters faz com que seja possível selecionar o tamanho e a forma das partículas visando um melhor custo-benefício. Por outro lado, existe um outro papel preponderante atribuído à eletrocatalise no que diz respeito às reações de conversão em energias limpas e no estabelecimento de processos sustentáveis [13]. Entre as reações para conversão em energias limpas, destaca-se a redução de dióxido de carbono (CO_2), para a qual faz-se necessário o desenvolvimento de catalisadores de grande eficiência.

O dióxido de carbono possui um papel ambiental muito importante, sendo uma molécula essencial, por exemplo, para o processo de fotossíntese e para o efeito estufa. No entanto, se acumulado em excesso na atmosfera, o gás carbônico passa a contribuir para o aumento da capacidade de retenção de calor na atmosfera, o que leva ao superaquecimento do planeta, descongelamento de geleiras, entre outras alterações climáticas indesejáveis. Nesse sentido, existe grande interesse no que diz respeito à obtenção de técnicas e formas de otimizar a redução de CO_2 . Isso, principalmente, pelo fato de que o CO_2 poderia ser capturado da atmosfera e, através da reação de redução química, poderia servir de matéria-prima para combustíveis [13]. Já que há um vasto número de possíveis produtos da redução de CO_2 , incluindo monóxido de carbono, formiatos, formaldeídos, metano, metanol e hidrocarbonetos. Porém, para a redução de CO_2 ser comercialmente viável, os eletrocatalisadores precisam possuir alta atividade e alta seletividade através dos produtos particulares de interesse.

O entendimento dos efeitos da adsorção e reação de moléculas com clusters e nanopartículas de MTs é uma questão bastante relevante no que diz respeito à catálise. Por exemplo, a redução catalítica de espécies como NO_x é uma das reações químicas mais estudadas [14–19], uma vez que envolve a adsorção de uma molécula nociva ao meio ambiente. No entanto, temos duas questões importantes que devemos mencionar: tanto os estudos teóricos como os experimentais focam, principalmente, no entendimento atomístico da interação de moléculas de NO com superfícies de cristais de MTs, todavia a interação com clusters e nanopartículas ainda é pouco entendida. A forte dependência das propriedades de adsorção em relação ao tamanho dos clusters e suas diferentes configurações acessíveis

tornam o problema muito complexo e fazem com que o conhecimento obtido para superfícies não possa ser diretamente transferido para a interação entre NO e clusters. Além disso, a grande maioria dos estudos que existem para NO sobre clusters restringem-se a clusters subnanométricos [20–24].

Existem alguns trabalhos focados na adsorção de CO sobre Níquel [16–18, 25, 26] onde cálculos de primeiros princípios para as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de Níquel e CO adsorvido em Níquel demonstram que a configuração de *spin* dos átomos de superfície depende da geometria de adsorção de um modo altamente localizado. Os momentos magnéticos dos átomos da camada superior são intensificados para o caso da superfície sem adsorbatos e atenuados pela adsorção de CO. Surpreendentemente, no entanto, a desmagnetização induzida pelo adsorbato é limitada principalmente àqueles átomos de superfície diretamente ligados à molécula. Assim, há grande interesse em buscar um entendimento completo em nível atômico sobre a etapa que diz respeito à adsorção molecular.

Portanto, no presente trabalho, focaremos na adsorção das moléculas diatômicas CO, NO e SO. No que diz respeito aos nanoclusters, não focaremos na busca pelas configurações mais estáveis, já que temos acesso a um banco de dados de estruturas de nanoclusters [27–31], as quais podem ser escolhidas como substratos para a interação com as moléculas de CO, NO e SO. Dentre as opções possíveis, faremos uso de um recente estudo do grupo sobre clusters de 2 a 15 átomos dos 30 MTs da tabela periódica [31]. Visando buscar o entendimento dos efeitos do tamanho dos nanoclusters no processo de adsorção molecular, utilizaremos nanoclusters de 2 a 15 átomos de Níquel.

A utilização de nanoclusters como substratos para o processo de adsorção de moléculas diatômicas leva a um número considerável de possíveis sítios de adsorção não-equivalentes, que formam um grande número de ambientes locais com diferentes coordenações. Utilizaremos de análises energéticas, estruturais e eletrônicas para buscar a compreensão da adsorção de moléculas diatômicas (CO, NO e SO). A literatura de nanoclusters de metais de transição carece de estudos teóricos que foquem na adsorção molecular, ou seja, que vinculem os mecanismos de adsorção de moléculas em relação à variação de tamanho dos nanoclusters. Buscaremos respostas para questões sobre as alterações de estabilidade no processo de adsorção molecular; as mudanças nos estados eletrônicos e nas propriedades magnéticas dos nanoclusters antes e após a adsorção molecular; e um melhor entendimento dos mecanismos para explicar o processo de adsorção molecular com a variação de tamanho dos nanoclusters (2 a 15 átomos). Essas propriedades físicas e químicas serão estudadas via cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional da densidade (DFT).

1.2 Objetivos

A presente dissertação de mestrado objetiva contribuir para o entendimento do processo de adsorção das moléculas de CO, NO e SO sobre nanoclusters de Níquel. Para isso, realizaremos um estudo computacional, via DFT, da adsorção molecular de CO, NO e SO sobre os tamanhos mais estáveis de nanoclusters de Níquel de 2 a 15 átomos. Nossas metas residem em buscar: (i) o entendimento da adsorção molecular em relação à variação do tamanho (número de átomos) dos nanoclusters; (ii) os mecanismos que determinam a estabilidade do sistema adsorvido; (iii) a magnitude das alterações na reatividade dos nanoclusters devido à adsorção molecular; e (iv) aplicar correções de van der Waals. Para isso, empregaremos cálculos de primeiros princípios para um conjunto de configurações atômicas de baixa energia de nanoclusters de Níquel de 2 a 15 átomos, para as quais iremos determinar os sítios mais estáveis para as adsorções. Esperamos, assim, melhorar o entendimento dos sistemas de Níquel em nanoescala e da adsorção de moléculas diatômicas.

2 Metodologia

2.1 Introdução

Dada a impossibilidade em descrever o comportamento de átomos e elétrons através da mecânica clássica, grandes pesquisadores físicos e químicos como Max Planck, Albert Einstein, Louis de Broglie, Max Born, Werner Heisenberg, Erwin Schrödinger, Niels Bohr, Paul Dirac, Wolfgang Pauli, Richard Feynman, entre outros, deram início ao desenvolvimento da mecânica quântica durante a primeira metade do século XX, a fim de obter o entendimento a nível atômico da matéria.

Com a equação de Schrödinger (1925) é possível descrever o estado de um dado sistema dinâmico e todas as demais propriedades físicas e químicas partindo apenas de sua função de onda. Isso se aplica perfeitamente para um átomo de hidrogênio que possui apenas um núcleo e um elétron. Entretanto, para sistemas com mais de um elétron torna-se impossível encontrar uma solução analítica para essa equação devido a interação elétron-elétron através da força Coulombiana, limitando sua aplicabilidade apesar de sua relevante importância.

Assim, vários métodos foram desenvolvidos para resolver esse problema, o qual só é possível de se resolver utilizando aproximações para tornar o problema mais simples. Os mais utilizados são (i) os métodos baseados na função de onda, onde é preciso obter a função de onda resolvendo a equação de Schrödinger e através dela pode-se calcular o valor esperado de qualquer variável de interesse, e (ii) os métodos baseados na densidade eletrônica como, por exemplo, o estabelecido por Hohenberg e Kohn em 1964, sugerindo que através da densidade eletrônica poderia se determinar todas as informações da estrutura eletrônica associadas ao estado fundamental de um sistema.

2.2 Problema de Muitos Corpos

Para resolver um sistema quântico precisamos primeiramente obter a função de onda, pois nela está contida toda a informação sobre o sistema. Para isso precisamos resolver a equação de Schrödinger que utiliza-se do operador Hamiltoniano para definir a energia total do sistema e, assim, descrever toda a dinâmica das interações. Estamos utilizando aqui unidades atômicas para simplificar a notação. Sendo assim, a unidade de comprimento adotada será o bohr ($1 \text{ bohr} = 0,529 \text{ \AA}$), a unidade de energia será o Hartree ($1 \text{ Hartree} = 2 \text{ Rydberg}$). Além disso, o módulo da carga do elétron (e), a massa do elétron (m) e a constante de Planck (\hbar) são iguais a unidade, ou seja, $e = m = \hbar = 1$.

Desprezando campos externos, evolução temporal e efeitos relativísticos, a equação de

Schrödinger para N elétrons e M núcleos é dada por:

$$\hat{H}\Psi(r_i, R_j) = E\Psi(r_i, R_j), \quad (2.1)$$

onde Ψ é a função de onda, r_i é a posição dos elétrons, R_j é a posição dos núcleos, E a energia total do sistema e o Hamiltoniano \hat{H} é dado por:

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

\hat{T}_N é o operador de energia cinética dos núcleos,

$$\hat{T}_N = -\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla^2, \quad (2.3)$$

com M_A sendo a massa do núcleo A, e o laplaciano possuindo as coordenadas dos núcleos. \hat{T}_e é o operador de energia cinética dos elétrons,

$$\hat{T}_e = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, \quad (2.4)$$

com o laplaciano possuindo as coordenadas dos elétrons. 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. \hat{V}_{e-e} é o operador energia potencial referente a interação elétron-elétron:

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

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

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

A equação 2.1 apresenta um hamiltoniano que descreve um problema de muitos corpos interagindo uns com os outros simultaneamente, o que torna praticamente impossível encontrar a solução da equação de Schrödinger para esse hamiltoniano sendo necessário, para resolvê-la, utilizar-se de algumas aproximações. A mais famosa é a aproximação de Born-Oppenheimer.

2.3 Aproximação de Born-Oppenheimer

Fazendo uso da aproximação de Born-Oppenheimer [32] [33] podemos desacoplar o movimento dos elétrons do movimento dos núcleos. Essa aproximação parte do princípio de que a massa do núcleo de qualquer átomo é muito maior que a massa do elétron, e assim admite-se que em um referencial de centro de massa as velocidades dos núcleos são muito menores que as velocidades dos elétrons.

Do ponto de vista matemático, com a aproximação de Born-Oppenheimer podemos representar a função de onda de muitos corpos como um produto de duas funções de onda, uma que dependa somente das coordenadas dos elétrons e outra que dependa somente das coordenadas dos núcleos:

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

Feito isso, as coordenadas nucleares se tornam parâmetros para a função de onda eletrônica.

Podemos então considerar esses movimentos como se fossem independentes e analisar o movimento dos elétrons como se os núcleos estivessem em repouso. Assim, para encontrar a solução da equação de Schrödinger vamos considerar um campo externo gerado por núcleos em repouso e analisar somente as componentes eletrônicas. Dessa forma, o problema se resume em N elétrons em movimento interagindo entre si.

Na aproximação de Born-Oppenheimer podemos considerar os núcleos como partículas clássicas pontuais e fixas no espaço o que implica em energia cinética nula ($\hat{T}_N = 0$) e apenas os elétrons terão tratamento quântico fazendo com que o termo de interação núcleo-núcleo se torne uma constante ($\hat{V}_{N-N} = const.$). Dessa forma, o Hamiltoniano dado pela expressão 2.2 pode ser escrito como:

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

onde os termos \hat{T}_e e \hat{V}_{e-e} são termos universais apresentando a mesma forma independentemente do sistema estudado e, como o potencial externo é fixo, definimos \hat{V}_{e-N} como \hat{V}_{ext} :

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

É na energia potencial que a informação que especifica o sistema está contida. 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. Sendo assim, para um sistema de N elétrons, definimos a densidade eletrônica como sendo:

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

e o operador densidade é definido por:

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

Logo,

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

Assim, este problema que a princípio possuía $3N$ variáveis, onde cada elétron possui três variáveis espaciais (x , y e z), é então substituído por um problema que depende apenas da densidade, que por sua vez depende apenas da posição.

2.4 Teoria do Funcional da Densidade

A partir da aproximação de Born-Oppenheimer podemos simplificar o estudo atômico. Entretanto, para sistemas com mais de um elétron, é impossível encontrar uma solução exata devido ao termo de interação elétron-elétron. É preciso então adotar aproximações para solucionar o problema de muitos elétrons acoplados.

Dentre os métodos mais utilizados para resolver o problema de muitos corpos, partindo da aproximação de Born-Oppenheimer, destacam-se o método de Hartree-Fock (H-F) [34,35] e a Teoria do Funcional da Densidade [36] [37]. O método de H-F teve início na década de 20, sendo um dos pioneiros no desenvolvimento de formas para resolução do problema de estrutura eletrônica. Esse método se baseia em escrever a função de onda como um produto antissimétrico de orbitais de um elétron considerando-os partículas não interagentes, ou seja, é uma aproximação de campo médio, onde o problema inicialmente de N elétrons torna-se N problemas de apenas um elétron.

A consequência disso é que a antissimetria da função de onda gera a separação espacial entre elétrons de mesmo *spin*, o que reduz a energia de Coulomb do sistema eletrônico e implica em uma abordagem exata da interação de troca em cálculos de energia total. Entretanto, a informação sobre correlação eletrônica acaba sendo totalmente ignorada.

A DFT teve seu desenvolvimento a partir do método de Thomas-Fermi [38,39] na década

de 20. Este método consistia em resolver o problema de muitos corpos utilizando apenas a densidade eletrônica como variável base. Através da DFT é possível mapear o comportamento de um gás de elétrons interagentes sujeitos a um potencial efetivo e a partir da densidade desse sistema, considerando o modelo de gás de elétrons livres em sistemas não homogêneos, construir funcionais da energia cinética e energia total em função dessa densidade. Além disso, a DFT utiliza como variável chave a densidade eletrônica do sistema, uma função real da posição contendo três variáveis espaciais ao invés da função de onda multieletrônica que precisa de $3N$ variáveis para descrevê-la onde N é o número de elétrons do sistema.

A DFT faz uso da energia total do sistema como um funcional da densidade, que é descrito pela soma das energias cinética de elétrons não interagentes, energia associada ao potencial externo e da energia de interação elétron-elétron (termo de Hartree):

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + U_{ee}[\rho]. \quad (2.14)$$

2.4.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A DFT foi implantada de fato no ano de 1964, a partir da formulação dos teoremas de Hohenberg e Kohn [36]:

1º Teorema: O potencial efetivo $V_{eff}(\vec{r})$, que age sobre um dado sistema de partículas interagentes, é determinado pela densidade de partículas no estado fundamental $\rho(\vec{r})$. Dessa forma, a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental.

Assim, podemos determinar o potencial correspondente univocamente a partir da densidade eletrônica. Isto é importantíssimo pois esse teorema nos garante que a densidade eletrônica é suficiente para caracterizar todo o sistema, uma vez que o potencial universal depende apenas do número de elétrons.

Para provar esse teorema vamos supor que exista um potencial $v_1(\vec{r})$ correspondente ao hamiltoniano \hat{H}_1 com funções de onda do estado fundamental ψ_1 e energia E_1 . Temos então que:

$$\langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle = E_1. \quad (2.15)$$

Agora, se existir um segundo potencial $v_2(\vec{r})$ de modo que $v_2(\vec{r}) \neq v_1(\vec{r})$ e $\psi_1 \neq \psi_2$ de forma que:

$$\langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle = E_2. \quad (2.16)$$

Uma vez que ψ_1 não é degenerada, o princípio variacional de Rayleigh-Ritz pode ser aplicado:

$$E_1 = \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle < \langle \psi_2 | \hat{H}_1 | \psi_2 \rangle = \langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle, \quad (2.17)$$

onde:

$$\langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | \hat{H}_1 - \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle = E_2 + \int \rho(\vec{r}) [v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.18)$$

De maneira análoga temos:

$$E_2 = \langle \psi_2 | \hat{H}_2 | \psi_2 \rangle < \langle \psi_1 | \hat{H}_2 | \psi_1 \rangle = \langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | \hat{H}_2 - \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle, \quad (2.19)$$

onde:

$$\langle \psi_1 | \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle + \langle \psi_1 | \hat{H}_2 - \hat{H}_1 | \psi_1 \rangle = E_1 - \int \rho(\vec{r}) [v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.20)$$

Logo, a partir das equações acima temos:

$$E_1 < E_2 + \int \rho(\vec{r}) [v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.21)$$

$$E_2 < E_1 - \int \rho(\vec{r}) [v_1(\vec{r}) - v_2(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.22)$$

Somando as equações 2.21 e 2.22, temos:

$$(E_1 + E_2) < (E_1 + E_2). \quad (2.23)$$

Dessa forma, não é correto afirmar que dois potenciais externos distintos $v_1(\vec{r})$ e $v_2(\vec{r})$ correspondem à mesma densidade $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental, ou seja, $v_1(\vec{r})$ é funcional único da densidade $\rho(\vec{r})$.

2º Teorema: A energia do estado fundamental é obtida a partir da densidade exata do estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$ e equivale ao mínimo do funcional da energia. O funcional da energia total do estado fundamental é dado por:

$$E_{ext}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.24)$$

onde $F_{HK}[\rho]$ é um termo universal para o funcional de densidade de Hohenberg-Kohn. Qualquer densidade diferente $\rho(\vec{r}) \neq \rho_0(\vec{r})$ levará a energia proveniente do potencial externo $E_{ext}[\rho]$ maior do que a energia do estado fundamental,

$$E_{V_{ext}}[\rho_0] < E_{V_{ext}}[\rho']. \quad (2.25)$$

A partir desse teorema podemos usar o princípio variacional para encontrar a densidade do estado fundamental. Assim, quando encontramos a densidade para a qual a energia é mínima, encontramos também a densidade do estado fundamental.

2.4.2 Equações de Kohn-Sham

Como foi visto, os teoremas de HK [36] nos mostram que podemos escrever a energia eletrônica como um funcional da densidade, entretanto não nos mostra como construir este funcional já que não sabemos a forma do funcional de HK. Sendo assim, em 1965, os pesquisadores Walter Kohn e Lu Jeu Sham desenvolveram uma nova abordagem para esse problema, que deu início ao método de Kohn-Sham (KS) [37].

Através do método de KS podemos escrever implicitamente a energia cinética do sistema em termos da densidade eletrônica, já que esta relaciona-se com os orbitais de KS, ϕ^{KS} , obtida resolvendo a equação de Schrödinger para um elétron. Os orbitais de KS devem ser ortonormais de modo que os vetores sejam mutuamente ortogonais e possuam norma unitária:

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle = \langle \psi_j | \psi_j \rangle = 1 \quad \text{e} \quad \langle \psi_i | \psi_j \rangle = \langle \psi_j | \psi_i \rangle = 0,$$

ou seja, $\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}$, onde $\delta_{ij} = 1$, quando $i=j$ e $\delta_{ij} = 0$, quando $i \neq j$.

A equação de KS consiste em uma abordagem diferenciada que não necessariamente leva em conta a densidade eletrônica mas os orbitais de partícula única. Dessa forma, podemos dizer que esta equação é uma adaptação da equação de Schrödinger para um sistema hipotético feito de partículas não interagentes, de tal forma que a densidade eletrônica gerada por essa equação seja exatamente igual a densidade eletrônica do sistema formado por partículas interagentes. Este método particiona a energia total segundo a equação:

$$E[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (2.26)$$

onde $V_H[\rho(\vec{r})]$ é denominado potencial de Hartree e está relacionado a interação Coulombiana entre os elétrons, dada em função da densidade eletrônica:

$$V_H[\rho(\vec{r})] = \int \frac{\rho(\vec{r}_0)}{|\vec{r}_0 - \vec{r}|} d\vec{r}_0, \quad (2.27)$$

a energia desse potencial é o termo de Coulomb, em termos da função densidade:

$$E_C[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r}_0)}{|\vec{r}_0 - \vec{r}|} d\vec{r} d\vec{r}_0. \quad (2.28)$$

Este termo considera a auto-interação explicitamente, assumindo assim que existe a interação do elétron com ele mesmo, porém, diferente do método de Hartree-Fock, este não cancela completamente com o termo de troca exato. $V_{ext}[\rho(\vec{r})]$ é o potencial externo resultante da interação dos núcleos sobre os elétrons.

O funcional $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é o termo de troca-correlação que inclui as contribuições de energia que não foram consideradas nos termos anteriores bem como a correção para auto-interação, já que o potencial clássico Coulombiano é descrito a partir de um funcional da densidade.

O termo $T_s[\rho(\vec{r})]$ equivale a energia cinética dos elétrons em um sistema não interagente, entretanto com a mesma densidade do sistema real. Esta energia não é exatamente um funcional da densidade eletrônica mas é dada em termos dos orbitais de Kohn-Sham (ϕ_i^{KS}) de um sistema fictício não interagente, porém com densidade $\rho(\vec{r})$ que corresponde a densidade total:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\phi_i^{KS}(\vec{r})|^2, \quad (2.29)$$

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

$$T_s[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS} | \nabla_i^2 | \phi_i^{KS} \rangle. \quad (2.30)$$

Temos então que $T_s[\rho(\vec{r})]$ é um funcional implícito da densidade com dependência sobre todos os orbitais ocupados, pois os orbitais $\phi_i^{KS}(\vec{r})$ são funcionais da densidade $\rho(\vec{r})$.

Obtemos os orbitais de KS minimizando a energia total do sistema em relação à densidade eletrônica. Por possuírem relação de ortonormalidade,

$$\int \langle \phi_i^{KS} | \phi_j^{KS} \rangle = \delta_{ij}, \quad (2.31)$$

os orbitais de KS obedecem a conservação do número de partículas:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (2.32)$$

Dessa forma, como os orbitais obedecem a condição de ortonormalidade, podemos obter a densidade eletrônica minimizando o funcional total do sistema com relação à densidade eletrônica considerando o primeiro Teorema de Hohenberg-Kohn.

O método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange é aplicado aqui para a mini-

mização. Assim, multiplicando a equação 2.32 por uma constante indeterminada μ , temos a conservação do número de partículas, em seguida deve ser adicionado ao produto resultante do funcional que pretende-se minimizar. Feito isso, o mínimo é alcançado fazendo seu diferencial igual a zero:

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\}_\rho = 0, \quad (2.33)$$

que é equivalente a:

$$\int \delta\rho(\vec{r}) \left\{ \xi(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho(\vec{r})} + V_{xc}(\rho(\vec{r})) - \mu \right\} d\vec{r} = 0, \quad (2.34)$$

onde:

$$\xi(\vec{r}) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.35)$$

e

$$V_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho}, \quad (2.36)$$

$V_{xc}(\rho)$ representa o potencial de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com densidade ρ e μ passa a ser diretamente associado ao vínculo:

$$\int \delta\rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0. \quad (2.37)$$

A equação 2.34 nos diz que a mesma densidade que minimiza o funcional de energia de Hohenberg-Kohn, pode ser alcançada com os zeros do operador que está no integrando. Dessa forma, os termos que possuem natureza de potencial e que são escritos em termos da densidade eletrônica darão origem a um termo de potencial efetivo:

$$V_{eff}^{KS} = \xi(\vec{r}) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) = v_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho}, \quad (2.38)$$

onde:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} = \frac{d\rho\epsilon_{xc}(\rho)}{d\rho}. \quad (2.39)$$

Obter o potencial V_{eff}^{KS} , reforça o argumento que diz que a partir da equação 2.29, podemos obter a densidade exata do estado fundamental de um sistema com N elétrons desde que ϕ_i^{KS} faça parte do conjunto das N soluções de mais baixa energia de partícula única:

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}^{KS} \right] \phi_i^{KS}(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(\vec{r}). \quad (2.40)$$

Assim, temos que as equações de Kohn-Sham são dadas pelas expressões 2.29, 2.38 e 2.40, onde ϕ_i^{KS} são os orbitais de Kohn-Sham e ϵ_i os autovalores de Kohn-Sham. Entretanto, as soluções das equações de Kohn-Sham só são obtidas de maneira auto-consistente, de forma que (i) primeiramente é proposta uma densidade inicial; (ii) em seguida, é formulado um potencial efetivo; (iii) resolve-se a equação 2.40 para determinar os orbitais de Kohn-Sham; (iv) obtêm-se uma nova densidade eletrônica a partir da equação 2.29; (v) comparamos essa nova densidade com a densidade inicialmente proposta através de um critério de convergência pré-estabelecido; (vi) por fim, se esse critério for satisfeito, a densidade obtida é a densidade do estado fundamental, caso contrário, o ciclo deve reiniciar usando uma densidade inicial composta por uma combinação da densidade calculada com a densidade inicial.

Através da densidade eletrônica obtida de forma autoconsistente podemos encontrar a energia eletrônica do estado fundamental com a equação 2.26

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}_0)}{|\vec{r} - \vec{r}_0|}d\vec{r}d\vec{r}_0 + E_{xc}[\rho], \quad (2.41)$$

onde o $V_{ext}(\vec{r})$ é obtido da expressão 2.38

$$V_{ext}(\vec{r}) = V_{eff}^{KS}(\vec{r}) - \int \frac{\rho(\vec{r}_0)}{|\vec{r} - \vec{r}_0|}d\vec{r}_0 - \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.42)$$

Reescrevendo,

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{eff}^{KS}d\vec{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}_0)}{|\vec{r} - \vec{r}_0|}d\vec{r}d\vec{r}_0 - \int \rho(\vec{r})V_{xc}(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho]. \quad (2.43)$$

Dessa forma, tomando o produto de cada termo da equação 2.41 por $\phi_i^{*KS}(\vec{r})$, integrando em \vec{r} e somando o resultado sobre i , podemos reescrever a equação acima da seguinte forma:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}_0)}{|\vec{r} - \vec{r}_0|}d\vec{r}d\vec{r}_0 - \int \rho(\vec{r})V_{xc}(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho], \quad (2.44)$$

com a soma de todos os estados ocupados apenas no primeiro termo da expressão.

A grande vantagem de se utilizar esse método é que ele nos permite substituir um problema de muitos corpos, determinando a densidade eletrônica de um sistema de N elétrons, por um problema de partícula única. Além disso, as equações de Kohn-Sham levam em consideração as contribuições de troca e correlação.

De uma forma resumida, a DFT nos permite calcular a energia eletrônica total de um sistema de forma exata somente se o funcional de troca-correlação for conhecido. Entretanto, esse funcional não apresenta uma forma universal exata e por este motivo são utilizadas diversas aproximações para corrigir essa falha.

2.4.3 Funcionais de Troca e Correlação

O funcional de troca e correlação é consequência da combinação dos efeitos mecânico-quânticos de troca eletrônica e de correlação eletrônica e pode ser escrito na forma de um funcional como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_{xc}([\rho(\vec{r})], \vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.45)$$

onde $\epsilon_{xc}([\rho(\vec{r})], \vec{r})$ é a energia de troca e correlação exata por partícula. Esse funcional pode ser dividido em dois funcionais independentes, um de troca e outro de correlação.

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})]. \quad (2.46)$$

O primeiro deve-se a necessidade de antissimetria da função de onda quando há interação entre dois elétrons, já que os mesmos são partículas fermiônicas. Já o segundo representa a contribuição de energia devido ao acoplamento do movimento de um elétron em relação aos demais elétrons do sistema.

Através do método de H-F podemos definir a forma exata do termo de troca, entretanto o termo de correlação é incógnito. Sendo assim, aproximações são necessárias para determiná-lo. Dentre os diversos métodos aproximativos existem dois que se destacam: LDA e GGA.

O primeiro método chamado de aproximação de densidade local (*Local Density Approximation* - LDA) [40], foi proposto inicialmente por Kohn e Sham em 1965, onde a densidade real em um volume infinitesimal é substituída pela densidade de um gás de elétrons homogêneo. Em consequência disso, o método LDA é bastante eficaz para sistemas cuja densidade eletrônica é aproximadamente uniforme e além disso descreve bem alguns parâmetros estruturais como, por exemplo, parâmetros de rede.

O segundo método chamado de aproximação de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation*-GGA) [41] está voltado para os casos onde a densidade eletrônica não é uniforme. Essa aproximação é também conhecida como semi-local pois considera não só a densidade eletrônica local como também o gradiente dessa densidade corrigindo parcialmente assim os efeitos de não-localidade.

O funcional de troca e correlação GGA é dado por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r}. \quad (2.47)$$

Assim, temos que o potencial de troca e correlação de gradiente generalizado é dado por:

$$V_{xc}^{GGA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]}{\delta\rho(\vec{r})} = \frac{\partial f}{\partial\rho(\vec{r})} - \nabla \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial\nabla\rho(\vec{r})} \right), \quad (2.48)$$

onde a função $f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$ não possui uma forma universal e por isso, diferentes funções têm sido propostas. Para este trabalho utilizamos a proposta de John P. Perdew, Kieron Burke e Matthias Ernzerhof de 1996, denominada de funcional PBE [41] devido ao nome de seus autores.

Esse funcional se baseia no funcional PW91 [40] proposto por Perdew e Wang em 1992, fazendo uma simplificação, onde em vez de considerar tantas condições exatas quanto for possível, considera apenas as que forem energeticamente satisfatórias.

O funcional de troca PBE é dado pela expressão

$$E_x^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \epsilon_x(\rho(\vec{r})) F_x^{PBE}(s) d\vec{r}, \quad (2.49)$$

onde

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}, \quad (2.50)$$

com

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_F\rho(\vec{r})} \quad e \quad \mu = \frac{\beta\pi^2}{3}, \quad (2.51)$$

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

$$k_F(\vec{r}) = [3\pi^2\rho(\vec{r})]^{1/3}. \quad (2.52)$$

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

$$E_c^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) [\epsilon_c(\rho(\vec{r})) + H_c^{PBE}(r_s, t)] d\vec{r}, \quad (2.53)$$

onde:

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right], \quad (2.54)$$

com:

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma \left(\gamma e^{\frac{-\epsilon_c}{\gamma}} - 1 \right)}, t(\vec{r}) = \frac{|\nabla \rho(\vec{r})|}{2k_s \rho(\vec{r})} \text{ e } k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}}, \quad (2.55)$$

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

2.4.4 PAW - *Projected Augmented Wave*

Para expandir os orbitais de KS, a física do estado sólido utiliza de funções base, como as ondas-planas, devido a suas simplificações provenientes do teorema de Bloch, tornando possível sua descrição periódica. Cada orbital de KS é descrito por uma função de onda que pode ser escrita em termos de funções de Bloch:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} v_i(\vec{r}), \quad (2.56)$$

onde \vec{k} é o vetor de onda do espaço recíproco na primeira zona de Brillouin (ZB) e $v_i(\vec{r})$ representa as funções periódicas de Bloch, que devem ter mesma periodicidade da rede cristalina e ser expandidas em uma série de Fourier em um conjunto de ondas-planas:

$$v_i(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_i(\vec{G}) e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (2.57)$$

onde C_i determina os coeficientes da série, Ω representa o volume da célula unitária e \vec{G} são vetores no espaço recíproco. A razão de usar ondas-planas se dá pelo fato de que elas são bases completas e independentes das posições atômicas, o que não acontece com funções base localizadas. Porém, ao utilizar ondas-planas precisa-se de um número de funções base para descrever elétrons na região interna dos átomos muito maior do que seria utilizado para bases localizadas, pois, essas funções que descrevem estes elétrons oscilam muito rapidamente e são muito localizadas, o que requer altos valores de energia de corte e pequenos comprimentos de onda para serem descritas.

Assim sendo, para esse trabalho foi adotado o método PAW desenvolvido por Peter Blöchl [42], este método mapeia a função de onda exata, $|\psi_i\rangle$, utilizando uma função de onda auxiliar suave, $|\tilde{\psi}_i\rangle$, de modo que esta seja suave na região de aumento e convirja rapidamente quando expandida em ondas-planas na região intersticial. Esta função auxiliar deve ter relação com a função exata por meio de uma transformação linear:

$$|\psi_i\rangle = \hat{\tau} |\tilde{\psi}_i\rangle, \quad (2.58)$$

onde $\hat{\tau}$ é o operador de transformação linear. Já que as funções de onda exatas são suaves a uma certa distância do núcleo, este operador de transformação linear pode ser escrito por um operador unitário para descrever além do raio de aumento e um somatório que descreve as contribuições atômicas centradas no átomo:

$$\hat{\tau} = 1 + \sum_s \hat{\tau}_s, \quad (2.59)$$

onde o índice s representa um determinado átomo e $\hat{\tau}_s = \hat{\tau}(\vec{r} - \vec{R}) = 0$ para $|\vec{r} - \vec{R}| > r_C$, para que não haja sobreposição entre as esferas de aumento.

Nas proximidades do núcleo, as funções de onda de valência podem ser expressas como uma superposição de ondas parciais com coeficientes desconhecidos, uma vez que $|\phi_i\rangle$ será um conjunto base:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i C_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.60)$$

Em que o índice i , se refere a um sítio de índice R , aos índices de momento angular (l, m) e a um índice que diferencia as ondas parciais com mesmo número quântico e momento angular no mesmo sítio. A equação acima é válida para $|\vec{r} - \vec{R}| < r_C$.

No interior da esfera de aumento tanto a função de onda exata quanto a pseudofunção podem ser expandidas em ondas parciais:

$$|\psi_i\rangle = \sum_i C_i |\phi_i\rangle \quad e \quad |\tilde{\psi}_i\rangle = \sum_i C_i |\tilde{\phi}_i\rangle, \quad (2.61)$$

onde C_i são os coeficientes de expansão. Ao aplicar o operador de transformação linear sobre a onda parcial temos:

$$|\phi_i\rangle = (1 + \sum_s \hat{\tau}_s) |\tilde{\phi}_i\rangle \implies \hat{\tau}_s |\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle. \quad (2.62)$$

O termo $(1 + \sum_s \hat{\tau}_s)$ modifica localmente a função de onda, dessa forma, $|\phi_i\rangle$ são ondas parciais, enquanto que $|\tilde{\phi}_i\rangle$ são ondas contraparciais auxiliares que se tornam par-idênticas além de um certo raio r_C :

$$\phi_i(\vec{r}) = \tilde{\phi}_i(\vec{r}), \quad \text{para } |\vec{r} - \vec{R}| > r_C. \quad (2.63)$$

Assim, a função de onda exata pode ser escrita como uma combinação entre a pseudo-

função e as ondas parciais:

$$|\psi_i\rangle = |\tilde{\psi}_i\rangle - \sum_i C_i |\tilde{\phi}_i\rangle + \sum_i C_i |\phi_i\rangle. \quad (2.64)$$

Por se tratar de uma transformação linear, os coeficientes C_i devem ser produtos escalares:

$$C_i = \langle \tilde{P}_i | \tilde{\psi}_i \rangle, \quad (2.65)$$

onde $\langle \tilde{P}_i |$ representa uma função projetada para cada pseudo-onda dentro da esfera de aumento.

Dessa forma, para que não haja a sobreposição entre duas esferas de aumento, a expansão de um centro da pseudofunção $|\tilde{\psi}_i\rangle = \sum_i \langle \tilde{P} | \tilde{\psi}_i \rangle |\tilde{\phi}_i\rangle$, deve ser igual a $|\tilde{\phi}_i\rangle$ dentro da esfera de aumento, que satisfaz as relações de completeza e de ortonormalidade, isso significa que pseudofunções e ondas parciais são mutuamente ortonormais dentro da esfera de aumento. Essas considerações permitem que possamos escrever a forma completa do operador de transformação linear:

$$\hat{\tau} = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{P}_i|. \quad (2.66)$$

Assim, a função de onda exata pode ser escrita como:

$$|\psi_i\rangle = |\tilde{\psi}_i\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{P}_i | \tilde{\psi}_i \rangle, \quad (2.67)$$

e introduzindo o conceito de expansão de um centro, a qual pode ser simplificada:

$$|\psi_i\rangle = |\tilde{\psi}_i\rangle + \sum_i |\psi_i\rangle - \sum_i |\tilde{\psi}_i\rangle. \quad (2.68)$$

Para os elétrons de caroço utiliza-se a aproximação de caroço congelado para que a densidade e a energia desses elétrons sejam idênticas aos dos correspondentes átomos isolados. As funções de onda dos elétrons do caroço são ortonormais devido a transformação τ . Assim, o conjunto de ondas parciais terá apenas estados de valência ortogonais às funções de onda do caroço. As funções de onda que representam os orbitais de KS de uma partícula para elétrons de caroço possuem a mesma forma estrutural que a função dos elétrons de valência.

Com a expressão 2.64 e através do valor esperado de um operador \hat{A} , podemos obter quantidades físicas, uma vez que o operador \hat{A} é obtido da função de onda verdadeira que

foi reconstruída:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \hat{\tau}^t \hat{A} \hat{\tau} | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle, \quad (2.69)$$

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.

Reescrevendo o valor esperado com suas contribuições individuais, temos:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \hat{A} | \tilde{\psi}_n \rangle + \langle \psi_n^1 | \hat{A} | \psi_n^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_n^1 | \hat{A} | \tilde{\psi}_n^1 \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle. \quad (2.70)$$

Assim, a densidade eletrônica pode ser escrita como:

$$\rho(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) + \sum_R \rho_R^1(\vec{r}) - \tilde{\rho}_R^1(\vec{r}). \quad (2.71)$$

A energia total, também é dividida em três partes:

$$E([\tilde{\psi}_n], R_i) = \tilde{E} + \sum_R (E_R^1 + \tilde{E}_R^1). \quad (2.72)$$

As funções suaves estão relacionadas às ondas planas \tilde{E} , avaliada sobre um *grid* igualmente espaçado no espaço real e recíproco, de maneira similar aos pseudopotenciais:

$$\begin{aligned} \tilde{E} = \sum_n \langle \tilde{\psi}_n | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\psi}_n \rangle + \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r_0 \frac{[\tilde{\rho}(\vec{r}) + \tilde{Z}(\vec{r})][\tilde{\rho}(\vec{r}_0) + \tilde{Z}(\vec{r}_0)]}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} \\ + \int d^3r \tilde{\rho}(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r}, [\tilde{\rho}]) + \int d^3r v(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.73)$$

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.

$$E_R^1 = \sum_{ij \in R} D_{ij} \langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_c, R} \langle \psi_n^c | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_n^c \rangle + \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 \vec{r}_0 \frac{[\rho^1(\vec{r}) + Z(\vec{r})][\rho^1(\vec{r}_0) + Z(\vec{r}_0)]}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} + \int d^3 r \rho^1(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r}, [\rho^1]), \quad (2.74)$$

$$\tilde{E}_R^1 = \sum_{ij \in R} D_{ij} \langle \psi_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\psi}_i \rangle + \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 \vec{r}_0 \frac{[\tilde{\rho}^1(\vec{r}) + \tilde{Z}(\vec{r})][\tilde{\rho}^1(\vec{r}_0) + \tilde{Z}(\vec{r}_0)]}{|\vec{r} - \vec{r}_0|} + \int d^3 r \tilde{\rho}^1(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r}, [\tilde{\rho}^1]) + \int d^3 r \bar{v}(\vec{r}) \tilde{\rho}^1(\vec{r}), \quad (2.75)$$

onde definimos a densidade de carga nuclear, somando as funções de onda sobre os sítios nucleares, $Z(\vec{r}) = -\sum_R Z_R \delta(\vec{r} - \vec{R})$, onde Z_R é o número atômico. Nas duas equações anteriores é introduzido um potencial $v(\vec{r})$ e $\bar{v} = (\vec{r})$, já que o potencial auto-consistente resultante das ondas planas não é suave. Dessa forma, auxilia-se na convergência das ondas planas, sem alterar os resultados.

Uma vez conhecido o potencial, podemos obter as forças, pois elas 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 as expansões em ondas parciais.

2.4.5 Pacote Computacional VASP

Utiliza-se um código computacional para resolver as equações de KS. Existem diversos códigos computacionais baseados nos mais diversos métodos. Cada código, com seu respectivo método apresenta um bom desempenho para certo conjunto de aplicações. Neste trabalho, utilizamos o pacote de simulação computacional VASP (*Vienna Ab-Initio Simulation Package*) [43].

O VASP é um dos códigos mais utilizados atualmente. Ele consiste em um pacote computacional para modelagem de materiais em escala atômica, com cálculos de estrutura eletrônica e dinâmica molecular. O VASP permite cálculos de otimização estrutural, dinâmica molecular, estrutura de bandas, densidade dos estados (DOS), proprieda-

des óticas, magnéticas, momento de dipolo, entre outras. No VASP usam-se condições periódicas de contorno. Assim, para clusters, que não são sistemas 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.

2.4.6 Correções de van der Waals

Sabemos que atualmente a DFT tem se mostrado bastante eficiente na descrição de diversos tipos de estruturas onde diversas propriedades dessas estruturas são bem descritas utilizando tal método com aproximações local (LDA) e semi-local (GGA) para o funcional de troca e correlação. Todavia, a DFT falha em descrever sistemas com interações fracas. Sendo assim, parece conveniente aplicar uma correção dentro deste método que leve em conta a descrição das interações de van der Waals tendo em vista a necessidade da descrição dessas forças de longo alcance para que seja possível o estudo de certos sistemas especialmente os que envolvem a adsorção de moléculas em nanoestruturas.

As interações de van der Waals manifestam-se das flutuações de densidade de carga e, geralmente, são mais fracas quando comparadas com ligações iônicas e covalentes e, portanto, fundamentais em propriedades relacionadas à estabilidade e na formação molecular de sistemas com ligações fracas como sistemas biomoleculares, adsorção em superfícies e nanoestruturas, entre outros [44–50].

Pensando nisso, estamos realizando cálculos para os nanoclusters de Níquel puro e com moléculas adsorvidas, empregando correções de van der Waals. No código computacional que estamos utilizando (VASP), temos duas principais aproximações que são a TS (Tkatchenko-Scheffler) e a D3, proposta por Grimme et al. [51]. Em nosso trabalho, estamos empregando a aproximação D3, uma vez que realizamos testes de convergência e para NCs esta aproximação é a que melhor se enquadra.

3 Adsorção de Moléculas diatômicas sobre Nanoclusters de Níquel

3.1 Introdução

Nos últimos anos é crescente o número de estudos teóricos e experimentais que apontam os nanoclusters de metais de transição como excelentes candidatos a catalisadores eficientes, principalmente, devido a alta reatividade observada em comparação aos sistemas macroscópicos [12]. Por consequência disso, uma tarefa muito importante é entender quais as dificuldades de se obter esses sistemas e estudar suas propriedades e tendências.

Conhecer e entender a estrutura atômica dos nanoclusters é essencial para estudar as propriedades magnéticas e eletrônicas, além de ser indispensável para determinar suas propriedades através de cálculos teóricos. É muito difícil reconhecer diretamente a estrutura atômica de clusters de maneira experimental, sejam eles isolados ou sobre suportes, pois desconhecendo a estrutura atômica, as técnicas experimentais auxiliam apenas com informações relacionadas a propriedades dos clusters como, por exemplo, momento magnético [52,53]. Dessa forma, é de grande importância os estudos teóricos via simulação computacional na procura de estruturas de mínima energia que representem as estruturas atômicas do estado fundamental dos clusters, que são as estruturas encontradas na natureza. Entretanto, a complexidade da superfície de energia potencial dos clusters dificulta muito a obtenção da geometria de mínima energia.

Com isso, o propósito do início desse capítulo é realizar um estudo sobre nanoclusters de Níquel variando o tamanho de 2 a 15 átomos. Para isso, foi realizado primeiramente a otimização das estruturas mais estáveis obtidas na literatura Chaves *et al.*, 2017 [31] (que é um trabalho com co-autoria do Grupo Teórico-Computacional de Matéria Condensada-GTCMC da UFPEL). Na referência [31] utilizou-se o pacote FHI-aims [54,55] com funcional de troca e correlação PBE [41] e função de base numérica centrada nos átomos (NAOs) [56,57]. Realizamos um estudo das propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas desses clusters usando o pacote computacional VASP para verificar se a metodologia usada aqui está de acordo com o trabalho reportado no artigo Chaves *et al.*, 2017 [31]. Em nosso trabalho, além de usar o funcional PBE, aplicamos correções do tipo van der Waals, viabilizando melhorar a aproximação adotada, a qual ainda não foi reportada na literatura [31]. O entendimento dessas propriedades proporciona uma melhor compreensão do comportamento e das características dos nanoclusters de Níquel nesse espaço amostral, o estudo desses clusters é importante e fundamental, pois neste trabalho os mesmos são usados como suporte para adsorção de moléculas como CO, NO e SO.

3.2 Estruturas Mais Estáveis

É difícil dizer quais estruturas geométricas esses sistemas nanométricos podem ter preferência em formar, pois nanoclusters metálicos não são, em geral, fragmentos que preservam a geometria da fase cristalina. Devido a isso, o uso de métodos computacionais baseados em cálculos *ab-initio*, sugerem uma maneira para estudar esses sistemas buscando as configurações de mais baixa energia, pois dessa forma podemos aumentar o entendimento a nível atômico e o conhecimento das principais propriedades de nanoclusters de 2 a 15 átomos de Níquel através das estruturas de mais baixa energia, que é a forma como encontramos esses sistemas na natureza. Sendo assim, a partir do trabalho do grupo [31], as estruturas mais estáveis para clusters de Níquel de 2 a 15 átomos com diversas estruturas diferentes são mostradas na figura 3.1.

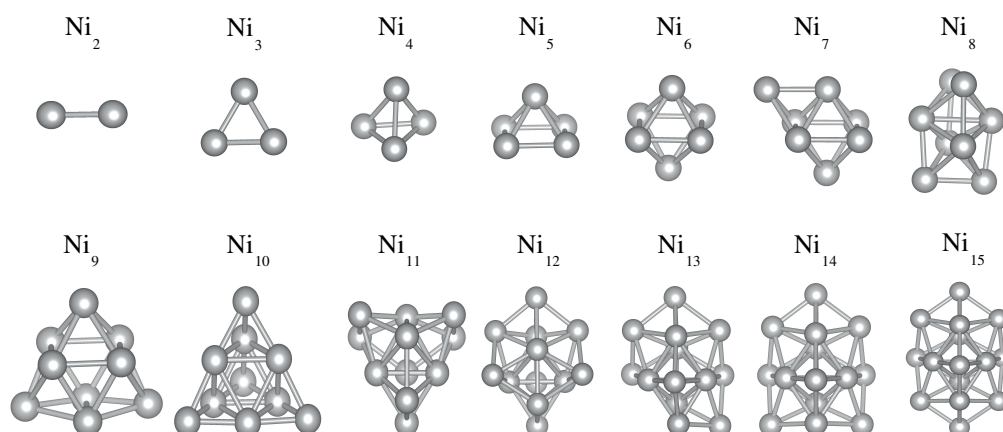


Figura 3.1 - Estruturas mais estáveis para nanoclusters de Níquel de 2 a 15 átomos.

A partir da figura 3.1 podemos observar que nanoclusters de Níquel seguem uma tendência de formar unidades básicas mínimas triangulares e tridimensionais com todos os átomos na superfície da estrutura, ou seja, sem átomos no caroço. Além disso, apresentam um padrão de crescimento baseado em tetraedros e octaedros, formando bipirâmides triangulares e quadradas perfeitas. Dentre as configurações obtidas, podemos citar o modelo linear (Ni_2), trigonal planar (Ni_3), tetraedro (Ni_4), pirâmide quadrada (Ni_5), octaedro (bipirâmide quadrada) (Ni_6 , Ni_7 e Ni_8), pirâmide triangular perfeita (Ni_{10}) entre outras amorfas, como por exemplo o Ni_9 que é formado pela junção de três pirâmides quadradas e os nanoclusters de Ni_{11} ao Ni_{15} que são formados por estruturas baseadas em poli-tetraedros.

3.3 Propriedades dos Clusters

Com relação às propriedades energéticas, calculamos a energia de ligação por átomo, E_b , para todas as estruturas mais estáveis de Níquel, onde E_b é dada por:

$$E_b = \frac{E_{total}^{cluster} - nE_{total}^{átomo livre}}{n}, \quad (3.1)$$

onde $E_{total}^{cluster}$ é a energia total do cluster, $E_{total}^{átomo livre}$ é a energia total do átomo livre de Níquel e n é o número de átomos do cluster. Os resultados para energia de ligação por átomo e todas as propriedades calculadas para os nanoclusters mais estáveis de Níquel estão na tabela 3.1.

A tabela 3.1 mostra os resultados obtidos para propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas dos clusters de Níquel mais estáveis com PBE e com correções de van der Waals (vdW) em comparação com os resultados encontrados na literatura [31] que estão entre parênteses.

Tabela 3.1 - Propriedades dos Nanoclusters de Níquel de 2 a 15 átomos: energia de ligação por átomo (E_b); comprimento médio de ligação (d_{av}); número de coordenação efetivo (ECN); momento magnético total (m_T). Os valores são mostrados para cálculos com PBE, com correções vdW e entre parênteses estão os resultados encontrados na literatura [31].

Ni_n	E_b (eV)		d_{av} (Å)		ECN		m_T (μ_B)	
	PBE	vdW	PBE	vdW	PBE	vdW	PBE	vdW
Ni_2	-1,405(-1,349)	-1,404	2,079(2,108)	2,079	1,00(1,00)	1,00	2(2)	2
Ni_3	-1,811(-1,795)	-1,812	2,202(2,203)	2,202	2,00(2,00)	2,00	2(2)	2
Ni_4	-2,134(-2,120)	-2,135	2,271(2,273)	2,272	2,93(2,93)	2,93	4(4)	4
Ni_5	-2,386(-2,384)	-2,393	2,278(2,279)	2,278	3,20(3,20)	3,20	6(6)	6
Ni_6	-2,610(-2,610)	-2,616	2,314(2,315)	2,315	3,97(3,97)	3,97	8(8)	8
Ni_7	-2,730(-2,731)	-2,745	2,323(2,324)	2,324	4,28(4,28)	4,28	8(8)	8
Ni_8	-2,824(-2,827)	-2,847	2,341(2,342)	2,342	4,54(4,54)	4,54	8(8)	8
Ni_9	-2,920(-2,921)	-2,949	2,338(2,339)	2,339	4,61(4,61)	4,61	8(8)	8
Ni_{10}	-2,994(-3,001)	-3,034	2,321(2,321)	2,320	4,71(4,71)	4,70	8(8)	8
Ni_{11}	-3,032(-3,037)	-3,083	2,351(2,351)	2,351	5,33(5,33)	5,33	8(8)	8
Ni_{12}	-3,072(-3,080)	-3,125	2,361(2,362)	2,361	5,48(5,48)	5,48	10(10)	10
Ni_{13}	-3,121(-3,129)	-3,177	2,366(2,366)	2,364	5,67(5,67)	5,67	10(10)	10
Ni_{14}	-3,163(-3,173)	-3,223	2,373(2,373)	2,371	5,80(5,79)	5,80	12(12)	12
Ni_{15}	-3,206(-3,217)	-3,268	2,375(2,375)	2,371	5,94(5,94)	5,94	12(12)	12

Com isso, observamos que os valores obtidos para energia de ligação dos nanoclusters estudados são menores, em módulo, do que o valor experimental obtido para a energia de coesão (-4,44 eV) [58]. As energias de ligação dos nanoclusters de Níquel são 27,73 a 68,36% menores que o valor experimental da energia de coesão do sistema cristalino [58].

Estes resultados são esperados devido à presença de um número maior de átomos de superfície em relação ao número de átomos do caroço dos nanoclusters (para o nosso caso, os nanoclusters estudados não apresentam átomos na região do caroço).

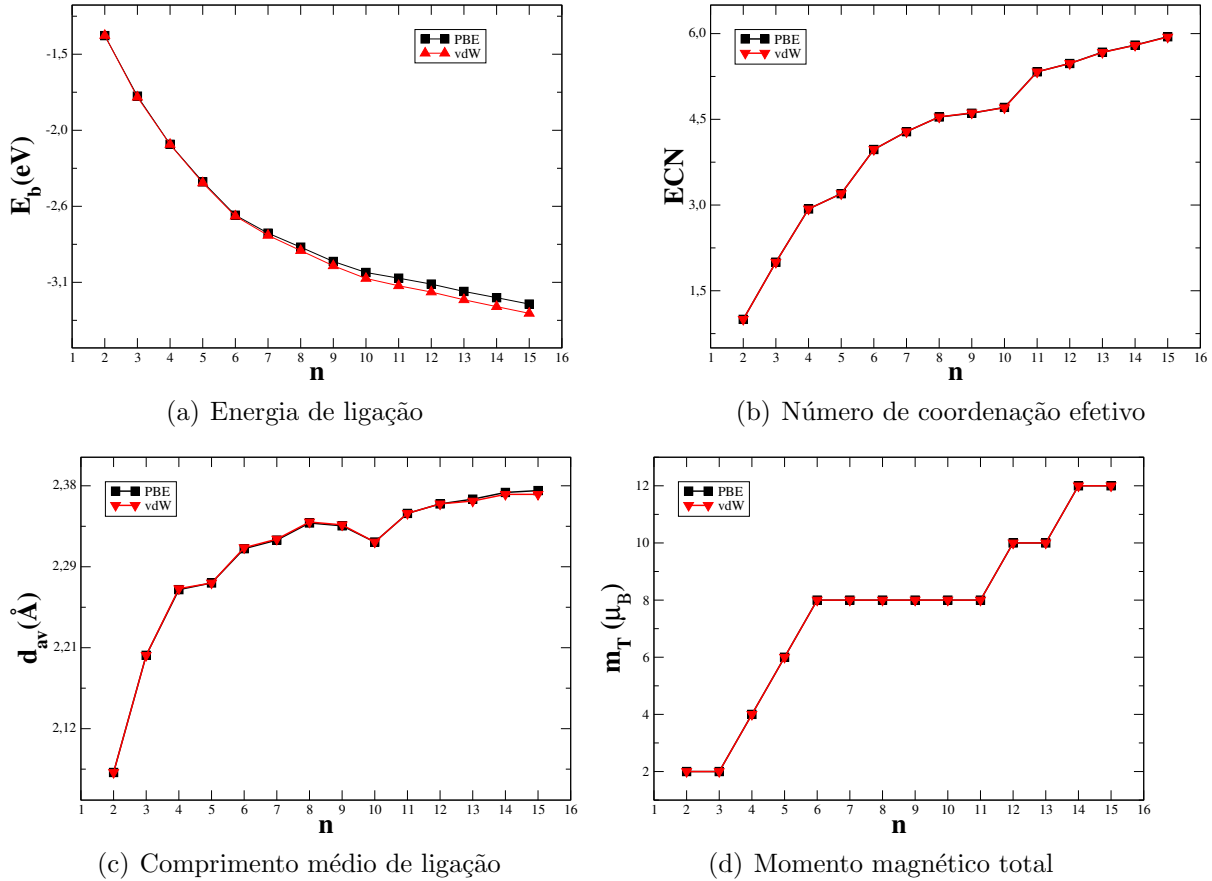


Figura 3.2 - Principais propriedades estruturais e energéticas como: (a) energia de ligação por átomo (E_b); (b) comprimento médio de ligação (d_{av}); (c) número de coordenação efetivo (ECN) e (d) momento magnético total (m_T) em relação ao tamanho dos nanoclusters de Níquel.

Através dos resultados mostrados no gráfico de energia de ligação em função do tamanho dos nanoclusters, gráfico (a) da figura 3.2, podemos observar uma relação entre a energia de ligação com o tamanho dos nanoclusters, fazendo com que a energia de ligação diminua a medida em que a quantidade de átomos nos nanoclusters aumenta. Isso faz com que a curva do gráfico (a) da figura 3.2 seja suavizada com intervalos de energia maiores para $n = 2-6$ e passando a intervalos de energia menores para $n = 7-15$. O comportamento da energia de ligação mostra que ela aumenta em módulo com o aumento do número de átomos tendendo ao valor da energia de coesão. Observamos que os valores obtidos para energia de ligação dos clusters seguem a mesma tendência do gráfico de energia de ligação por número de átomos da referência Chaves *et al.*, 2017 [31]. Dessa forma, e como

é mostrado na tabela 3.1, os nossos resultados estão de acordo com os valores obtidos na literatura [31], entretanto, a energia de ligação para os nanoclusters de 2 a 6 átomos são moderadamente maiores (em módulo) que os valores encontrados na literatura [31], enquanto que os clusters de 7 a 15 átomos apresentam valores levemente menores (em módulo) dos valores encontrados na literatura [31]. Observamos também que para clusters de 2 a 7 átomos as correções de van der Waals são praticamente nulas e que começam a se tornar mais aparentes a partir do cluster de 8 átomos. Isso se deve ao fato de que correções do tipo van der Waals são mais sensíveis para ligações fracas, o que é aceitável para este caso pois a medida em que se adicionam átomos ao cluster a energia de ligação entre eles fica menos intensa.

Em termos de propriedades estruturais, empregamos o conceito de número de coordenação efetivo (*ECN-Effective Coordination Number*) e comprimento médio de ligação, d_{av} [59, 60] para todas as estruturas mais estáveis de Níquel de 2 a 15 átomos. O conceito de ECN atribui um peso diferente para cada ligação no cluster, diferente do número de coordenação padrão (CN) que atribui o mesmo peso para todas as ligações independente do comprimento das ligações. Por exemplo, para obter o CN, consideramos um átomo i e usamos um comprimento de corte para contar o número de átomos em volta do átomo i com comprimentos de ligação menores que o valor de corte, assim, todos os átomos com comprimentos de ligação menores que o valor de corte contribuem com o mesmo peso (unidade) para o CN.

Dessa forma, os resultados de CN dependem do comprimento de ligação de corte, entretanto, no cálculo do ECN cada comprimento de ligação do sistema contribui com um peso diferente através de uma função peso. Por exemplo, comprimentos de ligação menores que d_{av} , contribuem com um peso maior que a unidade, da mesma forma que comprimentos de ligação maiores que d_{av} , contribuem com um peso menor que a unidade. Portanto, para estruturas de baixa energia onde um átomo particular é rodeado por átomos à diferentes distâncias, os valores de ECN e CN podem ser distintos, devido ao raio de corte escolhido para obter o CN. Assim, o conceito de ECN gera uma aproximação mais flexível capaz de identificar possíveis tendências estruturais em nanoclusters, o que torna o ECN uma propriedade muito interessante de se estudar, pois ela é extremamente sensível a mudanças no padrão estrutural desses sistemas.

Uma função exponencial é usada para obter o ECN_i e d_{av}^i para todos os átomos nos nanoclusters [59]. Os valores de ECN_i são obtidos pelo seguinte conjunto de equações:

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

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

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

onde d_{av}^i é obtido de maneira auto-consistente, ou seja, $|d_{av}^i(novo) - d_{av}^i(velho)| < 0,00010$. O menor comprimento de ligação entre o átomo i e todos os átomos j (d_{min}^i), foi usado como fator inicial para d_{av}^i e o valor final de d_{av}^i é obtido após três ou quatro interações, e então é usado para obter ECN_i . O valor médio de ECN e d_{av} para uma configuração particular são obtidos por:

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

e

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

onde N é o número total de átomos no nanocluster.

Dessa forma, estamos utilizando um método bastante eficaz para calcular a distância entre átomos vizinhos e o número de coordenação dos sistemas. Os valores de d_{av} e ECN são mostrados na tabela 3.1, onde podemos comparar os parâmetros estruturais (ECN e d_{av}) dos nanoclusters estudados com os valores referentes a literatura [31] (entre parênteses). É possível observar que os nossos resultados estão de acordo com os valores encontrados na literatura [31] com boa concordância. Os valores de d_{av} para clusters de 2 a 9 átomos obtidos são parcialmente menores que os valores encontrados na literatura [31] e que a partir do cluster de 10 átomos os valores obtidos entram em concordância com os valores da literatura. Vemos que as correções de van der Waals não alteram significativamente os resultados para os clusters de 2 até 12 átomos, mas que para os clusters de 13 a 15 átomos essa correção se torna mais aparente. Observamos também que esta propriedade apresenta uma forte relação com a mudança estrutural, uma vez que o valor do d_{av} muda a medida em que se aumenta o número de átomos no cluster incluindo uma distorção na curva exatamente no cluster de 10 átomos, indicando que este apresenta uma geometria mais compacta. Nas partes (b) e (c) da figura 3.2 são mostradas as tendências para as propriedades estruturais em relação ao número de átomos no cluster, onde observamos que

o valor de ECN aumenta conforme aumenta o número de átomos do cluster. Olhando na tabela 3.1 podemos ver que os valores de ECN com e sem correções de van der Waals são equivalentes aos encontrados na literatura, o que dá credibilidade aos nossos resultados. Observamos também uma mudança abrupta no comportamento da curva que pode indicar uma transição estrutural indo de uma estrutura aberta ($n = 2 - 10$) para uma estrutura fechada ($n = 11 - 15$).

Por fim, calculamos o momento magnético total para os clusters, que é determinado pela diferença entre o número de elétrons com *spin - up* e *spin - down*, que é mostrado na tabela 3.1. Como observado nos resultados de ECN, os resultados obtidos para momento magnético total não sofreram alterações quando aplicadas as correções de van der Waals e, ainda, apresentaram excelente concordância com a literatura [31], além de serem muito próximos dos valores experimentais reportados na literatura [61]. Na parte (d) da figura 3.2 podemos observar que o momento magnético aumenta com o número de átomos, mas, não de maneira linear, apresentando regiões com valores iguais de momentos magnéticos para clusters de tamanhos diferentes, fato bastante interessante para aplicação na área de armazenagem magnética.

3.4 Adsorção de CO, NO e SO sobre Nanoclusters de Níquel

Metais de transição possuem promissoras aplicações no campo da catálise e, portanto, da adsorção molecular, em diversas reações químicas (redução, conversão, oxidação, etc.), geralmente depositados sobre substratos de óxidos ou superfícies de outros metais e reagindo com os mais diversos sistemas moleculares. Isso se deve principalmente devido a alta razão de átomos de superfície em relação aos átomos do caroço (região interna do nanocluster). Já que as propriedades catalíticas apresentam grande dependência em relação aos elementos localizados na superfície e nas primeiras camadas da região de caroço, as quais são também afetadas pelo ambiente em que se encontram os nanoclusters.

Entre os variados catalisadores aplicados nas diferentes reações químicas temos os que são baseados em metais nobres, como Pt, Ir, Rh, Pd, Ru [62–64] e também existem os que são baseados em metais não-nobres, como Co, Cu, Fe e Ni [65–67]. Catalisadores baseados em Níquel são muito empregados em diversas aplicações práticas, envolvendo reações químicas [68–71].

Devido as suas promissoras propriedades, vamos então observar como nanoclusters de Níquel se comportam ao interagir com um ambiente químico que envolve a adsorção de moléculas diatômicas em seus átomos de superfície. Por isso, com os resultados obtidos para os nanoclusters, realizamos o estudo desses sistemas com adsorbatos.

3.5 Adsorbatos: Moléculas de CO, NO e SO

Escolhemos três moléculas oxigenadas para servirem de estudo interagindo com os clusters de Níquel sendo elas o monóxido de carbono (CO), monóxido de nitrogênio (NO) e monóxido de enxofre (SO), haja vista, a grande quantidade de reações químicas em que as mesmas estão presentes [16–18, 25, 26]. Além do fato de se tratar de moléculas nocivas ao meio ambiente, sendo de suma importância entender como ocorre sua adsorção sobre nanoclusters metálicos.

O monóxido de carbono (CO) é um gás diatômico incolor, inodoro, insípido e não irritante, o que o torna ainda mais perigoso para saúde. Esse gás é produzido através da combustão incompleta de materiais ricos em carbono como a madeira, o papel, o óleo, o gás e a gasolina. Em termos da distribuição eletrônica, apresenta a seguinte configuração: $(\sigma_1)^2 (\sigma_2^*)^2 (\pi y)^2 (\pi z)^2 (\sigma_3)^2$, caracterizando uma molécula diamagnética onde os elétrons se mantêm emparelhados. A molécula de CO apresenta orbitais π^* (pi antiligante) vazios, logo pode receber elétrons nesses orbitais. Assim, uma vez que o par de elétrons do carbono encontra-se pouco disponível, ele pode se comportar como um ótimo ligante e se coordenar com metais ricos em elétrons d . Além disso, quando o CO se coordena com o metal, ocorre uma sobreposição entre os orbitais π^* vazios de energias suficientemente baixas com os orbitais d do metal que são ricos em elétrons. Isso é conhecido como retrodoação (*back-bonding*) e esta sobreposição permite ao metal compartilhar seus elétrons, enviando-os para o ligante.

O CO possui uma grande afinidade com a hemoglobina contida nos glóbulos vermelhos do sangue [72], responsáveis por transportar o oxigênio (O_2) para os tecidos de todos os órgãos do corpo. Segundo estudos [72], a afinidade da hemoglobina é cerca de 240 vezes maior pelo CO do que pelo O_2 . Dessa forma, a hemoglobina passa a transportar não mais o O_2 no sangue, mas sim, o CO. A consequência da combinação de CO com a hemoglobina, resulta em anoxia provocada pela conversão da oxihemoglobina (O_2Hb) em carbohemoglobina ($COHb$). Isso diminui muito o nível de O_2 nos tecidos musculares, tecido esquelético inclusive nas células musculares miocardiácas.

O óxido nítrico (NO) constitui uma das menores e mais simples moléculas biossintetizadas [73]. O NO é um radical livre, gasoso, inorgânico, incolor, com a seguinte configuração: $(\sigma_1)^2 (\sigma_2^*)^2 (\pi x)^2 (\pi y)^2 (\sigma_3)^2 (\pi x^*)^1$, apresentando um elétron desemparelhado em um orbital antiligante, sendo uma molécula paramagnética. A molécula de NO apresenta orbitais π vazios, e interagem com os metais de transição de maneira semelhante à molécula de CO, onde o mesmo efeito da retrodoação pode ocorrer quando esta interage com metais ricos em elétrons d .

A cerca de 4 décadas, o NO era visto apenas como mais um poluente ambiental e potencialmente cancerígeno [74]. Entretanto, hoje em dia esta molécula desempenha um papel ambíguo, podendo ser tanto maligno, sendo uma molécula prejudicial a saúde, quanto benigna, uma vez que esta é considerada essencial para a homeostase vascular podendo ser usada para a prevenção de doenças cardiovasculares. Essa idéia surgiu em 1980, onde observaram que a ação de alguns vasodilatadores envolvia a liberação de um fator essencial para o relaxamento vascular, o qual chamaram de *endothelial-derived relaxing factor* (EDRF) [75]. Alguns anos depois, estudos detalhados da sua ação biológica nos vasos [76–78] e nas plaquetas [79] demonstraram que este composto era idêntico ao NO.

O enxofre é um não metal que pode ser encontrado na natureza à temperatura ambiente, ele é um elemento químico essencial em diversos organismos vivos, já que está presente nos aminoácidos como cisteína e metionina e em diversos sítio ativos de vital importância. O SO apresenta a seguinte configuração: $(\sigma_1)^2 (\sigma_2^*)^2 (\pi x)^2 (\pi y)^2 (\sigma_3)^2 (\pi x^*)^1 (\pi y^*)^1$, contendo dois elétrons desemparelhados, um elétron em cada orbital antiligante, sendo assim uma molécula paramagnética. Assim como as moléculas de CO e NO, o SO apresenta orbitais π vazios, e interagem com os metais de transição de maneira semelhante às moléculas descritas anteriormente, logo, o mesmo efeito da retrodoação pode ocorrer quando esta interage com metais ricos em elétrons d .

Muitos organismos obtêm energia a partir da oxidação ou redução de compostos sulfurados, reações estas que fazem parte do ciclo do enxofre. Porém, o óxido de enxofre (SO) em particular é altamente poluente e está presente principalmente na composição do óleo diesel e, portanto, em veículos automotores. As altas concentrações de enxofre emitidas com a combustão do diesel favorecem a formação de SO além de trazer diversos riscos à saúde das pessoas e ao meio ambiente [80].

Neste trabalho calculamos algumas propriedades energéticas e estruturais das moléculas de CO, NO e SO que são energia de ligação (E_b), comprimento médio de ligação (d_{av}) e frequência vibracional (ν), mostradas na tabela 3.2. A energia de ligação E_b^{AB} é obtida através da seguinte equação:

$$E_b^{AB} = \frac{E_{TOT}^{AB} - E_{TOT}^A - E_{TOT}^B}{2}, \quad (3.6)$$

onde E_{TOT}^{AB} é a energia total da molécula AB e E_{TOT}^A e E_{TOT}^B são as energias totais dos átomos livres A e B.

Em relação à energia de ligação, encontramos o valor de -5,75 eV para a molécula de CO, -3,61 eV para NO e -3,06 eV para SO, enquanto que na literatura foi reportado o valor de -

5,54 eV [81] para CO, -3,25 para NO e não encontramos valor experimental para energia de ligação do SO para compararmos com a literatura. Para o comprimento médio de ligação das moléculas CO, NO e SO, obtivemos os valores de 1,14 Å, 1,17 Å e 1,34 Å que está em concordância com o valor encontrado na literatura [82] e para frequência vibracional encontramos na literatura [82] os valores $2169,75 \text{ cm}^{-1}$, $1904,13 \text{ cm}^{-1}$ e $1069,00 \text{ cm}^{-1}$ para CO, NO e SO respectivamente, porém, obtivemos os valores $2130,06 \text{ cm}^{-1}$, $1924,36 \text{ cm}^{-1}$ e $1088,74 \text{ cm}^{-1}$ para CO, NO e SO respectivamente.

Tabela 3.2 - Propriedades das moléculas: energia de ligação por átomo (E_b); comprimento médio de ligação (d_{av}) e frequência vibracional (ν) para as moléculas de CO, NO e SO. Entre parênteses estão os resultados experimentais

Moléculas	E_b (eV)		d_{av} (Å)		ν (cm^{-1})	
	PBE	vdW	PBE	vdW	PBE	vdW
CO	-5,75 (-5,54)	-5,75	1,14 (1,13)	1,14	2130,05 (2169,75)	2119,41
NO	-3,61 (-3,25)	-3,61	1,17 (1,15)	1,17	1924,36 (1904,13)	1921,49
SO	-3,06	-3,06	1,34 (1,48)	1,34	1088,74 (1069,00)	1089,86

3.6 Configurações Atômicas

Para entender melhor a estabilidade energética dos nanoclusters de Níquel, calculamos a função de estabilidade, $\Delta^2 E$, que fornece a estabilidade relativa de um determinado cluster em relação aos seus tamanhos vizinhos [83, 84], que é calculado usando a seguinte equação:

$$\Delta^2 E(Ni_n) = E_{tot}^{Ni_{n-1}} + E_{tot}^{Ni_{n+1}} - 2E_{tot}^{Ni_n}, \quad (3.7)$$

onde n é o número de átomos, e $E_{tot}^{Ni_n}$ é a energia total do sistema Ni_n .

Sabemos que clusters com certos números de átomos são muito mais abundantes que outros. Estudos experimentais [1] mostram que partículas com um determinado número de átomos, chamados de números mágicos (13, 55, 147, ...), ocorrem com maior frequência, o que indica uma alta estabilidade relativa para esses sistemas. Assim, para identificar os tamanhos mais estáveis para clusters de 2 a 15 átomos de Níquel, plotamos a função estabilidade ($\Delta^2 E$), onde podemos identificar os nanoclusters com tamanhos mais estáveis (em termos de número de átomos) através dos picos presentes no gráfico de função de estabilidade por números de átomos da figura 3.3.

Analisando o gráfico da função de estabilidade, podemos observar que os nanoclusters Ni_6

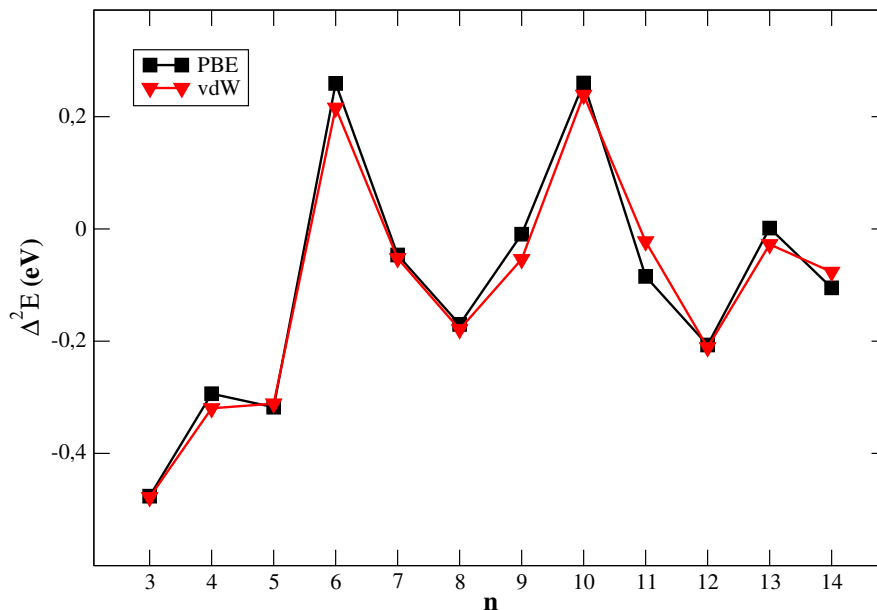


Figura 3.3 - Função de estabilidade para nanoclusters de Níquel de 2 a 15 átomos.

e Ni_{10} são mais estáveis que seus vizinhos, o que está de acordo com resultados reportados na literatura [85,86], porém nossos resultados não apontam o cluster Ni_{13} como sendo um cluster de número mágico, como já foi relatado anteriormente [85,87]. Escolhemos a função estabilidade como parâmetro para seleção dos nanoclusters sobre os quais realizamos a adsorção molecular. Dessa forma, via função estabilidade, temos um indicativo de quais são os tamanhos de nanoclusters mais estáveis, sendo estes uma boa escolha para servirem de suporte para as moléculas de CO, NO e SO.

Dessa forma, para gerar as estruturas com moléculas de CO, NO e SO adsorvidas, consideramos os nanoclusters de Níquel mais estáveis baseados nos resultados da função de estabilidade, que nos mostra as estruturas mais prováveis de serem obtidas experimentalmente, que para o nosso caso são Ni_6 e Ni_{10} .

Para a fase de adsorção molecular, consideramos as posições *top*, que é quando a molécula interage com apenas um átomo do nanocluster, *bridge*, quando a molécula interage com dois átomos do nanocluster e *hollow* quando a molécula interage com três ou mais átomos do nanocluster, e isso foi feito para cada molécula adicionada ao sistema sobre todos os sítios não equivalentes. Dessa forma, criamos um conjunto com 18 configurações diferentes para cada sistema com molécula. Para o cluster de 6 átomos construímos duas configurações *top*, duas *bridge* e duas *hollow* para cada molécula sendo nove delas $Ni_6 + nO$ (onde $n = C, N$ e S) e outras nove $Ni_6 + nO$ (onde $n = C, N$ e S). Já para o cluster de 10 átomos foram construídas quatro configurações *top*, quatro *bridge* e quatro *hollow* para cada molécula

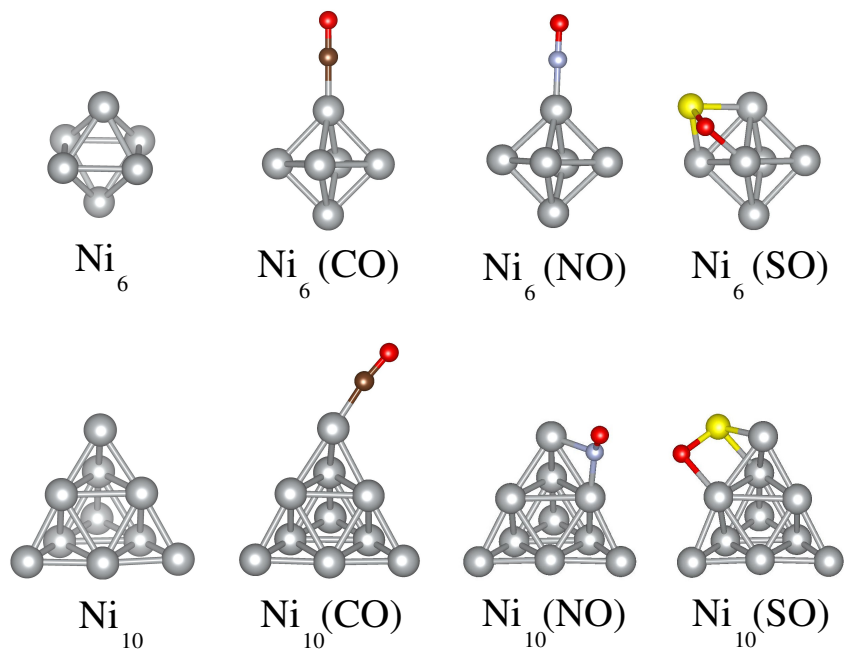


Figura 3.4 - Configurações atômicas de Ni_6 e Ni_{10} com e sem CO, NO e SO adsorvidos.

onde dezoito delas são $Ni_{10}+nO$ (onde $n= C, N$ e S) e outras dezoito $Ni_{10}+nO$ (onde $n= C, N$ e S). Dessa forma, foram construídas 54 possíveis candidatos à configuração de menor energia, a fim de obter suas principais propriedades e determinar a configuração mais estável para cada sistema. Assim, na figura 3.4 destacamos as configurações mais estáveis para os sistemas com e sem moléculas. Dessa forma, podemos observar que os sistemas não sofrem grandes alterações estruturais com a adição das moléculas.

Na tabela 3.3 mostramos as diferenças energéticas em eV para cada sistema com molécula adsorvida. Podemos observar que para Ni_6+CO e Ni_6+NO a configuração mais estável é com a molécula adsorvida na posição *top* enquanto que as configurações *bridge* e *hollow* são, respectivamente, 0,17 eV e 0,15 eV menos estáveis para CO. No caso de NO, a configuração *bridge* é 0,37 eV menos estável, sendo que o sistema não apresentou nenhuma configuração *hollow*. Já para Ni_6+SO , a configuração mais estável foi *hollow*, em comparação com as configurações *top* e *bridge* com 0,85 eV e 0,29 eV respectivamente. No caso de $Ni_{10}+CO$ podemos observar que a configuração mais estável é *top*, porém, essa diferença de energia é pequena em comparação com as configurações *bridge* e *hollow*. Para $Ni_{10}+NO$ a configuração *bridge* se mostrou mais estável que as configurações *top* e *hollow*, com diferenças energéticas de 0,19 eV e 0,27 eV nessa ordem. E por fim, $Ni_{10}+SO$ que apresentou a configuração *hollow* sendo 0,25 eV mais estável em relação a configuração *bridge*.

Tabela 3.3 - Diferenças energéticas (eV) para cada sistema com molécula, nas posições *top*, *bridge* (*bri*) e *hollow* (*hol*), entre as configurações mais estáveis, destacadas em negrito.

Diferenças energéticas em eV						
Sítios	Ni ₆	Ni ₆	Ni ₆	Ni ₁₀	Ni ₁₀	Ni ₁₀
	CO	NO	SO	CO	NO	SO
<i>top</i>	0,00	0,00	0,85	0,00	0,19	-
<i>bri</i>	0,17	0,37	0,29	0,03	0,00	0,25
<i>hol</i>	0,15	-	0,00	0,04	0,27	0,00

3.6.1 Propriedades Energéticas

Para entender melhor a intensidade das ligações entre nanoclusters e molécula é preciso calcular a energia de adsorção (E_{ads}), que é uma propriedade energética obtida através da equação:

$$E_{ads} = E_{tot}^{Ni_n(mol)} - E_{tot}^{Ni_n} - E_{tot}^{mol}, \quad (3.8)$$

onde $E_{tot}^{Ni_n(mol)}$, $E_{tot}^{Ni_n}$ e E_{tot}^{mol} são respectivamente, as energias totais das estruturas com molécula, das estruturas e da molécula na fase gasosa. Os resultados para energia de adsorção para os sistemas com as moléculas adsorvidas são mostrados na figura 3.5.

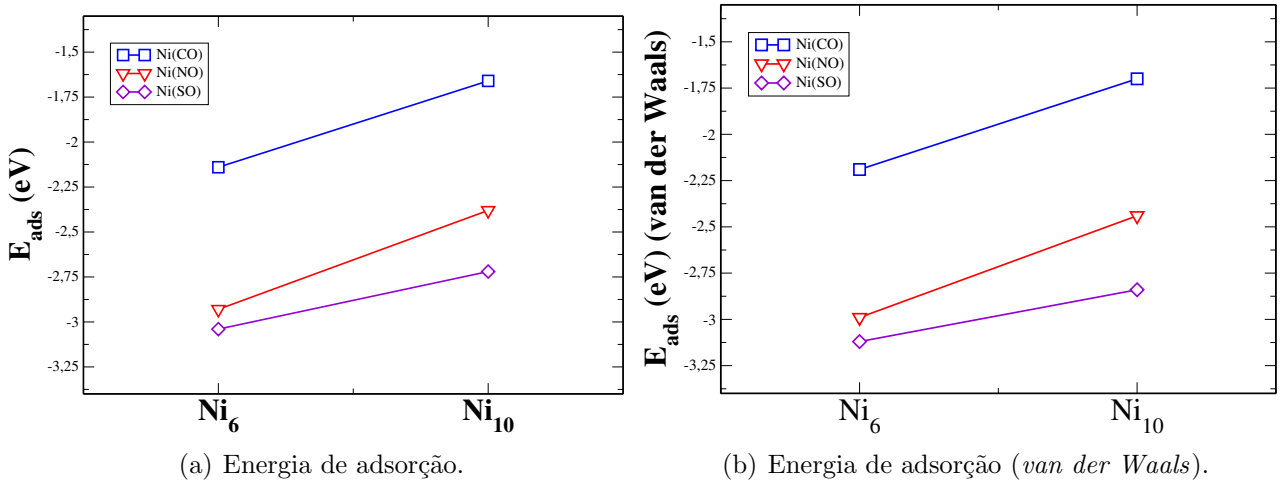


Figura 3.5 - Energia de adsorção (E_{ads}) para os sistemas, Ni_6 e Ni_{10} com as moléculas de CO, NO e SO adsorvidas, sem vdW (a) e com vdW (b).

Para todos os sistemas, os menores valores de energia de adsorção foram encontrados para os nanoclusters com SO adsorvido no sítio *hollow*, com energia de adsorção de -3,04 eV (Ni_6) e -2,72 eV (Ni_{10}). Com relação aos sistemas com NO adsorvido, observamos

a preferência nos sítios *top* (-2,93 eV) e *bridge* (-2,38 eV). Sistemas que apresentaram maiores valores de energia de adsorção foram aqueles com CO adsorvido no sítio *top* (-2,14 eV para Ni_6+CO e -1,66 eV para $Ni_{10}+CO$). Logo, vemos que há uma diferença significativa na energia de adsorção em função do tamanho dos nanoclusters. Para todos os sistemas a energia de adsorção é maior (em módulo) em Ni_6 do que em Ni_{10} , onde temos valores de energia de adsorção relativa de 0,48 eV para CO, 0,55 eV para NO e 0,32 eV para SO. Esse comportamento energético pode ser explicado tendo em vista que quanto menor for o nanocluster mais ele será afetado pelos efeitos quânticos devido o aumento da sua área em relação ao seu volume o que faz com que sejam mais reativos.

Ao adsorver as moléculas sobre nanoclusters de tamanhos diferentes podemos observar que as estruturas com CO e SO adsorvidos, apresentaram a mesma tendência, que é de preservar o sítio o qual a molécula está adsorvida. Para o sistema com CO, tanto para Ni_6 quanto para Ni_{10} a molécula prefere adsorver no sítio *top*, e no SO a molécula prefere fazer a adsorção no sítio *hollow*. Entretanto, a estrutura com NO adsorvido não apresentou esse mesmo comportamento. Em vez disso, vemos que na estrutura Ni_6+NO a molécula interage com o nanocluster no sítio *top* e quando observamos a estrutura $Ni_{10}+NO$ é possível notar que a molécula interage agora no sítio *bridge*.

Além disso, observamos também que os sistemas não tiveram grandes alterações apesar das correções de van der Waals, apresentando assim o mesmo comportamento, porém, com valores de energia de adsorção parcialmente menores.

3.6.2 Propriedades Estruturais

Com a finalidade de observar as mudanças estruturais nos nanoclusters depois da adsorção das moléculas, realizamos análise de d_{av} e ECN , e dessa forma, podemos fazer uma comparação dessas propriedades para os nanoclusters com e sem as moléculas adsorvidas.

Na figura 3.6, podemos observar que os nanoclusters sem molécula possuem valores menores de d_{av} em relação aos nanoclusters com molécula. Além disso, os nanoclusters com molécula seguem o mesmo comportamento dos nanoclusters sem molécula com exceção do sistema com a molécula de SO adsorvida, onde praticamente permaneceu com o mesmo valor de d_{av} . Em relação a molécula, observamos que o d_{av} da molécula de CO em fase gasosa praticamente não se altera após a adsorção atingindo valores relativos de 0,005 Å e 0,002 Å para Ni_6+CO e $Ni_{10}+CO$ respectivamente, 0,014 Å e 0,048 Å para Ni_6+NO e $Ni_{10}+NO$ e 0,17 Å e 0,12 Å Ni_6+SO e $Ni_{10}+SO$.

Entretanto, ao aplicar correções de van der Waals, podemos observar uma diminuição nos valores de d_{av} , fazendo com que o d_{av} de $Ni_{10}+SO$ seja menor que o d_{av} de Ni_6+SO , um

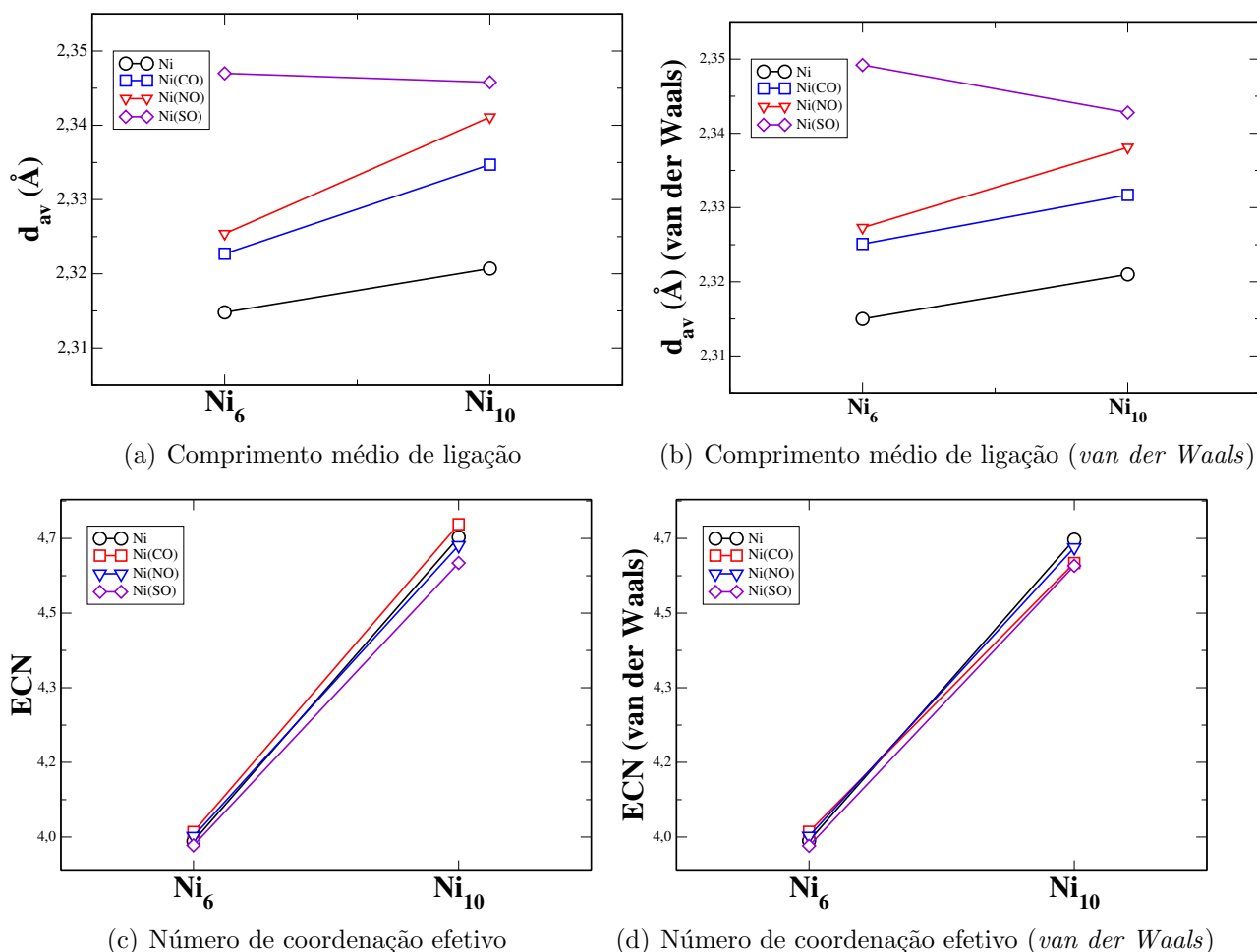


Figura 3.6 - Comprimento médio de ligação (d_{av}) e número de coordenação efetivo (ECN) para nanoclusters de Níquel com 6 e 10 átomos, sem correções vdW (a) e (c) e com correções vdW (b) e (d).

comportamento que não foi observado para os sistemas com CO e NO adsorvido, uma vez que apesar da diminuição dos valores, ainda assim vemos os valores de d_{av} do sistema com 6 átomos ser menor que o de sistema de 10 átomos.

No ECN, observamos um comportamento similar, os sistemas sem molécula apresentam maiores valores de ECN em relação aos sistemas com molécula. O ECN é menor para as estruturas com as moléculas SO e NO adsorvidas, logo, o sistema com CO adsorvido é o que possui maior valor de ECN, mostrando assim que com a adição da molécula a estrutura não sofre grandes efeitos na coordenação. Observamos também que as correções de van der Waals praticamente não afetam esses valores de ECN para o sistema com 6 átomos, porém, para $Ni_{10}+CO$, ocorreu uma diminuição desse valor de ECN apresentando a mesma coordenação que $Ni_{10}+SO$.

Para entender o comportamento dos nanoclusters interagindo com as moléculas, consi-

deramos também o d_{av} dos nanoclusters interagindo com as moléculas CO, NO e SO, mostrados na tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Comprimento médio de ligação dos nanoclusters de Ni_6 e Ni_{10} interagindo com as moléculas $CO(d_{av}^{Ni(CO)})$, $NO(d_{av}^{Ni(NO)})$ e $SO(d_{av}^{Ni(SO)})$

	$d_{av}^{Ni(CO)}(\text{Å})$		$d_{av}^{Ni(NO)}(\text{Å})$		$d_{av}^{Ni(SO)}(\text{Å})$	
	PBE	vdW	PBE	vdW	PBE	vdW
Ni_6	1,71	1,72	1,62	1,62	2,04	2,04
Ni_{10}	1,75	1,75	1,78	1,78	2,05	2,05

Em ambos os casos (tanto para Ni_6 e Ni_{10}) apresentaram maiores valores de d_{av} com as moléculas de SO e CO adsorvidas respectivamente. Apesar dessas moléculas interagirem com Ni nas posições *hollow* e *top*, onde S e C ligam com três e um átomos de Ni, respectivamente, não são suficientes para reduzir o d_{av} dos nanoclusters com as moléculas. Para o caso da molécula de NO, observamos que o valor de d_{av} é cerca de 0,153 Å maior para a molécula adsorvida Ni_{10} do que no Ni_6 . Isso acontece devido a mudança na preferência do sítio de adsorção que passa de *top* em Ni_6 e *bridge* em Ni_{10} .

Além das análises citadas acima, nos preocupamos em verificar o d_{av} das moléculas após a adsorção para comparar com o d_{av} dos sistemas sem moléculas, como mostrado na tabela 3.5. Podemos observar que o d_{av} das moléculas aumenta após a adsorção. Para o caso do CO, houve um aumento de 0,02 Å onde a molécula se liga ao nanocluster no sítio *top*. No caso do NO o aumento foi de 0,01 Å para a molécula adsorvida no sítio *top* (Ni_6) e 0,04 Å para a adsorção no sítio *bridge* (Ni_{10}). Onde observamos o maior aumento nos valores de d_{av} foi na molécula de SO adsorvida em Ni_6 que aumentou 0,17 Å e Ni_{10} que aumentou 0,12 Å, onde a molécula prefere fazer ligações no sítio *hollow* com o átomo de enxofre interagido com Ni.

Tabela 3.5 - Comprimento médio de ligação das moléculas CO, NO e SO em fase gasosa (d_{av}^{GP}) e após a interação com os sistemas: Ni_6 ($d_{av}^{Ni_6}$) e Ni_{10} ($d_{av}^{Ni_{10}}$)

	$d_{av}^{GP}(\text{Å})$		$d_{av}^{Ni_6}(\text{Å})$		$d_{av}^{Ni_{10}}(\text{Å})$	
	PBE	vdW	PBE	vdW	PBE	vdW
CO	1,14	1,14	1,17	1,17	1,16	1,16
NO	1,17	1,17	1,18	1,18	1,22	1,22
SO	1,34	1,34	1,66	1,66	1,62	1,62

3.6.3 Propriedades Magnéticas

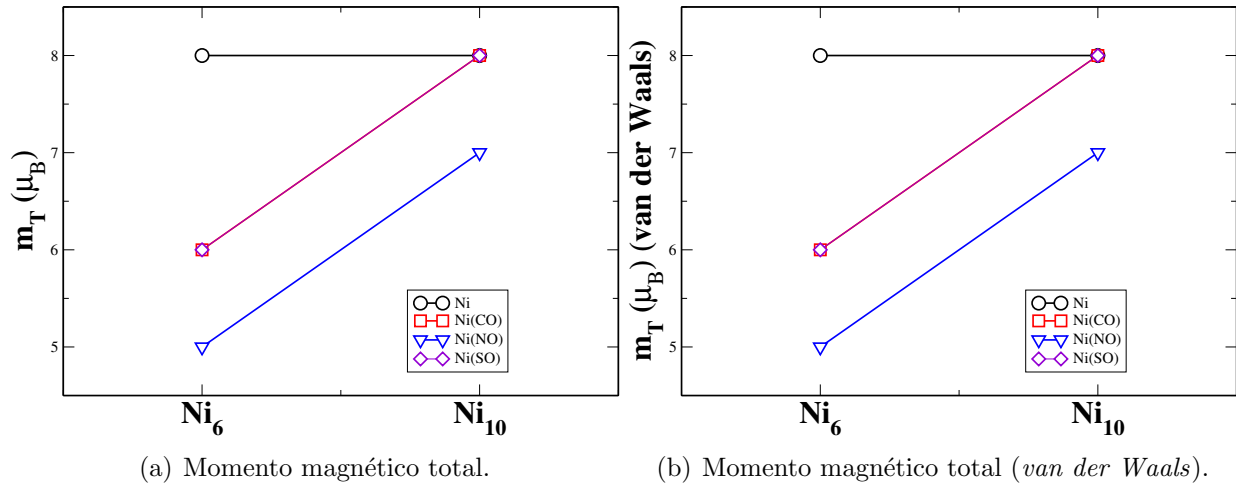


Figura 3.7 - Momento magnético total (m_T) para os sistemas, Ni_6 e Ni_{10} com as moléculas de CO, NO e SO adsorvidas sem correções vdW (a) e com correções vdW (b).

Por fim, para entender melhor as propriedades magnéticas calculamos o momento magnético total (m_T), que é mostrado na figura 3.7, onde temos o momento magnético total para os sistemas com e sem as moléculas adsorvidas e ao lado com correções de van der Waals. O valor de momento magnético total para os nanoclusters Ni_6 e Ni_{10} sem molécula adsorvida é $8,0 \mu_B$. Entretanto, para Ni_6 , observamos uma redução do momento magnético total de $8,0 \mu_B$ para $6,0 \mu_B$ quando o sistema está com as moléculas de CO e SO adsorvidas e de $8,0 \mu_B$ para $5,0 \mu_B$ quando o sistema está com a molécula de NO adsorvida. Já para Ni_{10} , vemos que quando o sistema está com as moléculas de CO e SO adsorvidas o momento magnético total permanece $8,0 \mu_B$, porém, quando o sistema está com a molécula de NO adsorvida, o momento magnético total diminui de $8,0 \mu_B$ para $7,0 \mu_B$.

Esse fenômeno pode ser explicado para a estrutura com CO adsorvido através da análise de um estudo de ressonância ferromagnética [88] que demonstra que cada molécula de CO adsorvida em Níquel extingue efetivamente o magnetismo de dois átomos de Níquel, o que gera uma redução geral do magnetismo da superfície adsorvida. Um estudo de fotoemissão inversa polarizada por spin de CO adsorvido em Níquel [89] confirma este resultado.

Existe também um trabalho de Geet *et al.* que apresentou uma análise detalhada do sistema CO/Ni utilizando DFT [90]. Seu resultado confirma a conclusão de resfriamento local coletado de estudos experimentais, e mostra que CO ligado ao Níquel no sítio *bridge* (o que diminui a distância entre a molécula e os átomos de Níquel) extingue substan-

cialmente as propriedades dos dois átomos de Níquel aos quais está diretamente ligado. Em um estudo relatado por Raatz e Salahub, onde adotaram uma abordagem de modelo de cluster finito para superfícies estendidas através da realização de cálculos detalhados de estrutura eletrônica para clusters de níquel selecionados Ni_n e Ni_nCO ($n = 9, 13, 14, \text{ e } 16$), obtiveram-se estruturas de tipo bulk FCC [91,92]. A análise orbital detalhada revelou que a formação da ligação Ni_nCO é acompanhada pela desestabilização de um orbital duplamente ocupado de níquel-CO-oxidante a energias acima do nível de Fermi. É a transferência subsequente dos dois elétrons em orbitais d vazios que levam a redução do momento magnético. Embora as estruturas dos clusters FCCs sejam diferentes daquelas produzidas experimentalmente, sua natureza finita permite uma comparação de seus momentos magnéticos totais e reduções de estímulos induzidas por CO em dados experimentais, assim, nossos resultados seguem em concordância com estes trabalhos [88–92]. Dessa forma, nossos resultados apontam o mesmo comportamento para SO e um pouco mais intenso para NO, o que mostra que essas moléculas seguem a mesma tendência do CO.

3.6.4 Frequência Vibracional

Calculamos as frequências vibracionais (ν) para as moléculas de CO, NO e SO isoladas na fase gasosa e adsorvidas nos nanoclusters, como mostra a tabela 3.6. Em geral, as frequências vibracionais para as moléculas isoladas mostram uma boa concordância com os valores experimentais [82], e são maiores que as frequências vibracionais para as moléculas adsorvidas. Além disso, é interessante observar a redução nos valores da frequência vibracional, o que ocorre porque a intensidade da energia de ligação das moléculas se enfraquece, uma vez que o d_{av} aumenta, diminuindo a frequência vibratória nesses sistemas.

Tabela 3.6 - Frequência vibracional das moléculas CO, NO e SO em fase gasosa (ν^{GP}) e após a interação com os sistemas: Ni_6 (ν^{Ni_6}) e Ni_{10} ($\nu^{Ni_{10}}$).

	$\nu^{GP}(cm^{-1})$		$\nu^{Ni_6}(cm^{-1})$		$\nu^{Ni_{10}}(cm^{-1})$	
	PBE	vdW	PBE	vdW	PBE	vdW
CO	2130,05	2119,41	2000,99	1992,42	1995,71	2000,63
NO	1924,36	1921,49	1864,28	1863,95	1574,87	1573,65
SO	1088,74	1089,86	650,29	651,25	764,49	762,25

4 Conclusão

Realizamos um estudo computacional baseado em DFT, com foco na adsorção de CO, NO e SO sobre sistemas nanométricos, ou seja, nanoclusters de Níquel, onde primeiramente realizamos testes de convergência a fim de ajustar a metodologia que foi utilizada garantindo que a margem de erro seja pequena. As estruturas mais estáveis para os nanoclusters de Níquel foram obtidas de um trabalho do Grupo Teórico Computacional de Matéria Condensada (GTCCM) [31]. A partir disso, otimizamos as configurações mais estáveis e obtivemos suas principais propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas. Como resultados para os clusters puros, observamos boa concordância com a literatura [31], onde confirmamos que a metodologia empregada é, de fato, adequada. Para as propriedades energéticas observamos uma relação direta entre a energia de ligação com o tamanho dos nanoclusters, o que já se esperava uma vez que quanto mais átomos o cluster possui, menos intensa será a energia de ligação entre os átomos. Nas propriedades estruturais verificamos o aumento do d_{av} e ECN em função do tamanho dos nanoclusters, comportamento esse que também foi observado na literatura [31].

Em termos magnéticos, não foi constatado nenhuma alteração de momento magnético quando aplicamos correções de van der Waals. Os valores obtidos neste trabalho foram exatamente os mesmos reportados na literatura [31] e estão bem próximos dos valores experimentais da literatura [61]. Os valores de momento magnético aumentam em função do tamanho dos nanoclusters, entretanto, apresenta uma região entre Ni_6 e Ni_{11} com valores iguais de momentos magnéticos o que pode ser explorado em aplicações na área de armazenagem magnética.

A partir das configurações mais estáveis para os nanoclusters de Níquel e o entendimento das principais propriedades físicas, passamos para a fase de adsorção das moléculas, onde primeiramente definimos os tamanhos de clusters em que as moléculas de CO, NO e SO seriam adsorvidas. Assim, determinamos as configurações mais estáveis através da análise de função estabilidade (Δ^2E), observamos que os nanoclusters Ni_6 e Ni_{10} se destacaram apresentando maior estabilidade energética com isso, realizamos a análise das principais propriedades.

A energia de adsorção se mostrou mais intensa para ambos os clusters (Ni_6 e Ni_{10}) que possuem CO adsorvido no sítio *top*. Com a molécula de NO, a energia de adsorção se mostrou mais intensa para Ni_6 no sítio *top* e para Ni_{10} no sítio *bridge* e para os sistemas com SO adsorvido a energia de adsorção foi mais intensa no sítio *hollow*. Observamos que a adsorção das moléculas a esses sistemas não provoca alterações significativas em suas estruturas. Com relação as propriedades estruturais, observamos um aumento nos

valores de d_{av} , possivelmente pelo fato de estarmos adsorvendo apenas uma molécula e estas serem muito pequenas (diatômicas).

A TESTES DE CONVERGÊNCIA

APÊNDICE A -

Os testes de convergência são realizados para adequar e ajustar a metodologia a ser utilizada e, com isso, obtermos resultados satisfatórios e consistentes. Por isso, é necessário testar todos os parâmetros (tamanho da caixa, ENCUT, EDIFF e EDIFFG) para definir a partir de quais valores dos parâmetros as propriedades não se alteram, garantindo assim uma margem de erro pequena que leve a resultados próximos dos valores das propriedades de estado fundamental, mas que também implique em bons resultados. Dessa forma, realizamos testes de convergência para determinar os parâmetros utilizados em nossos cálculos.

As estruturas mais estáveis para os nanoclusters de Níquel foram obtidas da literatura [31] e foram otimizadas em nosso trabalho, fazendo uso da metodologia que adotamos nesse estudo. Utilizamos o método de projetor de ondas aumentadas (PAW), como implementado no pacote computacional VASP, e utilizamos também os funcionais PBE e PBE+van der Waals. Realizamos testes de convergência para determinar os parâmetros utilizados nos cálculos e destacamos algumas propriedades em função dos parâmetros de convergência, que podem ser observadas nas tabelas A.1, A.2, A.3 e A.4. As propriedades destacadas nas tabelas são: energia relativa total (ΔE_{tot}^{Ni} e ΔE_{tot}^{Fe}), comprimento médio de ligação (d_{av}^{Ni} e d_{av}^{Fe}), número de coordenação efetivo (ECN^{Ni} e ECN^{Fe}) e momento magnético total (m_T^{Ni} e m_T^{Fe}) para nanocluster de Níquel com 15 átomos e nanocluster de Níquel com a estrutura mais estável obtida para nanoclusters de Ferro também com 15 átomos.

Tamanho de caixa: Nanoclusters são sistemas não-periódicos, portanto, é necessário usar aproximação de supercélula para poder simular computacionalmente esses sistemas. Por isso, precisamos estabelecer um tamanho adequado de caixa para que não haja interações entre as partículas e suas imagens, uma vez que a mesma será repetida periodicamente nas três dimensões.

A tabela A.1 mostra os testes realizados para diferentes tamanhos de caixas com ENCUT 500 eV, EDIFF 10^{-6} eV e EDIFFG 0,01 eV/Å. Esses testes são mostrados para nanocluster de Níquel com 15 átomos e nanocluster com a estrutura de Ferro também com 15 átomos. Podemos comparar na tabela A.1, algumas propriedades dos dois nanoclusters de Ferro e Níquel como energia relativa total, comprimento médio de ligação, número de coordenação efetivo e momento magnético total.

Os cálculos realizados neste capítulo envolvem um conjunto de estruturas particularmente pequenas (de 2 até 15 átomos), sendo assim, optamos por utilizar uma caixa cúbica de

Tabela A.1 - Testes de convergência em relação ao tamanho da caixa (Box): energia relativa total do cluster de Níquel (ΔE_{tot}^{Ni}) e do cluster de Ferro (ΔE_{tot}^{Fe}), comprimento médio de ligação de Níquel (d_{av}^{Ni}) e Ferro (d_{av}^{Fe}), número de coordenação efetivo de Níquel (ECN^{Ni}) e de Ferro (ECN^{Fe}), momento magnético total de Níquel (m_T^{Ni}) e de Ferro (m_T^{Fe}).

Box (Å)	ΔE_{tot}^{Ni} (eV)	ΔE_{tot}^{Fe} (eV)	d_{av}^{Ni} (Å)	d_{av}^{Fe} (Å)	ECN^{Ni}	ECN^{Fe}	m_T^{Ni} (μ_B)	m_T^{Fe} (μ_B)
14	0,007	0,005	2,37	2,37	5,94	6,15	12	12
16	0,003	0,002	2,37	2,39	5,94	6,14	12	12
18	0,005	0,005	2,37	2,39	5,94	5,14	12	12
19	0,002	0,002	2,37	2,39	5,94	5,14	12	12
20	0,004	0,004	2,37	2,39	5,94	5,14	12	12
21	0,000	0,001	2,37	2,39	5,94	5,14	12	12
22	0,000	0,000	2,37	2,39	5,94	5,14	12	12

lado 20 Å, garantindo assim uma distância entre as imagens periódicas maior que 14 Å, que é suficiente para que não ocorra interações dos nanoclusters com suas imagens.

Energia de corte: A tabela A.2 mostra os testes realizados para diferentes valores de ENCUT para uma caixa cúbica de 20 Å, EDIFF 10^{-6} eV e EDIFFG 0,01 eV/Å. O ENCUT especifica a energia de corte para a base de ondas planas e é definida em eV. Esses testes são mostrados para nanocluster de Níquel com 15 átomos e nanocluster de Ferro também com 15 átomos. Podemos comparar na tabela A.2, algumas propriedades dos dois nanoclusters de Ferro e Níquel como energia total, comprimento médio de ligação, número de coordenação efetivo e momento magnético total. Da tabela A.2 observamos que o valor de ENCUT = 500 eV é suficiente para o corte da base de ondas planas dos cálculos que realizamos.

Tabela A.2 - Testes de convergência em relação a energia de corte (ENCUT): energia relativa total do cluster de Níquel (ΔE_{tot}^{Ni}) e do cluster de Ferro (ΔE_{tot}^{Fe}), comprimento médio de ligação de Níquel (d_{av}^{Ni}) e Ferro (d_{av}^{Fe}), número de coordenação efetivo de Níquel (ECN^{Ni}) e de Ferro (ECN^{Fe}), momento magnético total de Níquel (m_T^{Ni}) e de Ferro (m_T^{Fe}).

ENCUT (eV)	ΔE_{tot}^{Ni} (eV)	ΔE_{tot}^{Fe} (eV)	d_{av}^{Ni} (Å)	d_{av}^{Fe} (Å)	ECN^{Ni}	ECN^{Fe}	m_T^{Ni} (μ_B)	m_T^{Fe} (μ_B)
200	-	-	2,283	2,309	5,847	5,874	6	8
300	-1,916	-1,825	2,381	2,401	5,929	6,149	12	12
357,323	-2,017	-0,002	2,376	2,395	5,945	6,142	12	12
400	0,060	0,070	2,375	2,393	5,943	6,146	12	12
500	0,008	0,009	2,375	2,393	5,944	6,142	12	12
600	0,000	0,000	2,374	2,393	5,943	6,142	12	12

Critério de convergência em energia: A tabela A.3 mostra os testes realizados para diferentes valores de EDIFF, que define a condição para interrupção global do *loop* eletrônico, ou seja, quando a mudança de energia total livre e a mudança da estrutura de banda entre duas etapas forem menores que EDIFF o relaxamento dos graus eletrônicos de liberdade é interrompido, assumindo valores iguais a 10^{-2} , 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} e 10^{-8} eV e descobrimos que EDIFF= 10^{-6} eV apresentou boa precisão. Esses testes foram feitos com uma caixa cúbica de lado 22 Å, ENCUT 500 eV e EDIFFG 0,01 eV/Å.

Esses testes são mostrados para nanocluster de Níquel com 15 átomos e nanocluster de Ferro também com 15 átomos. Podemos comparar na tabela A.3, algumas propriedades dos dois nanoclusters de Ferro e Níquel como energia total, comprimento médio de ligação, número de coordenação efetivo e momento magnético total.

Tabela A.3 - Testes de convergência em relação a diferença de energia (EDIFF): energia relativa total do cluster de Níquel (ΔE_{tot}^{Ni}) e do cluster de Ferro (ΔE_{tot}^{Fe}), comprimento médio de ligação de Níquel (d_{av}^{Ni}) e Ferro (d_{av}^{Fe}), número de coordenação efetivo de Níquel (ECN^{Ni}) e de Ferro (ECN^{Fe}), momento magnético total de Níquel (m_T^{Ni}) e de Ferro (m_T^{Fe}).

EDIFF (eV)	ΔE_{tot}^{Ni} (eV)	ΔE_{tot}^{Fe} (eV)	d_{av}^{Ni} (Å)	d_{av}^{Fe} (Å)	ECN^{Ni}	ECN^{Fe}	m_T^{Ni} (μ_B)	m_T^{Fe} (μ_B)
10^{-2}	0,000	-0,040	2,374	2,396	5,936	6,168	12	12
10^{-4}	0,000	-0,030	2,375	2,395	5,940	6,186	12	12
10^{-5}	0,000	-0,023	2,375	2,396	5,940	6,196	12	12
10^{-6}	0,000	0,000	2,375	2,393	5,944	6,141	12	12
10^{-7}	0,000	0,000	2,375	2,393	5,944	6,142	12	12
10^{-8}	0,000	0,000	2,375	2,393	5,944	6,140	12	12

Da tabela A.3 observamos que o valor de EDIFF = 10^{-6} eV é suficiente para interromper o relaxamento dos graus eletrônicos de liberdade dos cálculos que realizamos.

Critério de convergência em força: A tabela A.4 mostra os testes realizados para diferentes valores de EDIFFG, que define a condição de interrupção do *loop* de otimização estrutural (passos iônicos), ou seja, a relaxação estrutural pára quando a mudança na força for menor que EDDIFG. Testamos valores iguais a -0,005, -0,010, -0,015, -0,25, -0,50 e -0,1 eV/Å e descobrimos que os cálculos apresentavam boa precisão com EDDIFG igual a -0.01 eV/Å. Esses testes foram feitos com uma caixa cúbica de lado 22 Å, ENCUT 500 eV e EDIFF 10^{-6} eV.

Esses testes são mostrados para nanocluster de Níquel com 15 átomos e nanocluster de

Ferro também com 15 átomos. Podemos comparar na tabela A.4, algumas propriedades dos dois nanoclusters de Ferro e Níquel como energia relativa total, comprimento médio de ligação, número de coordenação efetivo e momento magnético total.

Tabela A.4 - Testes de convergência em relação a diferença de força (EDIFFG): energia relativa total do cluster de Níquel (ΔE_{tot}^{Ni}) e do cluster de Ferro (ΔE_{tot}^{Fe}), comprimento médio de ligação de Níquel (d_{av}^{Ni}) e Ferro (d_{av}^{Fe}), número de coordenação efetivo de Níquel (ECN^{Ni}) e de Ferro (ECN^{Fe}), momento magnético total de Níquel (m_T^{Ni}) e de Ferro (m_T^{Fe}).

EDIFFG (eV/Å)	ΔE_{tot}^{Ni} (eV)	ΔE_{tot}^{Fe} (eV)	d_{av}^{Ni} (Å)	d_{av}^{Fe} (Å)	ECN^{Ni}	ECN^{Fe}	m_T^{Ni} (μ_B)	m_T^{Fe} (μ_B)
0,1	0,0020	0,038	2,375	2,394	5,942	6,142	12	12
0,05	0,0020	0,028	2,375	2,394	5,945	6,142	12	12
0,025	0,0019	0,027	2,375	2,394	5,940	6,149	12	12
0,015	0,0019	0,0002	2,375	2,396	5,940	6,196	12	12
0,010	0,0016	0,000	2,375	2,395	5,938	6,187	12	12
0,005	0,000	0,000	2,375	2,395	5,938	6,162	12	12

Da tabela A.4 observamos que o valor de $EDIFFG = 0,01 \text{ eV}/\text{Å}$ é suficiente para interromper o *loop* de otimização estrutural (passos iônicos) dos cálculos que realizamos.

Considerando os testes realizados (Tabelas A.1, A.2, A.3 e A.4), verificamos em ambos os sistemas, que a partir de 22 Å para o tamanho de caixa, 500 eV para a energia de corte, $0,01 \text{ eV}/\text{Å}$ para as convergências em força e 10^{-6} eV para convergência em energia, são suficientes para a otimização dessas estruturas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HEER, W. A. D. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 65, n. 3, p. 611, 1993. 17, 18, 50
- [2] ALONSO, J. Electronic and atomic structure, and magnetism of transition-metal clusters. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 100, n. 2, p. 637–678, 2000. 17, 18
- [3] BALETTO, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Reviews of Modern Physics**, APS, v. 77, n. 1, p. 371, 2005. 17, 18
- [4] FERNANDO, A.; WEERAWARDENE, K. D. M.; KARIMOVA, N. V.; AIKENS, C. M. Quantum mechanical studies of large metal, metal oxide, and metal chalcogenide nanoparticles and clusters. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 115, n. 12, p. 6112–6216, 2015. 17
- [5] WHITESIDES, G. M. Nanoscience, nanotechnology, and chemistry. **Small**, Wiley Online Library, v. 1, n. 2, p. 172–179, 2005. 17
- [6] PIMENTA, M. A.; MELO, C. P. Nanociências e nanotecnologia. **Ciência e Natura**, p. 9–20, 2007. 17
- [7] SCHMID, G. The relevance of shape and size of Au₅₅ clusters. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 37, n. 9, p. 1909–1930, 2008. 17
- [8] PIOTROWSKI, M. J. et al. **Estudo de propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃**. Dissertação (Mestrado), 2009. 17
- [9] FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. **Chemical Reviews**, ACS Publications, v. 108, n. 3, p. 845–910, 2008. 18
- [10] SCHOSS, D.; WEIS, P.; HAMPE, O.; KAPPES, M. M. Determining the size-dependent structure of ligand-free gold-cluster ions. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, The Royal Society Publishing, v. 368, n. 1915, p. 1211–1243, 2010. 18
- [11] SCHMID, G.; FENSKE, D. **Metal clusters and nanoparticles**. [S.l.]: The Royal Society Publishing, 2010. 18

- [12] KAŠPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catalysis Today**, Elsevier, v. 77, n. 4, p. 419–449, 2003. 19, 41
- [13] SEH, Z. W.; KIBSGAARD, J.; DICKENS, C. F.; CHORKENDORFF, I.; NØRSKOV, J. K.; JARAMILLO, T. F. Combining theory and experiment in electrocatalysis: Insights into materials design. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 355, n. 6321, p. 4998, 2017. 19
- [14] KISKINOVA, M.; PIRUG, G.; BONZEL, H. Interaction of NO with potassium promoted Pt(111). **Surface Science**, Elsevier, v. 140, n. 1, p. 1–17, 1984. 19
- [15] CORNISH, J. C.; AVERY, N. R. Adsorption of N₂, O₂, N₂O and NO on Ir(111) by EELS and TPD. **Surface Science**, Elsevier, v. 235, n. 2-3, p. 209–216, 1990. 19
- [16] STÖHR, J.; JAEGER, R. Absorption–edge resonances, core–hole screening, and orientation of chemisorbed molecules: CO, NO, and N₂ on Ni(100). **Physical Review B**, APS, v. 26, n. 8, p. 4111, 1982. 19, 20, 48
- [17] STÖHR, J.; BABERSCHKE, K.; JAEGER, R.; TREICHLER, R.; BRENNAN, S. Orientation of chemisorbed molecules from surface-absorption fine–structure measurements: CO and NO on Ni(100). **Physical Review Letters**, APS, v. 47, n. 5, p. 381, 1981. 19, 20, 48
- [18] GE, Q.; JENKINS, S.; KING, D. Localisation of adsorbate–induced demagnetisation: CO chemisorbed on Ni{110}. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, v. 327, n. 3-4, p. 125–130, 2000. 19, 20, 48
- [19] PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; ZENG, Z.; SILVA, J. L. D. Adsorption of NO on the Rh₁₃, Pd₁₃, Ir₁₃, and Pt₁₃ clusters: A density functional theory investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 116, n. 38, p. 20540–20549, 2012. 19
- [20] ENDOU, A.; YAMAUCHI, R.; KUBO, M.; STIRLING, A.; MIYAMOTO, A. Adsorption of NO on rhodium and palladium clusters: a density functional study. **Applied Surface Science**, Elsevier, v. 119, n. 3-4, p. 318–320, 1997. 20
- [21] GUTSEV, G.; MOCHENA, M.; JOHNSON, E.; JR, C. B. Dissociative and associative attachment of NO to iron clusters. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 125, n. 19, p. 194312, 2006. 20

- [22] ZHOU, J.; XIAO, F.; WANG, W.-N.; FAN, K.-N. Theoretical study of the interaction of nitric oxide with small neutral and charged silver clusters. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, Elsevier, v. 818, n. 1-3, p. 51–55, 2007. 20
- [23] GHOSH, P.; PUSHPA, R.; GIRONCOLI, S. de; NARASIMHAN, S. Interplay between bonding and magnetism in the binding of NO to Rh clusters. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 128, n. 19, p. 194708, 2008. 20
- [24] LACAZE-DUFAURE, C.; ROQUES, J.; MIJOLE, C.; SICILIA, E.; RUSSO, N.; ALEXIEV, V.; MINEVA, T. A DFT study of the NO adsorption on Pd_n (n= 1–4) clusters. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, Elsevier, v. 341, n. 1-2, p. 28–34, 2011. 20
- [25] SURNEV, L.; XU, Z.; JR, J. Y. Study of the adsorption of CO on Ni(111): interrelation between various bonding modes of chemisorbed CO. **Surface Science**, Elsevier, v. 201, n. 1-2, p. 1–13, 1988. 20, 48
- [26] TRACY, J. Structural influences on adsorption energy. ii. CO on Ni(100). **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 56, n. 6, p. 2736–2747, 1972. 20, 48
- [27] PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; SILVA, J. L. D. Density functional theory investigation of 3d, 4d, and 5d 13–atom metal clusters. **Physical Review B**, APS, v. 81, n. 15, p. 155446, 2010. 20
- [28] _____. Platinum-Based Nanoalloys Pt_nTM_{55–n} (TM= Co, Rh, Au): A density functional theory investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 116, n. 34, p. 18432–18439, 2012. 20
- [29] GUEDES-SOBRINHO, D.; NOMIYAMA, R. K.; CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; SILVA, J. L. D. Structure, Electronic, and Magnetic Properties of Binary Pt_nTM_{55–n} (TM= Fe, Co, Ni, Cu, Zn) Nanoclusters: A Density Functional Theory Investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 119, n. 27, p. 15669–15679, 2015. 20
- [30] PIOTROWSKI, M. J.; UNGUREANU, C. G.; TERESHCHUK, P.; BATISTA, K. E.; CHAVES, A. S.; GUEDES-SOBRINHO, D.; SILVA, J. L. D. Theoretical study of the structural, energetic, and electronic properties of 55–atom metal nanoclusters: A DFT investigation within van der Waals corrections, spin–orbit coupling, and PBE+U of 42 metal systems. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 120, n. 50, p. 28844–28856, 2016. 20

- [31] CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; SILVA, J. L. D. Evolution of the structural, energetic, and electronic properties of the 3d, 4d, and 5d transition-metal clusters (30 TM_n systems for $n= 2-15$): A density functional theory investigation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 23, p. 15484–15502, 2017. 15, 20, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 59, 61
- [32] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur quantentheorie der molekeln. **Annalen der Physik**, Wiley Online Library, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. 25
- [33] BORN, M.; HUANG, K. **Dynamical theory of crystal lattices**. [S.l.]: Clarendon press, 1954. 25
- [34] HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. [S.l.], 1928. v. 24, n. 1, p. 111–132. 26
- [35] FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 61, n. 1-2, p. 126–148, 1930. 26
- [36] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. 26, 27, 29
- [37] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. 26, 29
- [38] THOMAS, L. H. The motion of the spinning electron. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 117, n. 2945, p. 514, 1926. 26
- [39] FERMI, E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theorie des periodischen systems der elemente. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 48, n. 1-2, p. 73–79, 1928. 26
- [40] PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, APS, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992. 33, 34
- [41] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. 33, 34, 41

- [42] BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, APS, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994. 35
- [43] KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Physical Review B**, APS, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996. 39
- [44] ROTH, C. M.; NEAL, B. L.; LENHOFF, A. M. van der waals interactions involving proteins. **Biophysical Journal**, Elsevier, v. 70, n. 2, p. 977–987, 1996. 40
- [45] TERESHCHUK, P.; SILVA, J. L. D. Ethanol and water adsorption on close-packed 3d, 4d, and 5d transition-metal surfaces: a density functional theory investigation with van der waals correction. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 116, n. 46, p. 24695–24705, 2012. 40
- [46] KENT, P.; GANESH, P.; YOON, M.; KIM, J.; REBOREDO, F. Binding and diffusion of lithium in graphite: Quantum monte-carlo benchmarks and validation of van der waals density functional methods. In: **APS March Meeting Abstracts**. [S.l.: s.n.], 2013. 40
- [47] GOBRE, V. V.; TKATCHENKO, A. Scaling laws for van der waals interactions in nanostructured materials. **Nature Communications**, Nature Publishing Group, v. 4, p. 2341, 2013. 40
- [48] DALMASCHIO, C. J.; FIRMIANO, E. G. da S.; PINHEIRO, A. N.; SOBRINHO, D. G.; MOURA, A. F. de; LEITE, E. R. Nanocrystals self-assembled in superlattices directed by the solvent–organic capping interaction. **Nanoscale**, The Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 12, p. 5602–5610, 2013. 40
- [49] YASUI, K.; KATO, K. Oriented attachment of cubic or spherical BaTiO₃ nanocrystals by van der Waals torque. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 119, n. 43, p. 24597–24605, 2015. 40
- [50] FREIRE, R. L.; GUEDES-SOBRINHO, D.; KIEJNA, A.; SILVA, J. L. D. Comparison of the Performance of van der Waals Dispersion Functionals in the Description of Water and Ethanol on Transition Metal Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 122, n. 3, p. 1577–1588, 2018. 40
- [51] GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRlich, S.; KRIEG, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **The Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010. 40

- [52] COX, A.; LOUDERBACK, J.; BLOOMFIELD, L. Experimental observation of magnetism in rhodium clusters. **Physical Review Letters**, APS, v. 71, n. 6, p. 923, 1993. 41
- [53] COX, A.; LOUDERBACK, J.; APSEL, S.; BLOOMFIELD, L. Magnetism in 4d-transition metal clusters. **Physical Review B**, APS, v. 49, n. 17, p. 12295, 1994. 41
- [54] BLUM, V.; GEHRKE, R.; HANKE, F.; HAVU, P.; HAVU, V.; REN, X.; REUTER, K.; SCHEFFLER, M. Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals. **Computer Physics Communications**, Elsevier, v. 180, n. 11, p. 2175–2196, 2009. 41
- [55] HAVU, V.; BLUM, V.; HAVU, P.; SCHEFFLER, M. Efficient $O(N)$ integration for all-electron electronic structure calculation using numeric basis functions. **Journal of Computational Physics**, Elsevier, v. 228, n. 22, p. 8367–8379, 2009. 41
- [56] AVERILL, F.; ELLIS, D. E. An efficient numerical multicenter basis set for molecular orbital calculations: application to fecl₄. **The journal of chemical physics**, AIP, v. 59, n. 12, p. 6412–6418, 1973. 41
- [57] ZUNGER, A.; FREEMAN, A. J. Self-consistent numerical-basis-set linear-combination-of-atomic-orbitals model for the study of solids in the local density formalism. **Physical Review B**, APS, v. 15, n. 10, p. 4716, 1977. 41
- [58] HOLCOMB, D. K. **Introductio to solid state physics**. [S.l.]: Amer inst physics circulation fulfillment DIV, 500 Sunnyside BLVD, Woodbury, 1967. 43
- [59] HOPPE, R. Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR). **Zeitschrift für Kristallographie–Crystalline Materials**, De Gruyter Oldenbourg, v. 150, n. 1-4, p. 23–52, 1979. 45
- [60] _____. The coordination number—an inorganic chameleon. **Angewandte Chemie International Edition in English**, Wiley Online Library, v. 9, n. 1, p. 25–34, 1970. 45
- [61] STEARNS, M. Magnetic properties of metals. **Landolt-Börnstein New Series III/19a (Springer Verlag, Berlin 1986)**, p. 72–81, 1986. 47, 59
- [62] HINO, M.; ARATA, K. Synthesis of highly active superacids of SO₄/ZrO₂ with Ir, Pt, Rh, Ru, Os, and Pd substances for reaction of butane. **Catalysis Letters**, Springer, v. 30, n. 1-4, p. 25–30, 1994. 47
- [63] KUA, J.; GODDARD, W. A. Oxidation of methanol on 2nd and 3rd row group viii transition metals (Pt, Ir, Os, Pd, Rh, and Ru): application to direct methanol fuel cells.

- Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 121, n. 47, p. 10928–10941, 1999. 47
- [64] ALAYOGLU, S.; EICHHORN, B. Rh-Pt bimetallic catalysts: synthesis, characterization, and catalysis of core-shell, alloy, and monometallic nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 130, n. 51, p. 17479–17486, 2008. 47
- [65] THIRUPATHI, B.; SMIRNIOTIS, P. G. Co-doping a metal (Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ce, and Zr) on Mn/TiO₂ catalyst and its effect on the selective reduction of NO with NH₃ at low-temperatures. **Applied Catalysis B: Environmental**, Elsevier, v. 110, p. 195–206, 2011. 47
- [66] XIONG, L.; MANTHIRAM, A. Effect of atomic ordering on the catalytic activity of carbon supported PtM (M= Fe, Co, Ni, and Cu) alloys for oxygen reduction in pemfcs. **Journal of the Electrochemical Society**, The Electrochemical Society, v. 152, n. 4, p. A697–A703, 2005. 47
- [67] LIU, C.; CUNDARI, T. R.; WILSON, A. K. CO₂ reduction on transition metal (Fe, Co, Ni, and Cu) surfaces: In comparison with homogeneous catalysis. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 116, n. 9, p. 5681–5688, 2012. 47
- [68] LIU, B. H.; LI, Z. P.; SUDA, S. Nickel-and cobalt-based catalysts for hydrogen generation by hydrolysis of borohydride. **Journal of Alloys and Compounds**, Elsevier, v. 415, n. 1-2, p. 288–293, 2006. 47
- [69] ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Equilibria of decomposition reactions of carbon monoxide and methane over nickel catalysts. **Journal of Catalysis**, Elsevier, v. 27, n. 3, p. 343–356, 1972. 47
- [70] BRADFORD, M. C.; VANNICE, M. A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts i. catalyst characterization and activity. **Applied Catalysis A: General**, Elsevier, v. 142, n. 1, p. 73–96, 1996. 47
- [71] BOEHM, H. Carbon from carbon monoxide disproportionation on nickel and iron catalysts: Morphological studies and possible growth mechanisms. **Carbon**, Elsevier, v. 11, n. 6, p. 583–590, 1973. 47
- [72] LALIBERTÉ, M. Exposition environnementale et intoxication au monoxyde de carbone. **Bulletin D' information Toxicologique**, n. 3, p. 1–12, 2001. 48
- [73] JR, S. M. M.; BILLIAR, T. R. New insights into the regulation of inducible nitric oxide synthesis. **American Journal of Physiology-Endocrinology And**

- Metabolism**, American Physiological Society Bethesda, MD, v. 266, n. 6, p. E829–E839, 1994. 48
- [74] JAMES, S. L. Role of nitric oxide in parasitic infections. **Microbiol. Mol. Biol. Rev.**, Am Soc Microbiol, v. 59, n. 4, p. 533–547, 1995. 49
- [75] FURCHGOTT, R. F.; ZAWADZKI, J. V. The obligatory role of endothelial cells in the relaxation of arterial smooth muscle by acetylcholine. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 288, n. 5789, p. 373, 1980. 49
- [76] IGNARRO, L. J.; BYRNS, R. E.; BUGA, G. M.; WOOD, K. S. Endothelium-derived relaxing factor from pulmonary artery and vein possesses pharmacologic and chemical properties identical to those of nitric oxide radical. **Circulation Research**, Am Heart Assoc, v. 61, n. 6, p. 866–879, 1987. 49
- [77] MONCADA, S.; RADOMSKI, M. W.; PALMER, R. M. Endothelium-derived relaxing factor: identification as nitric oxide and role in the control of vascular tone and platelet function. **Biochemical Pharmacology**, Elsevier, v. 37, n. 13, p. 2495–2501, 1988. 49
- [78] PALMER, R. M.; FERRIGE, A.; MONCADA, S. Nitric oxide release accounts for the biological activity of endothelium-derived relaxing factor. **Nature**, Nature Publishing Group, v. 327, n. 6122, p. 524, 1987. 49
- [79] RADOMSKI, M.; PALMER, R.; MONCADA, S. Comparative pharmacology of endothelium-derived relaxing factor, nitric oxide and prostacyclin in platelets. **British Journal of Pharmacology**, Wiley Online Library, v. 92, n. 1, p. 181–187, 1987. 49
- [80] ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. [S.l.]: Bookman Editora, 2018. 49
- [81] HUBER, K.-P. **Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. 50
- [82] KLEINSCHMIDT, M.; FLEIG, T.; MARIAN, C. M. Kramers–Type Splitting in the $X^2\Pi$ and $a^4\Sigma^-$ States of CH and CD Calculated in a Hund’s Case (a) Basis. **Journal of Molecular Spectroscopy**, Elsevier, v. 211, n. 2, p. 179–188, 2002. 50, 58
- [83] CHU, X.; XIANG, M.; ZENG, Q.; ZHU, W.; YANG, M. Competition between monomer and dimer fragmentation pathways of cationic Cu_N clusters of $N=2-20$. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, IOP Publishing, v. 44, n. 20, p. 205103, 2011. 50

- [84] MOLAYEM, M.; GRIGORYAN, V. G.; SPRINGBORG, M. Theoretical determination of the most stable structures of Ni_mAg_n bimetallic nanoalloys. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 115, n. 15, p. 7179–7192, 2011. 50
- [85] GRIGORYAN, V. G.; SPRINGBORG, M. Structural and energetic properties of nickel clusters: $2 \leq n \leq 150$. **Physical Review B**, APS, v. 70, n. 20, p. 205415, 2004. 51
- [86] SONG, W.; LU, W.-C.; WANG, C.; HO, K. Magnetic and electronic properties of the nickel clusters Ni_n ($n \leq 30$). **Computational and Theoretical Chemistry**, Elsevier, v. 978, n. 1-3, p. 41–46, 2011. 51
- [87] NAYAK, S. K.; KHANNA, S.; RAO, B.; JENA, P. Physics of nickel clusters: energetics and equilibrium geometries. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 101, n. 6, p. 1072–1080, 1997. 51
- [88] GÖPEL, W.; WIECHMANN, B. Magnetic anisotropies of single domain particles as determined by ferromagnetic resonance (FMR). **Journal of Vacuum Science and Technology**, AVS, v. 20, n. 2, p. 219–225, 1982. 57, 58
- [89] FEIGERLE, C.; SEILER, A.; PENA, J.; CELOTTA, R.; PIERCE, D. T. CO chemisorption on Ni (110): effect on surface magnetism. **Physical Review Letters**, APS, v. 56, n. 20, p. 2207, 1986. 57, 58
- [90] GE S. J. JENKINS, D. A. K. Q. Localisation of adsorbate-induced demagnetisation: CO chemisorbed on Ni (110). **Chemical Physical Letters**, v. 327, p. 125, 2000. 57, 58
- [91] RAATZ, F.; SALAHUB, D. Chemisorption and magnetism: CO on Ni clusters. **Surface Science Letters**, Elsevier, v. 146, n. 2-3, p. L609–L615, 1984. 58
- [92] _____. Electronic and magnetic structure of CO on nickel clusters. **Surface Science**, Elsevier, v. 176, n. 1-2, p. 219–248, 1986. 58

