

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



Tese de Doutorado

Título: Estudo Computacional de Primeiros Princípios dos Efeitos de Ligantes nas Propriedades Estruturais, Energéticas e Eletrônicas de Nanoclusters e Nanoligas

Krys Elly de Araújo Batista

Pelotas, 2020

Krys Elly de Araújo Batista

**Estudo Computacional de Primeiros Princípios dos Efeitos de
Ligantes nas Propriedades Estruturais, Energéticas e
Eletrônicas de Nanoclusters e Nanoligas**

Tese de Doutorado 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 Doutor em Física.

Orientador: Maurício Jeomar Piotrowski

Coorientador: Juarez Lopes Ferreira da Silva

Pelotas, 2020

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

B333e Batista, Krys Elly de Araújo

Estudo computacional de primeiros princípios dos efeitos de ligantes nas propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de nanoclusters e nanoligas / Krys Elly de Araújo Batista ; Maurício Jeomar Piotrowski, orientador ; Juarez Lopes Ferreira da Silva, coorientador. — Pelotas, 2020.

168 f. : il.

Tese (Doutorado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2020.

1. DFT. 2. Metais de transição. 3. Nanocluster. 4. Adsorção. 5. Ligantes. I. Piotrowski, Maurício Jeomar, orient. II. Silva, Juarez Lopes Ferreira da, coorient. III. Título.

CDD : 530.41

Krys Elly de Araújo Batista

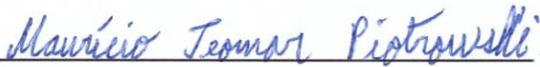
Título: Estudo Computacional de Primeiros Princípios dos Efeitos de Ligantes nas Propriedades Estruturais, Energéticas e Eletrônicas de Nanoclusters e Nanoligas

Tese de Doutorado aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Doutor em Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 26 de junho de 2020

Banca examinadora:

Maurício Jeomar Piotrowski (Orientador)



Doutor em Física
Univ. Federal de Pelotas

Mateus Meneghetti Ferrer



Dr. em Química
Univ. Federal de Pelotas

Cláudia Lange dos Santos



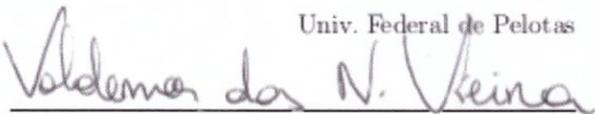
Dra. em Física
Univ. Franciscana

Mario Lucio Moreira



Dr. em Ciências
Univ. Federal de Pelotas

Valdemar das Neves Vieira



Dr. em Ciências
Univ. Federal de Pelotas

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade, apesar dos percalços, me deu forças e discernimento para concluir mais essa etapa.

À minha família, em especial aos meus pais, Ranes e Cleide, pelo amor incondicional, incentivo, apoio e por sempre acreditarem em mim, mesmo nos momentos difíceis. Vocês são meus exemplos de vida e superação.

À família que me acolheu nesses últimos anos, principalmente ao meu companheiro de todas as horas, obrigada pelo incentivo e companheirismo.

Ao professor e orientador, Dr. Maurício J. Piotrowski, pelos ensinamentos, disponibilidade, incentivo e apoio durante a minha trajetória acadêmica na pós-graduação.

Ao professor e co-orientador Juarez L. F. Da Silva pela colaboração e parceria neste período. Agradeço pela experiência, aprendizado e suporte oferecidos principalmente durante o período que fiquei em São Carlos, no grupo QTNano.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq; à Fundação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pela bolsa e auxílio financeiro para viagens de congressos; e ao Programa de Pós-Graduação em Física pela oportunidade.

Aos professores, pesquisadores e colegas que contribuíram para que pudesse chegar até aqui, por fim, ao estado do Rio Grande do Sul, em especial, Pelotas, que me acolheu em mais essa fase da minha vida.

Sou muito grata a todos!

RESUMO

BATISTA, Krys Elly de Araújo, **Estudo Computacional de Primeiros Princípios dos Efeitos de Ligantes nas Propriedades Estruturais, Energéticas e Eletrônicas de Nanoclusters e Nanoligas** 2020, 168p. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2020.

Nesta tese realizamos um estudo teórico baseado em cálculos da teoria do funcional da densidade com correções de van der Waals D3, a fim investigar as propriedades de adsorção molecular e efeitos de ligantes em nanoclusters com 13 e 55 átomos e nanoligas com 55 átomos. Primeiro realizamos a adsorção molecular de CO_2 nos nanoclusters com 13 átomos de Metais de Transição (MT = Ru, Rh, Pd, Ag), onde nossos resultados mostraram que a energia de adsorção é mais intensa para metais do início da série 4d, aumentando de Ru para Ag, exceto na configuração ICO (icosaédrica). Além disso, a adsorção sobre esses sistemas, mudou a geometria da molécula, assumindo a forma angular. Nesses casos, o processo de adsorção sobre os clusters acontece através do mecanismo de interação denominado quimissorção para CO_2 angular e fisissorção para CO_2 linear. Assim, a ativação de CO_2 ocorre somente através de quimissorção, onde o cluster transfere carga para a molécula, tornando-a aniônica, sendo comprovado por nossas análises de carga efetiva de Bader e frequência vibracional. Para estudar o efeito de ligante sobre esses nanoclusters, realizamos a adsorção de 6CO sobre cinco modelos estruturais para cada sistema. Assim, verificamos que ocorre mudança de estabilidade, onde as configurações mais estáveis (LOW) são ICO, exceto para Ru. A mudança de estabilidade ocorre devido ao aumento do comprimento médio de ligação da configuração LOW em relação a configuração mais estável sem molécula, onde a geometria do nanocluster desempenha um papel importante na estabilização. Nesses sistemas, a ligação C-MT é mais intensa que a ligação C-O, o que torna a configuração LOW mais estável. Além disso, verificamos que a mudança de estabilidade ocorre com 3 (Ru_{13}), 4 (Rh_{13}), 2 (Pd_{13}) e 4 (Ag_{13}) moléculas de CO, onde a energia de adsorção reduz a intensidade com o aumento no número de ligantes. Assim, quanto maior o número de ligantes, mais estável será o sistema, pois ocorre redução no número de sítios ativos e consequentemente, reduz a intensidade da energia de adsorção. Por fim, realizamos a adsorção de CO, NO e H_2 sobre sistemas maiores (nanocluster e nanoligas de PdAu com 55 átomos), onde consideramos as principais propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas em relação à composição de Pd. Obtivemos as estruturas mais estáveis para os nanoclusters e nanoligas e, com base na *excess energy*, identificamos a configuração com maior estabilidade, $n = 20$. Para a adsorção molecular, consideramos Pd_{55} , Au_{55} e $\text{Pd}_{20}\text{Au}_{35}$, nos quais verificamos que os sistemas com NO (H_2) adsorvido têm energias de adsorção mais (menos) intensas (em módulo). Assim, as moléculas preferem o sítio *top*, onde os átomos de Au encontram-se na região de superfície (átomos diretamente expostos ao vácuo) e átomos de Pd na região de caroço. No entanto, as interações molécula-Pd são mais intensas (em módulo) que as interações molécula-Au, uma vez que o centro de gravidade dos estados *d* ocupados do Pd está mais próximo à energia de Fermi

do que o do Au. Dessa forma, verificamos que o tamanho e composição do nanocluster é importante no processo de adsorção.

Palavras Chave: DFT, Metais de Transição, Nanocluster, Adsorção, Ligantes

ABSTRACT

BATISTA, Krys Elly de Araújo, **First-Principles Computational Study of the Effects of Ligands on the Structural, Energetic and Electronic Properties of Nanoclusters and Nanoalloys** 2020, 168p. Thesis (Doctorate Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2020.

In this thesis we performed a theoretical study based on density functional theory calculations within van der Waals D3 corrections, in order to investigate the properties of molecular adsorption and effects of ligands in nanoclusters with 13 and 55 atoms and nanoalloys with 55 atoms. First, we performed the molecular adsorption of CO₂ on 13-atom TM nanoclusters (TM = Ru, Rh, Pd, Ag), where our results showed that the adsorption energy is more intense for metals from the beginning of the 4*d* series, increasing from Ru to Ag, except in the ICO (icosahedral) configuration. Furthermore, adsorption on these systems changed the geometry of the molecule, taking on an angular shape. In these cases, the adsorption process on clusters happens through the interaction mechanism namely chemisorption for angular CO₂ and physisorption for linear CO₂. Thus, the activation of CO₂ occurs only through chemisorption, in which the cluster transfers charge to the molecule, making it anionic, being proven by our analysis of Bader effective charge and vibrational frequency. To study the effect of ligand on these nanoclusters, we performed the adsorption of 6CO on five structural models for each system. Thus, we verify that there is a change stability, where the lowest energy configurations (LOW) are ICO, except for Ru. The change stability occurs due to the increase in the average bond length of the LOW configuration compared to the more stable configuration without a molecule, where the geometry of the nanocluster plays an important role in stabilization. In these systems, the C-TM interaction is more intense than the C-O interaction, which makes the LOW configuration more stable. In addition, we verified that the stability change occurs with 3 (Ru₁₃), 4 (Rh₁₃), 2 (Pd₁₃) and 4 (Ag₁₃) CO molecules, where the adsorption energy reduces the intensity with the increase in number of ligands. Thus, the greater the number of ligands, the more stable the system will be, as there is a reduction in the number of active sites and consequently, it reduces the intensity of the adsorption energy. Finally, we performed the adsorption of CO, NO and H₂ on larger systems (nanocluster and nanoalloys of PdAu with 55 atoms), where we consider the main energetic, structural and electronic properties in relation to the composition of Pd. We obtained the lowest energy configurations for nanoclusters and nanoalloys and, based on excess energy, we identified the configuration with maximum stability, $n = 20$. For molecular adsorption, we consider Pd₅₅, Au₅₅ and Pd₂₀Au₃₅, in which we verified that systems with adsorbed NO (H₂) have more (less) intense adsorption energies (in modulus). Thus, the molecules prefer the top site, where the Au atoms are found in the surface region (atoms directly exposed to the vacuum) and Pd atoms in the core region. However, the molecule-Pd interactions are more intense (in modulus) than the molecule-Au interactions, since the center of gravity of the

occupied d states of the Pd is closer to the Fermi energy than of Au. Thus, we verified that the size and composition of the nanocluster is important in the adsorption process.

Key-words: DFT, Transition Metals, Nanocluster, Adsorption, Ligands

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1 INTRODUÇÃO	25
1.1 Clusters, Nanoclusters e Nanoligas	25
1.2 Adsorção Molecular e Efeito de Ligantes	27
1.2.1 Adsorção de CO ₂ sobre Nanoclusters de 13 átomos	28
1.2.2 Efeitos de Ligantes CO em MT ₁₃	29
1.2.3 Adsorção sobre Nanoclusters e Nanoligas	31
1.3 Objetivos	33
1.3.1 Geral	33
1.3.2 Específicos	33
2 METODOLOGIA	35
2.1 Problema de Muitos Corpos	35
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	36
2.3 Teoria do Funcional da Densidade	38
2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn	39
2.3.2 Método de Kohn-Sham	41
2.4 Funcionais de Troca e Correlação	45
2.4.1 Aproximação de Gradiente Generalizado	45
2.4.2 Correções de van der Waals	47
2.5 Método de Resolução das Equações de KS	48
2.5.1 Método PAW	48
2.6 Pacote Computacional	55
2.7 Método não supervisionado <i>K-means</i>	57
2.8 Principais Análises	58
2.8.1 Análises Estruturais	58
2.8.2 Análises Energéticas	59
2.8.3 Análise de Carga	61
2.8.4 Análise Eletrônica	61

2.8.5	Análise de Correlação	61
3	ADSORÇÃO DE CO₂ SOBRE NANOCUSTERS DE 13 ÁTOMOS	
	(MT ₁₃ = Ru, Rh, Pd e Ag)	63
3.1	Sistemas em Fase Gasosa: CO ₂ e Nanoclusters MT ₁₃	63
3.2	Adsorção de CO ₂ sobre MT ₁₃	64
3.2.1	Geração das Configurações	64
3.2.2	Energia de Adsorção	66
3.2.3	Sítios de Adsorção	67
3.2.4	Comprimento de Ligação e Ângulo de CO ₂	69
3.2.5	Carga Efetiva de Bader	71
3.2.6	Frequência Vibracional Molecular	72
3.2.7	Correlação de Spearman	73
3.3	Discussão	75
4	EFEITOS DE LIGANTES CO SOBRE NANOCUSTERS DE 13	
	ÁTOMOS (MT₁₃ = Ru₁₃, Rh₁₃, Pd₁₃ e Ag₁₃)	77
4.1	Sistemas em Fase Gasosa: CO e Nanoclusters MT ₁₃	77
4.2	MT ₁₃ Protegidos por 6CO	77
4.2.1	Geração das Configurações	78
4.2.2	Estabilidade Relativa de 6CO/MT ₁₃	79
4.2.3	Mudança de Estabilidade	80
4.2.4	Propriedades de Adsorção <i>versus</i> o Número de CO	82
4.3	Discussão	85
5	ADSORÇÃO MOLECULAR DE CO, NO E H₂ SOBRE NANOCUS-	
	TERS E NANOLIGAS DE PdAu	87
5.1	Moléculas de CO, NO e H ₂	87
5.2	Nanoclusters Monometálicos - Pd ₅₅ e Au ₅₅	88
5.2.1	Geração das Estruturas	88
5.2.2	Propriedades Energéticas e Estruturais	89
5.3	Nanoligas - Pd _n Au _{55-n}	91
5.3.1	Geração das Estruturas	91
5.3.2	Energia de Excesso (<i>Excess Energy</i>)	92
5.3.3	Parâmetro de Ordem de Ligação	94
5.3.4	Função de Distribuição Radial	95
5.3.5	Comprimento Médio de Ligação e Número de Coordenação Efetivo	96
5.3.6	Carga Efetiva de Bader	97
5.3.7	Centro de Gravidade dos Estados <i>d</i> Ocupados	98

5.3.8	Mecanismo de Formação das Nanoligas - Pd _n Au _{55-n}	98
5.4	Adsorção de CO, NO e H ₂ sobre os NCs Monometálicos e Bimetálicos	100
5.4.1	Geração das Estruturas	100
5.4.2	Sítio de Adsorção	100
5.4.3	Energia de Adsorção	101
5.4.4	Parâmetros Estruturais	103
5.4.5	Frequência Vibracional	103
5.4.6	Discussão	104
6	CONCLUSÕES	105
A	APÊNDICE I	109
A.1	Métodos Antecessores à Teoria do Funcional da Densidade	109
A.2	Aproximação de Densidade Local (LDA - <i>Local Density Approximation</i>)	111
A.3	Sistemas Periódicos e Não-Periódicos	112
A.4	Testes de Convergência	115
B	APÊNDICE II	121
B.1	Frequência Vibracional	121
C	APÊNDICE III	123
C.1	Propriedades Energéticas e Estruturais - 6CO/Ru ₁₃	123
C.2	Propriedades Energéticas e Estruturais - 6CO/Rh ₁₃	124
C.3	Propriedades Energéticas e Estruturais - 6CO/Pd ₁₃	125
C.4	Propriedades Energéticas e Estruturais - 6CO/Ag ₁₃	126
C.5	Propriedades Energéticas e Estruturais - nCO/MT ₁₃ (pGMC)	127
C.6	Energia Relativa Total para nCO/Ru ₁₃	127
D	APÊNDICE IV	129
D.1	<i>Bulk</i> de Pd e Au	129
D.1.1	Estrutura Cristalina e Parâmetros Estruturais	130
D.1.2	Propriedades Eletrônicas	131
D.2	Moléculas de CO, NO e H ₂	133
D.3	Nanoclusters Monometálicos - Pd ₅₅ e Au ₅₅	134
D.3.1	Propriedades Energéticas	135
D.3.2	Propriedades Eletrônicas	136
D.4	Nanoligas de Pd _n Au _{55-n}	137
D.4.1	Estruturas mais estáveis e isômeros para Pd _n Au _{55-n}	137
D.4.2	Propriedades Eletrônicas	138

D.5	Adsorção de CO, NO e H ₂ sobre PdAu	140
D.5.1	Sistemas Adsorvidos Mais Estáveis	140
D.5.2	Propriedades Estruturais	141
D.5.3	Estrutura Eletrônica	143
D.5.4	Carga Efetiva de Bader	146
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		149

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
2.1 Esquema dos métodos PPs e AW	49
2.2 Representação esquemática do método PAW	50
3.1 Configurações mais estáveis - MT_{13}	64
3.2 Energia de adsorção - CO_2/MT_{13}	66
3.3 Propriedades de adsorção - CO_2/MT_{13}	68
3.4 Comprimento de ligação C-O C-O* e C-O** - CO_2/MT_{13}	70
3.5 Espectro infravermelho - CO_2/MT_{13}	72
3.6 Correlação de Spearman - CO_2/MT_{13}	74
4.1 Estruturas representativas - $6CO/MT_{13}$	79
4.2 Energia relativa total - nCO/MT_{13}	82
4.3 Propriedades de adsorção - nCO/MT_{13}	83
5.1 Configurações de teste - MT_{55}	89
5.2 Esquema representativo de geração das nanoligas - Pd_nAu_{55-n}	91
5.3 Configurações mais estáveis - Pd_nAu_{55-n}	93
5.4 Propriedades energética, estruturais, eletrônica e de carga - Pd_nAu_{55-n}	94
5.5 Função de distribuição radial - Pd_nAu_{55-n}	95
5.6 Configurações mais estáveis dos NCs com moléculas	101
5.7 Propriedades dos sistemas adsorvidos	102
A.1 Representação esquemática da aproximação de supercélula	113
A.2 Testes de convergência para <i>bulk</i>	116
D.1 Estruturas cristalinas	129
D.2 Densidade de estados (DOS) para o bulk de Pd e Au	132
D.3 Número de configurações geradas - MT_{55}	135
D.4 Densidade local de estados, LDOS - Pd_nAu_{55-n}	139
D.5 Densidade local de estados, LDOS, para os NCs com moléculas	143
D.6 Centro de gravidade dos estados d ocupados, ε_d , para os NCs com moléculas	145
D.7 Momento magnético total, m_T , para os NCs com moléculas	146
D.8 Carga efetiva de Bader, Q_{eff}^B , para os NCs com moléculas	146

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
3.1 Propriedade NCs - CO ₂ /MT ₁₃	65
3.2 Propriedades de adsorção - CO ₂ /MT ₁₃	69
4.1 Propriedades - MT ₁₃ e 6CO/MT ₁₃	81
4.2 Propriedades Energéticas e Estruturais - <i>n</i> CO/MT ₁₃ (LOW)	84
A.1 Teste de convergência para o tamanho da caixa	118
A.2 Teste de convergência da energia de corte	118
A.3 Teste de convergência em energia	119
A.4 Teste de convergência em força	119
B.1 Frequência vibracional - CO ₂ /MT ₁₃	121
C.1 Propriedades Energéticas e Estruturais - 6CO/Ru ₁₃	123
C.2 Propriedades Energéticas e Estruturais - 6CO/Rh ₁₃	124
C.3 Propriedades Energéticas e Estruturais - 6CO/Pd ₁₃	125
C.4 Propriedades Energéticas e Estruturais - 6CO/Ag ₁₃	126
C.5 Propriedades Energéticas e Estruturais - <i>n</i> CO/MT ₁₃ (pGMC)	127
C.6 Energia relativa total - <i>n</i> CO/Ru ₁₃	128
D.1 Propriedades dos <i>bulks</i>	130
D.2 Propriedades das moléculas	134
D.3 Propriedades dos NCs	136
D.4 Diferenças energéticas: Pd _{<i>n</i>} Au _{55-<i>n</i>}	138
D.5 Diferenças energéticas para os NCs com moléculas	141
D.6 Comprimento médio de ligação e número de coordenação efetivo dos NCs sem molécula e com molécula	141
D.7 Distância de ligação da molécula em relação ao NC	142
D.8 Comprimento de ligação das moléculas	143

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

MT	–	Metal de Transição
NC	–	Nanocluster
NP	–	Nanopartícula
DFT	–	Teoria do Funcional da Densidade
BO	–	Born-Oppenheimer
HF	–	Hartree-Fock
HK	–	Hohenberg-Kohn
TF	–	Thomas-Fermi
KS	–	Kohn-Sham
LDA	–	Aproximação de Densidade Local
GGA	–	Aproximação de Gradiente Generalizado
PBE	–	Perdew-Burke-Ernzerhof
vdW	–	van der Waals
ZB	–	Zona de Brillouin
PAW	–	Projektor de Ondas Aumentadas
PP	–	Pseudopotenciais
AW	–	Ondas Aumentadas
VASP	–	<i>Viena Ab initio Simulation Package</i>
ECN	–	Número de Coordenação Efetivo
CN	–	Número de Coordenação
LOW	–	Configuração mais Estável
pGMC	–	<i>putative Global Minimum Configuration</i>
ICO	–	Icosaédro
FCC	–	Cúbica de Face Centrada
DRC	–	Distorcida com Carço Reduzido
DOS	–	Densidade de Estados
LDOS	–	Densidade Local de Estados

1 INTRODUÇÃO

Atualmente a nanociência e a nanotecnologia destacam-se de maneira promissora, especialmente na indústria com inúmeras aplicações no campo tecnológico [1–3]. A nanociência compreende o estudo de objetos e sistemas em dimensão nanométrica, onde um nanômetro corresponde a 10^{-9} metros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), ou seja, objetos e sistemas extremamente pequenos. Nessa dimensão, os sistemas encontram-se em escala atômica e seu estudo se dá através da mecânica quântica [1].

Sistemas nanométricos são muito interessantes, principalmente do ponto de vista físico/químico, pois nessa escala podem surgir novas propriedades e/ou propriedades que se alteram, em comparação ao *bulk*, possibilitando inúmeras aplicações de cunho tecnológico nas mais diversas áreas [2–6]. Porém, um dos grandes desafios dessa área consiste em entender e explicar os efeitos, bem como, os mecanismos envolvidos na ciência dos materiais em escala atômica; especialmente, no que diz respeito aos metais de transição (MT), os quais são largamente utilizados em aplicações catalíticas [7]. Dentre os sistemas nanométricos passíveis de estudo, aglomerados de átomos, em especial de MTs, destacam-se por serem promissores em aplicações [2–5] e, neste caso, serão nosso objeto de estudo no decorrer desta tese.

1.1 Clusters, Nanoclusters e Nanoligas

Os termos clusters, nanoclusters (NCs) e nanopartículas (NPs) são designados a aglomerados atômicos constituídos de dois a milhares de átomos [2, 4, 5, 8] e podem ser unários (formados por um único elemento químico), binários (formados por dois elementos distintos) ou compostos por mais elementos distintos [7]. Normalmente a nomenclatura clusters é usada para partículas de tamanho até 1 nm, NCs para partículas de tamanho entre 1 e 10 nm e NPs para partículas de tamanho entre 10 e 100 nm. No entanto, no decorrer desta tese adotaremos a nomenclatura NC para todos os sistemas. Esses nanosistemas podem ser caracterizados como carregados ou neutros e protegidos ou não por ligantes [2, 4, 5]. Tais características fazem com que esses sistemas possam ser considerados em diversas áreas, tanto no que diz respeito a aspectos relacionados ao meio ambiente e energia, como no que diz respeito às suas diversas aplicações, como em dispositivos magnéticos, na medicina, na biologia e na catálise [7–9]. Porém, nos últimos anos houve um crescente interesse por sistemas metálicos, especialmente de MTs, em virtude das aplicações em campos promissores, principalmente, a catálise e a nanoeletrônica [8].

As possíveis alterações nas propriedades físicas e químicas com a evolução do tamanho e forma geométrica, torna o estudo desses sistemas interessante [7], pois o tamanho do

NC pode influenciar na forma geométrica e na estabilidade desses sistemas. Dessa forma, NCs compostos por muitos átomos, tendem ao comportamento limite do *bulk*, no entanto, quando intermediários ou pequenos, ou seja, próximo ao limite molecular, suas propriedades ficam extremamente sensíveis à quantidade de átomos. Com isso, suas propriedades ficam vulneráveis e podem ser alteradas com a variação do tamanho, onde os efeitos de confinamento quântico e o maior número de átomos na superfície em comparação à região interna do NC, são as causas para a mudança de comportamento [2–5]. Além disso, certos números de átomos possuem maior estabilidade relativa, os chamados “números mágicos”, que representam um aumento da probabilidade de encontrar NCs com certos números de átomos (13, 55, 147, 309, 561, ...) para determinados elementos [10–12]. Assim, existem muitos estudos que concentram-se em NCs com determinados números de átomos [2, 4, 5].

A geometria dos NCs também possui um papel importante, por exemplo, eles poderiam ser pensados como “pedaços” do *bulk* de um determinado elemento, mantendo a estrutura cristalina. No entanto, NCs não possuem invariância translacional, ou seja, o NC pode ser uma estrutura não cristalina podendo assumir formas compactas ou abertas, isto é, com grande ou pequeno fator de empacotamento [2, 4, 5, 13, 14]. Por outro lado, as estruturas consideradas sem simetria são comumente encontradas para os NCs com pequeno número de átomos e, em alguns casos, podem constituir estruturas consideradas amorfas [13–17]. Nos NCs com um grande número de átomos, as estruturas não cristalinas deixam de ser favorecidas energeticamente, pois a energia de formação é proporcional ao volume do NC, assim, quanto maior o número de átomos, maior a tendência ao comportamento cristalino [7]. Por isso, em sistemas nanométricos, principalmente NCs, cada átomo é fundamental para o sistema, pois a adição ou remoção de um único átomo pode modificar suas propriedades físicas ou químicas e alterar suas propriedades estruturais [2, 4, 5].

Inúmeros estudos têm investigado a mistura de dois ou mais MTs, gerando compostos intermetálicos ou ligas, a fim de obter propriedades específicas desses sistemas [3, 7]. Os NCs binários formados pela mistura de dois MTs são denominados NCs bimetálicos ou nanoligas. Os efeitos sinérgicos, ou seja, combinação de efeitos agindo simultaneamente com uma finalidade específica e colaborativa, e a diversidade de composições nos NCs, dão origem a estruturas e propriedades características das ligas metálicas. Dessa forma, as nanoligas surgem do desejo de produzir materiais com propriedades bem definidas e controláveis em escala nanométrica. Uma vez que as nanoligas possuem estruturas flexíveis que podem ser alteradas pela combinação de dois elementos e ainda, variando a composição [3, 7].

A formação de NCs bimetálicos proporciona ao sistema mais graus de liberdade, em relação aos NCs monometálicos (unários) [18]. No entanto, o fato de combinar dois MTs,

de forma a obter as nanoligas e suas propriedades, não significa que as mesmas serão uma média das propriedades dos NCs unários, pois a flexibilidade inserida ao sistema, muitas vezes leva a alterações nas propriedades. Atualmente, existe uma contribuição significativa das nanoligas no que se refere a aplicações tecnológicas, pois a possibilidade de variação da composição aliado à variação do ordenamento atômico, forma e tamanho [6, 18], torna esses sistemas mais atrativos. Além disso, o estudo de nanoligas é considerado desafiador, em termos teórico e experimental, uma vez que apresenta grande complexidade no que se refere ao panorama energético. As nanoligas são compostas por dois elementos diferentes (A_mB_n), podendo ter tamanho controlado pela soma ($m + n$) e composição controlada pela razão (m/n). No entanto, é preciso conhecer o método a ser utilizado e as condições em que o NC é gerado, pois são fatores importantes para determinar experimentalmente a estrutura e o seu grau de segregação ou mistura [7].

Em relação a distribuição dos MTs nos NCs, existem inúmeras possibilidades, constituindo o chamado padrão de mistura ou ordenamento químico, onde junto com a estrutura geométrica são os principais critérios para uma possível classificação das nanoligas. Segundo Ferrando, existem basicamente quatro padrões de mistura [7] classificados da seguinte forma: (i) *Core-shell* (caroço-superfície), consiste em nanoligas segregadas, com o caroço composto por um elemento A, envolvido por uma camada de um elemento B formando a superfície [19]. (ii) Sub-cluster, este padrão de mistura consiste em pequenos aglomerados de átomos A e B, com a possibilidade de compartilhar uma interface mista ou um pequeno número de ligações de A interagindo com o elemento B. (iii) Nanoligas misturadas, neste caso, são obtidas nanoligas misturadas com elementos A e B, além de sistemas com padrões ordenados ou aleatórios. (iv) Nanoligas *multishell*, isto é, nanoligas que apresentam camadas alternadas de átomos, por exemplo, camada de átomos do tipo A com B e A novamente e assim por diante [7].

Por esses fatores, o estudo de NCs e nanoligas vem crescendo e despertando cada vez mais o interesse científico, pois o fato de possuírem estruturas flexíveis e propriedades que podem ser alteradas pela forma, geometria e composição [14, 20–24], torna esses sistemas muito interessantes. No entanto, é necessário considerar o ambiente em que esses sistemas serão gerados, estabilizados e aplicados.

1.2 Adsorção Molecular e Efeito de Ligantes

Na literatura existem estudos que buscam o entendimento atômico da interação de moléculas com sistemas metálicos, mais precisamente com superfícies de MTs. A interação de moléculas com NCs e nanoligas ainda é uma área em desenvolvimento, pois a forte dependência das propriedades de adsorção em relação ao tamanho desses sistemas e suas

diferentes configurações tornam o problema complexo. Além disso, os resultados conhecidos para superfícies, não podem ser transferidos de maneira direta para a interação das moléculas com NCs e/ou nanoligas [25–31]. Neste sentido, vamos abordar três tópicos no decorrer deste estudo, adsorção molecular e efeitos de ligantes sobre NCs de 13 átomos e adsorção molecular sobre NCs e nanoligas com 55 átomos.

1.2.1 Adsorção de CO₂ sobre Nanoclusters de 13 átomos

O aumento da concentração de CO₂ na atmosfera está relacionado a problemas ambientais como, por exemplo, o aquecimento global [32, 33], com isso, existem diversos esforços globais para diminuir as emissões de CO₂ ou mesmo para realizar a captura de CO₂ do ar [23, 34] e a conversão em novos produtos usando diferentes rotas químicas [35, 36]. Assim, há um crescente interesse em obter uma compreensão em nível atômico das etapas que levam à ativação de CO₂ em diferentes materiais [37, 38], sendo uma etapa fundamental para o desenvolvimento de catalisadores para a conversão de CO₂ em novos produtos [34, 39]. Vários estudos são reportados para a adsorção e ativação de CO₂ em superfícies metálicas [40, 41] que melhoraram nosso conhecimento, no entanto, o entendimento atomístico da ativação de CO₂ em NCs de MTs está longe de ser satisfatório.

As propriedades físicas e químicas dos NCs subnano de MT_{*n*} (*n* = número de átomos) mostram uma forte dependência do número de átomos (tamanho) [34, 42, 43], forma [23, 36], composição química [22, 24], carga [33, 44, 45], etc. Assim, NCs de MT oferecem a possibilidade de ajustar a ativação de CO₂. Por exemplo, com base nos cálculos da teoria funcional da densidade (DFT), Lui *et al.* [34] estudaram o mecanismo de redução eletroquímica de CO₂ em CO, HCOOH e CH₄ nos NCs Fe₄, Co₄, Ni₄, Cu₄ e Pt₄. Dessa forma, concluíram que os NCs subnano de MTs têm um grande potencial de redução de CO₂, pois suas propriedades catalíticas podem ser ajustadas com base no tamanho, composição e material de suporte. Além disso, obtiveram que a interação de CO₂ com NCs Rh_{*n*} reduz significativamente o ângulo da molécula de CO₂, ocorrendo transferência de carga, enquanto que para a adsorção nos NCs Pd_{*n*} e Ag_{*n*}, o CO₂ é linear e a transferência de carga é mínima.

Considerando os NCs de Co_{*n*}, Yu *et al.* [43] realizaram a adsorção e dissociação de CO₂ em tamanhos específicos de NCs, ou seja, 13, 38 e 55 átomos, onde observaram que a interação de CO₂, CO e O com o NC é menos intensa quando a molécula adsorve sobre Co₅₅, no entanto, identificaram uma atividade catalítica mais alta para dissociar CO₂. Yanagimachi *et al.* [45] investigaram a ativação de CO₂ em Co_{*n*}⁻ para *n* = 3 a 17 utilizando técnicas teóricas e experimentais. Para *n* > 7, CO₂ é adsorvido dissociativamente, conseqüentemente, concluíram que Co_{*n*}⁻ catalisa a conversão de CO₂. Na mesma linha,

Green *et al.* [33] investigaram a ativação do CO_2 sobre Pt_n^- , onde $n = 4$ a 7 . Com isso, mostraram que a ativação do CO_2 pode ser controlada pelo tamanho do NC, no qual a ativação é observada para tamanhos de NCs ≥ 5 .

De acordo com os resultados reportados por Liu *et al.*, [36] a forma geométrica é essencial na ativação de CO_2 quando adsorvido em Au_{13} . Os autores consideraram as geometrias icosaédrica (ICO) e cuboctaédrica, depositadas sobre TiO_2 , e mostraram que diferentes geometrias podem apresentar atividades diferentes. Para o ICO, a fluxionalidade dinâmica estrutural é importante na ligação e ativação de CO_2 , uma vez que as alterações estruturais da superfície aumentaram a energia de adsorção (em módulo), ativando CO_2 . No entanto, para o cuboctaedro, a geometria inicial é preservada, conseqüentemente, a magnitude da energia de adsorção e a possibilidade de ativação de CO_2 são reduzidas. Em relação à adsorção de CO_2 sobre MT $4d$, Schlexer *et al.* [38] reportaram a adsorção de CO_2 em Ru_{10} sobre TiO_2 . Assim, mostraram que CO_2 é facilmente adsorvido e ativado em Ru_{10} , o que pode estar relacionado à alta reatividade química dos MTs dos grupos 8 a 10 da tabela periódica.

Apesar dos avanços na ativação de CO_2 em NCs de MT, nosso entendimento em nível atômico do processo de adsorção de CO_2 ainda não está completo. Vários estudos focam na adsorção de CO_2 sobre sistemas de MTs $3d$ (como Fe, Co, Ni, Cu) e sobre alguns sistemas $5d$ (como Pt e Au), enquanto os sistemas $4d$ como Ru, Rh, Pd e Ag são pouco explorados.

1.2.2 Efeitos de Ligantes CO em MT_{13}

Entender o comportamento de NCs quando expostos à ambientes externos é de suma importância pois, pode-se ter uma noção de suas propriedades e constituintes. Ao considerar fatores como temperatura e ambiente químico, o uso de ligantes passa a ser indispensável, uma vez que podemos ter um indicativo desses sistemas em caso de possíveis aplicações.

Os ligantes podem ser íons ou moléculas que se encontram ao redor de um metal na formação de um complexo metálico, contribuindo na estabilização dos NCs, mantendo-os isolados e exercendo um papel fundamental no controle estrutural [46]. Dessa forma, os ligantes podem ter a função de evitar segregação e, ainda, tornar os NCs solúveis em qualquer solvente. Assim, ligantes como fosfinas, aminas e tióis são responsáveis pelo isolamento dos NCs, pois ligam-se à superfície, de forma que não ocorra a segregação do sistema. Por outro lado, amina e fosfina, conseguem induzir mudança estrutural em NCs de Pt com 55 átomos [47]. Além disso, também podem atuar na funcionalização de NCs, como contraste para a obtenção de imagens em áreas de pouco acesso, transportadores

de fármacos, sensores, dentre outros [48]. Assim, ligantes podem evitar a segregação e, através do controle de tamanho e forma dos NCs, influenciar na estruturação de materiais catalíticos.

Apesar dos estudos referentes à NCs de forma geral, ainda não se tem um conhecimento bem fundamentado da interação de NCs protegidos por ligantes. Com isso, é necessário realizar o estudo teórico via metodologias computacionais, para entender o uso de ligantes no processo de estabilização dos NCs. Contudo, o tipo de ligante e o número de ligantes inseridos influencia drasticamente nas propriedades físicas e químicas desses sistemas. Assim, estudos experimentais e teóricos que reportam a interação de NCs com ligantes, mostram que, dependendo do ligante adsorvido na superfície, os ligantes podem provocar alterações, mesmo que pequenas, na geometria e na parte eletrônica e catalítica desses sistemas [46, 49–52]. Além disso, ao adsorver ligantes a sistemas metálicos, a estabilidade pode ser alterada e, com isso, é possível encontrar vários estudos, relacionados com o uso de ligantes como fosfinas [6, 53–56] e tiolatos [19, 57–60]. No entanto, estudos relacionados a sistemas protegidos por CO ainda são pouco explorados.

Por exemplo, Guedes-Sobrinho *et al.* [61], investigaram via DFT as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de nanoligas de (Pt_nCo_{55-n}) protegidos por 31 moléculas de CO. A partir dos sistemas em fase gasosa encontraram uma correlação entre a estabilidade e o número de ligações entre as espécies de Pt e Co. No entanto, nos sistemas protegidos por CO, verificaram um deslocamento na estabilidade em direção a uma concentração mais alta de Co, ou seja, sistemas ricos em Co ($n = 6$ a 20), sendo explicado pela expansão estrutural da superfície do NC impulsionada pelos ligantes de CO. Assim, a adsorção de CO contribui para liberar a tensão induzida pelas interações atrativas de Coulomb entre a região de superfície aniônica e o caroço catiônico.

Para Austin *et al.* [62] as propriedades dos NCs estão fortemente correlacionadas com suas morfologias, como forma e tamanho. Combinando cálculos DFT com simulações de dinâmica molecular *ab initio*, investigaram o comportamento da adsorção de CO em Au_{13} nas simetrias I_h , O_h e simetrias planares. Com isso, observaram que a adsorção está relacionada com a simetria do NC, assim como alterações no centro da banda d com a cobertura de CO, afetando a estabilidade eletrônica do NC. Com a maior cobertura de CO, encontraram uma transição 2D para 3D, onde os NCs 3D podem acomodar mais carga no caroço que os NCs 2D, devido as interações com as moléculas de CO adsorvidas. A partir desses resultados, concluíram que a adsorção de CO é mais forte nos NCs de Au_{13} I_h , pois possuem átomos de superfície mais coordenados (CN = 6) que os átomos periféricos de Au_{13} planar (CN = 3,4).

Considerando NCs de calcogenetos Co_6Se_8 protegido por $(\text{CO})_n$, $n = 0$ a 6 , Chauhan *et al.* [63] investigaram o papel do ligante CO no momento magnético desses sistemas, a fim de entender a interação entre a estrutura eletrônica dos NCs e seus ligantes. Com isso, observaram que a adição de CO resulta na desmagnetização gradual do NC, levando a um grande *gap* HOMO-LUMO, um alto potencial de ionização e baixa afinidade eletrônica de $\text{Co}_6\text{Se}_8(\text{CO})_6$. A remoção de um ligante, remove dois elétrons de valência, mas também reduz os estados desocupados, levando a uma camada de valência não preenchida.

Por outro lado, durante reações catalíticas, mudanças energéticas resultantes de moléculas adsorvidas podem alterar a estrutura da superfície de MTs, uma vez que geralmente são estudadas no vácuo. Considerando esses fatores, Eren *et al.* [64] através de estudos experimentais e teóricos, realizaram a adsorção de CO na superfície de Cu(111) a baixas pressões (0,1 a 100 Torr), onde observaram que a superfície se decompôs em pequenos NCs de 3 ou 19 átomos. Via DFT mostrou-se que o ganho energético da ligação de CO com átomos de Cu de baixa coordenação e o enfraquecimento da ligação dos átomos de Cu ajudam a tornar os NCs móveis, a uma pressão de aproximadamente 0,2 Torr. Assim, concluíram que a formação dos NCs ativou a superfície e poderia dissociar a água adsorvida em temperatura ambiente. Além disso, através de cálculos DFT Ha *et al.* [65] estudaram o mecanismo de oxidação de CO catalisado por NCs de Au suportados por CeO_2 . Assim, os autores encontraram que NCs de Au_9 depositados sobre $\text{CeO}_2(100)$ e $\text{CeO}_2(111)$ interagem com até 8 e 4 moléculas de CO, respectivamente, onde a interação com a última molécula abre um rápido caminho para a oxidação de CO. Os caminhos de oxidação construídos nos dois sistemas mostram que a reação ocorre na interface Au- CeO_2 através do mecanismo Mars-van Krevelen. Dessa forma, mostraram que a superfície dos NCs de Au suportados por CeO_2 é saturada com CO sob condições de oxidação, onde a oxidação subsequente ocorre na interface Au- CeO_2 .

Apesar dos estudos existentes na literatura, essa é uma área que está em constante desenvolvimento e, conseqüentemente, com inúmeras questões a serem respondidas, por exemplo, a influência dos ligantes nos NCs e questões relacionadas aos padrões estruturais e à estabilização energética. Para ajudar a responder essas questões, realizamos o estudo de NCs de MTs 4d (Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13}) protegidos por 6 moléculas de CO.

1.2.3 Adsorção sobre Nanoclusters e Nanoligas

Partículas de MTs são amplamente utilizadas como catalisadores para um grande número de reações químicas [6]. Entre as partículas de MTs de tamanho finito, os NCs de 55 átomos são particularmente interessantes devido à possibilidade de controlar tamanho, geometria e composição, o que afeta as propriedades de adsorção de sistemas moleculares [6, 7, 18].

Para obter nanoligas de MTs como bons catalisadores, é fundamental entender a interação entre as moléculas adsorvidas e os NCs, uma vez que existe uma forte dependência das propriedades de adsorção com o tamanho nas diferentes configurações e na composição, o que torna o problema não trivial.

Nos NCs, a região de superfície desempenha um papel importante porque há um número maior de átomos de superfície do que na região de caroço, além de serem menos coordenados, o que os torna mais reativos. Por exemplo, em NCs ICO com 55 átomos, a superfície possui uma porcentagem de cerca de 81,1% e 7,3 de coordenação. Consequentemente, os NCs apresentam um número maior de sítios ativos para interagir com moléculas do que outros sistemas como *bulk* ou superfície. A presença de uma segunda espécie de MT na constituição do NC permite ajustar as principais propriedades químicas e físicas, ao mesmo tempo que abre a possibilidade de reduzir os custos na fabricação de dispositivos (substituindo as espécies caras de MT) [7]. Existem diversos trabalhos que exploram a adsorção molecular em pequenos NCs monometálicos, onde praticamente todos os átomos de MT estão na região da superfície [26–31, 66], enquanto o número de estudos que consideram a adsorção molecular em nanoligas é muito restrito [67–70]. Na prática, todos esses estudos se concentraram nas moléculas de CO, NO e H₂ devido ao seu envolvimento em importantes processos catalíticos [27, 71, 72].

Dentre as combinações possíveis de MTs para construir nanoligas, PdAu é particularmente interessante porque esses metais são amplamente empregados em aplicações catalíticas [73–76] e, especificamente, no entendimento do processo de adsorção [77–79]. Consequentemente, NCs de (PdAu)₅₅ são candidatos promissores para estudo, pois esse tamanho de partícula permite alterar a composição para obter variabilidade das propriedades no processo de adsorção molecular [77–81]. Alguns trabalhos focam no estudo da adsorção molecular em NCs de (PdAu)₅₅, por exemplo, Cheng *et al.* [77] estudaram NCs de (PdAu)₅₅ combinando potenciais empíricos com os cálculos DFT, onde estudaram NCs de PdAu na oxidação de CO a CO₂. Assim, verificaram que as energias de adsorção de CO são substancialmente dependentes do ambiente local e da composição dos NCs. Da mesma forma, o processo de oxidação de CO apresentou barreiras energéticas sensíveis à composição, onde os NCs ricos em Au apresentaram maior atividade catalítica [77]. Por outro lado, Sandoval *et al.* [81], também considerando cálculos DFT, estudaram a adsorção de H₂ em NCs (PdAu)₅₅. Com isso, descobriram que a adsorção de hidrogênio leva a uma ligeira mudança nos estados *d* das espécies de Pd, onde cada átomo de H adsorvido no NC se torna carregado negativamente.

No entanto, apesar dos estudos anteriores, ainda existem várias questões em aberto sobre a adsorção molecular em NCs de (PdAu)₅₅, principalmente em relação a sinergia entre as

espécies Pd e Au sobre a adsorção molecular. Em outras palavras, como a formação de nanoligas pode afetar as propriedades de adsorção? Para resolver esta questão, selecionamos NCs de 55 átomos compostos por PdAu e adsorvemos as moléculas CO, NO e H₂, que oferecem a possibilidade de investigar como os mecanismos de formação das nanoligas afetam o processo de adsorção.

1.3 Objetivos

1.3.1 Geral

Estudar a adsorção molecular em NCs com 13 e 55 átomos e os efeitos de ambiente na sua estabilização a partir de três capítulos discutidos no decorrer dos resultados.

1.3.2 Específicos

- Capítulo 3: Estudar a adsorção molecular de CO₂, a fim de entender os efeitos da adsorção em MT₁₃ 4d (Ru₁₃, Rh₁₃, Pd₁₃ e Ag₁₃).
- Capítulo 4: Estudar os efeitos de ligante (6CO) em MT₁₃ 4d (Ru₁₃, Rh₁₃, Pd₁₃ e Ag₁₃). Com isso, verificar as mudanças que ocorrem nas principais propriedades com a adição de ligantes.
- Capítulo 5: Estudar a adsorção molecular de CO, NO e H₂ em NCs e nanoligas de PdAu com 55 átomos. Assim, buscaremos estudar as propriedades de adsorção sobre sistemas maiores (NCs e nanoligas) e entender como a formação das nanoligas afeta o processo de adsorção.

Assim, vamos estudar sistemas em uma escala regida pela Mecânica Quântica, onde buscaremos as principais propriedades, através de cálculos de estrutura eletrônica do estado fundamental, empregando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

2 METODOLOGIA

2.1 Problema de Muitos Corpos

Para estudar e compreender os sistemas em nível atômico é fundamental considerar as interações entre núcleos e elétrons (constituintes básicos). Dessa forma, o primeiro passo para resolver um problema em Mecânica Quântica é resolver a equação de Schroedinger. Sendo assim, vamos considerar um problema que independe do tempo e que não é relativístico. Como toda informação do sistema está contida na função de onda, devemos resolver a equação,

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

onde $\{\vec{r}_i\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ representa as coordenadas eletrônicas, $\{\vec{R}_\alpha\} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M$ as coordenadas nucleares, \hat{H} é o operador Hamiltoniano, E é a energia total do sistema e Ψ a função de onda.

Tal equação trata de um problema de muitos corpos formado por um conjunto de N elétrons e M núcleos, sob a ação da força Coulombiana. Para simplificar a notação, serão utilizadas unidades atômicas, consequentemente, a carga do elétron (e), a constante de Planck (\hbar) e a massa do elétron (m) - não relativística, são iguais a unidade ($e = \hbar = m = 1$). O Hamiltoniano é não relativístico e contém todas as interações do sistema.

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

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

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

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

$$\hat{T}_n = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{1}{M_\alpha} \nabla_\alpha^2, \quad (2.4)$$

com M_α sendo a massa do núcleo e o laplaciano das equações (2.3) e (2.4) é escrito em função das coordenadas dos elétrons e dos núcleos, respectivamente.

Ainda, \hat{V}_{e-n} é o operador de energia potencial referente a interação eletrostática entre os elétrons e os núcleos:

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

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

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

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

$$\widehat{V}_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta<\alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}. \quad (2.7)$$

Assim, o Hamiltoniano de interesse envolve um problema de muitos corpos interagentes, ou seja, interações entre elétrons, núcleos e elétrons e núcleos. Para a resolução da equação (2.1), empregamos a aproximação de Born-Oppenheimer [82].

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer (BO) consiste no desacoplamento entre o movimento nuclear e eletrônico. Essa aproximação baseia-se no fato de que a massa de qualquer núcleo é sempre muito maior que a massa dos correspondentes elétrons. Com isso, as velocidades dos núcleos são extremamente menores que a velocidade dos elétrons, ou seja, a cada movimento nuclear os elétrons rearranjam-se quase instantaneamente. Dessa forma, pode-se separar os movimentos em eletrônico e nuclear,

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = \phi(\{\vec{R}_\alpha\})\psi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\}), \quad (2.8)$$

onde a função de onda $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\})$ é escrita como o produto de uma função de onda eletrônica, $\psi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\})$, para uma dada configuração nuclear e uma função de onda nuclear $\phi(\{\vec{R}_\alpha\})$. A dependência paramétrica da função de onda eletrônica em relação as coordenadas nucleares, $\{\vec{R}'_\alpha\}$, significa que a cada novo arranjo dos núcleos teremos uma função de onda eletrônica diferente, incluindo os autovalores.

Dessa forma, o Hamiltoniano será a soma do Hamiltoniano eletrônico com o Hamiltoniano nuclear ($\widehat{H} = \widehat{H}_e + \widehat{H}_n$) e, conseqüentemente, teremos duas equações de Schroedinger, eletrônica e nuclear,

$$\widehat{H}_e\psi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\}) = E_e\psi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\}) \quad (2.9)$$

e

$$\widehat{H}_n\phi(\{\vec{R}_\alpha\}) = E_n\phi(\{\vec{R}_\alpha\}). \quad (2.10)$$

Em busca da solução da equação de Schroedinger para o problema de estrutura eletrônica, considera-se apenas as componentes eletrônicas, ou seja, uma região onde existe um campo externo gerado por núcleos imóveis. Com isso, a parte nuclear não será tratada e o problema pode ser interpretado como sendo o de N elétrons em um campo de M núcleos fixos. Logo, o segundo ($\widehat{T}_n(\{\vec{R}_\alpha\})$) e o último ($\widehat{V}_{n-n}(\{\vec{R}_\alpha\})$) termo do Hamiltoniano podem ser desconsiderados, pois o segundo é nulo e o último é uma constante, e o novo Hamiltoniano será dado por:

$$\widehat{H}_e(\{\vec{r}_i\}) = \widehat{T}_e(\{\vec{r}_i\}) + \widehat{V}_{e-e}(\{\vec{r}_i\}) + \widehat{V}_{e-n}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\}). \quad (2.11)$$

O potencial externo é fixo, então define-se $\widehat{V}_{e-n}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\})$ como $\widehat{V}_{ext}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\})$, logo:

$$\widehat{H}_e(\{\vec{r}_i\}) = \widehat{T}_e(\{\vec{r}_i\}) + \widehat{V}_{e-e}(\{\vec{r}_i\}) + \widehat{V}_{ext}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\}). \quad (2.12)$$

A informação que especifica o tipo de sistema está contida na energia potencial, indicando 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 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. Portanto, a energia eletrônica depende das posições eletrônicas e parametricamente das posições nucleares ($E_e(\{\vec{R}'_\alpha\})$), deste modo, a equação (2.9) é escrita como:

$$\left(\widehat{T}_e(\{\vec{r}_i\}) + \widehat{V}_{e-e}(\{\vec{r}_i\}) + \widehat{V}_{ext}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\}) \right) \psi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\}) = E_e(\{\vec{R}'_\alpha\}) \psi(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}'_\alpha\}). \quad (2.13)$$

Conseqüentemente, para uma dada configuração nuclear, a energia total do sistema será dada por:

$$E_{tot} = E_e + \frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{\beta < \alpha}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}, \quad (2.14)$$

constituindo a resolução do problema eletrônico. Seguindo as mesmas suposições empregadas para resolver o problema eletrônico, a equação (2.10) pode ser resolvida. Como os elétrons se movem mais rapidamente que os núcleos, é possível trocar as coordenadas eletrônicas por seus valores médios, ou seja, médias sobre as funções de onda eletrônica. Esse fato, dá origem a um Hamiltoniano nuclear para o movimento dos núcleos em um campo médio de elétrons, escrito como:

$$\widehat{H}_n(\{\vec{R}_\alpha\}) = \widehat{T}_n(\{\vec{R}_\alpha\}) + E_{tot}(\{\vec{R}_\alpha\}). \quad (2.15)$$

A energia total, $E_{tot}(\{\vec{R}_\alpha\})$, fornece um potencial para o movimento nuclear, o que constitui uma superfície de energia potencial, onde na aproximação de BO os núcleos movem-se sobre essa superfície de energia potencial obtida através da solução do problema eletrônico. Ao obter a função de onda para o comportamento nuclear, é possível descrever os movimentos vibracionais, de translação e rotação.

A solução analítica da equação de Schroedinger para o problema eletrônico, por enquanto, é impossível, principalmente, no que se refere ao termo de interação elétron-elétron. Porém, a ideia de desacoplar o movimento eletrônico do nuclear e escrevê-lo como uma função dependente de coordenadas eletrônicas e nucleares, é o ponto fundamental da aproximação de BO.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A DFT teve sua ideia inicial provinda do método proposto por Thomas e Fermi, onde utilizou-se a densidade eletrônica como variável fundamental no problema de muitos corpos. Embora o método de Thomas e Fermi seja uma aproximação considerada grosseira, serviu como base para o posterior desenvolvimento da DFT. A DFT possui uma versatilidade que é oriunda da generalidade de seus conceitos fundamentais e da flexibilidade existente para implementá-los. Apesar disso, ainda possui um rígido padrão conceitual [83]. Por este motivo, é uma das mais populares e eficientes aproximações e, atualmente, é predominante em cálculos de estrutura eletrônica na Física da Matéria Condensada. Além disso, é, sem dúvidas, a teoria mais aceita pela comunidade de química quântica, principalmente por suas vantagens computacionais, quando comparada com os métodos pós Hartree-Fock.

O principal motivo para a ascensão da DFT nos últimos anos, vem do surgimento de novos esquemas de integração numérica, expressões e correções para os funcionais de troca e correlação, algoritmos mais eficientes e, principalmente, do desenvolvimento computacional. Assim, a DFT possibilita estudar sistemas moleculares com elevado número de átomos a um custo computacional relativamente baixo levando a resultados com grande confiabilidade, comparável a cálculos teóricos mais refinados e a dados experimentais.

A DFT possui a capacidade de superar métodos que buscam soluções exatas da equação de Schroedinger [84]. Para melhor compreensão da DFT, nos próximos tópicos abordaremos a fundamentação teórica, proposta nos teoremas de Hohenberg-Kohn (HK), e a aplicabilidade através do método desenvolvido por Kohn e Sham (KS). Além disso, no Apêndice A destacamos alguns métodos antecessores à DFT.

2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A DFT está fundamentada nos Teoremas de HK [85] propostos em 1964, os quais estabelecem a base teórica da DFT e demonstram que as propriedades do estado fundamental podem ser escritas como funcionais da densidade. Nesse contexto, o primeiro teorema proposto por HK estabelece que:

1º Teorema: Existe uma relação unívoca entre a densidade eletrônica $n(\vec{r})$ do estado fundamental e o potencial externo V_{ext} para qualquer sistema de elétrons. Consequentemente, a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental.

Este teorema estabelece que existe um mapeamento ponto a ponto entre a função de onda e a densidade eletrônica. Dessa forma, podemos afirmar que a energia do estado fundamental pode ser expressa como $E[n(\vec{r})]$ e a densidade eletrônica do estado fundamental determina de maneira única todas as propriedades, inclusive a energia e a função de onda do estado fundamental. Esta informação é muito importante, pois o problema que seria de $3N$ variáveis (determinar a função de onda) é substituído por um problema de três variáveis espaciais (determinar a densidade eletrônica).

Embora este teorema demonstre rigorosamente que existe um funcional da densidade que pode ser utilizado para obter a energia do estado fundamental, em nenhum momento mostra como deve ser esse funcional. Nesse contexto, surge o segundo teorema que afirma:

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

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

$$E[n(\vec{r})] = T_e[n(\vec{r})] + V_{e-e}[n(\vec{r})] + V_{ext}[n(\vec{r})], \quad (2.16)$$

isto é,

$$E[n(\vec{r})] = F_{HK}[n(\vec{r})] + V_{ext}[n(\vec{r})] = F_{HK}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})v_{ext}[n(\vec{r})]d\vec{r}, \quad (2.17)$$

onde $F_{HK}[n]$ é o funcional universal da densidade eletrônica de Hohenberg-Kohn e o termo que contém a integral corresponde a contribuição do potencial externo. É interessante observar que o funcional da energia atinge seu valor mínimo, ou seja, a energia do estado

fundamental, quando a densidade eletrônica é igual a densidade eletrônica do estado fundamental, isto é,

$$E[n_0(\vec{r})] \leq E[n'(\vec{r})], \quad (2.18)$$

no entanto, limitada à condição de conservação do número de elétrons,

$$N[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (2.19)$$

Deste modo, pode-se afirmar que a energia para qualquer densidade eletrônica $n'(\vec{r})$, que não seja a densidade eletrônica do estado fundamental, obrigatoriamente será maior que a energia do estado fundamental.

A minimização do funcional de energia acontece através do método de multiplicadores de Lagrange para um número constante de elétrons a partir da densidade eletrônica,

$$\delta \left[E[n(\vec{r})] - \mu \left(\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right] = 0, \quad (2.20)$$

onde μ é o multiplicador de Lagrange. Substituindo (2.17) na equação acima, obtém-se a equação de Euler-Lagrange, definida como,

$$\frac{\delta E[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = V_{ext}[n(\vec{r})] + \frac{\delta F_{HK}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \mu, \quad (2.21)$$

onde fundamenta-se a DFT.

O método da DFT consiste em uma maneira simples e precisa de encontrar a solução do problema eletrônico, desde que a função $V_{ext}(\vec{r})$ seja especificada. A função $n_0(\vec{r})$ é a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema e $E[n(\vec{r})]$ deve ser minimizada em relação a essa função, onde o valor de $E_0[n_0(\vec{r})]$ é a energia total do estado fundamental. Dessa forma, todos os observáveis podem ser calculados como funcionais da densidade eletrônica do estado fundamental, porém, até o presente momento, não temos uma forma prática de fazê-lo.

Dessa forma, a minimização da energia total, $E_0[n_0(\vec{r})]$, é um passo muito importante dentro da DFT. Para tal, faz-se necessário escrever a energia cinética, $T_e[n(\vec{r})]$, e a interação potencial entre os elétrons, $V_{e-e}[n(\vec{r})]$, como funcionais da densidade eletrônica, fato complicado e não prático. No caso da energia cinética, pode-se obter uma expressão matemática, escrevendo a mesma em termos da função de onda do sistema. Para tornar a DFT prática, Kohn e Sham (KS) propuseram o método das equações de KS, conectando as perspectivas da função de onda e da densidade eletrônica.

2.3.2 Método de Kohn-Sham

A DFT pode ser implementada de diversas formas, no entanto, a mais utilizada é a proposta por KS, onde a ideia principal é realizar o mapeamento de um sistema de elétrons homogêneos interagentes em um sistema de elétrons não interagentes, porém, ambos com a mesma densidade [86]. Partindo desse pressuposto, o método consiste em uma abordagem que não funciona exclusivamente em termos da densidade eletrônica, mas apresenta um tipo particular de função de onda, os orbitais de partícula única. Consequentemente, a DFT aborda esse contexto como uma teoria de partícula única, sem desprezar o efeito de muitos corpos, já que os mesmos estão incluídos no funcional de troca e correlação.

O método de KS objetiva resolver autoconsistentemente um sistema de equações similares às equações de Hartree, com a diferença de que os efeitos de troca e correlação, $E_{xc}[n(\vec{r})]$, são incluídos de forma aproximada. A densidade do estado fundamental, $n_0(\vec{r})$, é a única que minimiza a energia total do estado fundamental. Deste modo, para $n_0(\vec{r})$ a energia será a do estado fundamental. Além disso, o método divide a energia cinética ($T[n(\vec{r})]$) em duas partes, (i) energia cinética de um gás de partículas não-interagentes ($T_s[n(\vec{r})]$) e (ii) energia de correlação dinâmica ($V_c[n(\vec{r})]$), a qual integrará a energia de correlação ($E_c[n(\vec{r})]$). Quanto ao potencial de interação elétron-elétron ($V_{e-e}[n(\vec{r})]$) o mesmo é escrito como a soma do potencial eletrostático de Hartree ($U_H[n(\vec{r})]$) com a interação de troca ($V_x[n(\vec{r})]$) e os efeitos de correlação ($V_c[n(\vec{r})]$). Com isso, segundo KS, o funcional universal da densidade eletrônica é o mesmo para todos os sistemas eletrônicos, ou seja,

$$F_{HK}[n(\vec{r})] = T[n(\vec{r})] + V_{e-e}[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + U_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})], \quad (2.22)$$

onde o termo de troca e correlação, $E_{xc}[n(\vec{r})]$, deve conter todas as contribuições energéticas não incluídas nos outros termos como a energia de troca, correlação, uma porção da energia cinética referente à diferença de energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes e interagentes. E, ainda, a correção ao potencial de Coulomb clássico para a auto-interação.

Reescrevendo o funcional da energia total (2.17) do estado fundamental [86], dado para um potencial externo $V_{ext}[n(\vec{r})]$, tem-se:

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + U_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.23)$$

onde, substituindo o termo de Hartree, dado por,

$$U_H[n(\vec{r})] = \frac{1}{2} \int \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}', \quad (2.24)$$

a equação (2.23) pode ser reescrita segundo Kohn-Sham, como,

$$E[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + T_s[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})]. \quad (2.25)$$

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

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.26)$$

com $n(\vec{r}) \geq 0 \forall \vec{r}$. Dessa forma, é possível escrever $T_s[n(\vec{r})]$ como:

$$T_s[n(\vec{r})] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.27)$$

que é a energia cinética total para um sistema de partículas não-interagentes. Neste caso, os orbitais $\psi_i(\vec{r})$ são funcionais de n , tornando T_s funcional implícito da densidade, $T_s[n(\vec{r})] = T_s[\{\psi_i[n(\vec{r})]\}]$, e com dependência sobre todos os orbitais ocupados que, por sua vez, apresentam uma dependência sobre a densidade. Esses orbitais de partícula única são chamados de orbitais de Kohn-Sham e devem obedecer a condição de ortonormalidade:

$$\int \psi_i^*(\vec{r}) \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij}, \quad (2.28)$$

o que equivale ao vínculo de conservação do número de elétrons (2.19).

Assim, T_s é um funcional orbital e E_{xc} é um funcional da densidade. Como consequência do 1º Teorema de HK, a densidade eletrônica é determinada através da minimização do funcional total do sistema (2.25) em relação à densidade eletrônica. Lembrando que os orbitais devem obedecer a condição de ortonormalidade (2.28).

O método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange e a ortonormalidade são utilizados para minimizar o vínculo, representado de forma que seja zero, quando satisfeito. A conservação do número de elétrons é introduzida multiplicando-se a equação (2.28) pelo multiplicador de Lagrange, μ (constante indeterminada). Em seguida, é adicionado ao produto resultante do funcional que deve ser minimizado, dessa forma, o mínimo da equação (2.25) precisa que seu diferencial seja igual a zero,

$$\frac{\delta}{\delta n} \left\{ E[n(\vec{r})] - \mu \left[\int n(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\}_n = 0. \quad (2.29)$$

Logo, é equivalente escrever:

$$\int \delta n(\vec{r}) \left\{ \xi(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} + V_{xc}(n(\vec{r})) - \mu \right\} d\vec{r} = 0, \quad (2.30)$$

onde:

$$\xi(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.31)$$

e

$$V_{xc}(n(\vec{r})) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}, \quad (2.32)$$

em que a expressão (2.32) é o potencial de troca e correlação do gás de elétrons homogêneos de densidade n e o multiplicador de Lagrange, μ , passa a ser diretamente associado ao vínculo:

$$\int \delta n(\vec{r}) d\vec{r} = 0. \quad (2.33)$$

A equação para minimização em relação a densidade eletrônica (2.30), mostra que a mesma densidade eletrônica que minimiza o funcional da energia de HK, pode ser obtida a partir dos zeros do operador que está no integrando da equação (2.30). O termo em questão representa partículas não-interagentes que se movem sob o vínculo de uma energia potencial de interação gerada por um campo externo efetivo, dado por,

$$V_{eff}^{KS} = \xi(\vec{r}) + V_{xc}(n(\vec{r})) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})}, \quad (2.34)$$

no qual, por definição, usamos,

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n(\vec{r})} = \frac{d(n\varepsilon_{xc}(n))}{dn(\vec{r})}. \quad (2.35)$$

Considerar o potencial V_{eff}^{KS} significa que a densidade exata do estado fundamental de um sistema com N elétrons pode ser obtida pela expressão (2.26), sob a condição que ψ_i corresponda ao conjunto das N soluções de mais baixa energia de partícula única:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}^{KS} \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.36)$$

As equações de KS são constituídas pelas expressões (2.26), (2.34) e (2.36), onde ψ_i são os orbitais de KS e ε_i os autovalores de KS. Contudo, as equações de KS só podem ser solucionadas de forma autoconsistente, para isso, admite-se os seguintes passos: (i) primeiro é necessário a proposta de uma densidade inicial; (ii) constrói-se um potencial efetivo; (iii) determina-se os orbitais de KS, através da resolução da equação (2.36); (iv) calcula-se

uma nova densidade eletrônica; (v) compara-se a nova densidade e a densidade inicial, utilizando um critério de convergência pré-estabelecido; (vi) se o critério for satisfeito, encontra-se a densidade do estado fundamental, caso contrário, o ciclo recomeça, agora com a combinação da densidade inicial e a densidade calculada para compor a densidade eletrônica que será usada como densidade inicial novamente.

Com a densidade eletrônica obtida autoconsistentemente, a energia eletrônica do estado fundamental, a partir da equação (2.25), será:

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[n(\vec{r})], \quad (2.37)$$

com $V_{ext}(\vec{r})$ sendo obtido da expressão (2.34):

$$V_{ext}(\vec{r}) = V_{eff}^{KS}(\vec{r}) - \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \frac{\delta E_{xc}[n(\vec{r})]}{\delta n}. \quad (2.38)$$

Reescrevendo,

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + \int n(\vec{r})V_{eff}^{KS}d\vec{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int n(\vec{r})V_{xc}(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[n(\vec{r})]. \quad (2.39)$$

Assim, multiplicando cada termo da equação (2.36) por $\psi_i^*(\vec{r})$, integrando em \vec{r} e, a partir do resultado, somando sobre i , a equação (2.39) pode ser reescrita como:

$$E[n(\vec{r})] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int n(\vec{r})V_{xc}(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[n(\vec{r})], \quad (2.40)$$

na qual a soma ocorre sobre todos os estados ocupados, porém apenas no primeiro termo do lado direito da equação (2.40).

O método de KS permite substituir o problema de muitos corpos, determinando a densidade eletrônica do estado fundamental de um sistema de N elétrons interagentes, por um problema simples de uma única partícula. A princípio, não existe um significado físico para os orbitais de KS, mas são usados para construir a densidade eletrônica. Na verdade, é comum pensar neles como auto-estados físicos de partícula única. Outro ponto significativo é o fato dessas equações não desprezarem as contribuições de troca e correlação. O funcional de troca e correlação é essencial para esse método e sua utilidade prática depende de se encontrar expressões aproximadas e, ao mesmo tempo, suficientemente simples e precisas.

Contudo, o grande desafio é encontrar uma boa aproximação para o funcional de troca e correlação. Dentre a gama de aproximações existentes, na próxima seção destacamos a aproximação de gradiente generalizado (GGA) [87].

2.4 Funcionais de Troca e Correlação

Os teoremas de HK e as equações de KS afirmam que o estado fundamental pode ser obtido pela minimização da energia, a partir de um funcional da energia. No entanto, é necessário buscar uma solução autoconsistente para um conjunto de equações de partícula única. Nesse contexto, o maior desafio na resolução das equações de KS é especificar o funcional de troca e correlação ($E_{xc}[n(\vec{r})]$), pois apesar de existir e ser garantido pelos teoremas de HK, a sua forma é desconhecida. Porém, para que a DFT seja aplicável, é fundamental determinar o funcional de troca e correlação, onde estão presentes as interações que não são incluídas nos demais termos energéticos. Escrevemos o termo de troca e correlação na forma:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}([n(\vec{r})],\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.41)$$

onde $\varepsilon_{xc}([n(\vec{r})],\vec{r})$ é a densidade de energia de troca e correlação. A equação (2.41) pode ser tratada separadamente, como um termo de troca e um termo de correlação:

$$E_{xc}[n(\vec{r})] = E_x[n(\vec{r})] + E_c[n(\vec{r})]. \quad (2.42)$$

O fato da função de onda multieletrônica ter que ser antissimétrica dá origem ao termo de troca e o movimento correlacionado dos elétrons, um elétron depende da posição dos outros elétrons, dá origem ao termo de correlação. O termo de troca pode ser obtido de maneira exata pelo método de HF, porém, a correlação é um problema complexo e não existe uma maneira exata de se obter esse termo. A solução para este problema vem através de aproximações onde, ao longo dos anos, foram desenvolvidos diversos funcionais que buscam a melhor descrição dos termos de troca e correlação. Dentre a gama de funcionais existentes, o primeiro e mais simplificado é o funcional denominado Aproximação de Densidade Local (LDA - *Local Density Approximation*), [85,86,88]. Mais detalhes podem ser encontrados no Apêndice A.

2.4.1 Aproximação de Gradiente Generalizado

No decorrer dos anos, foram desenvolvidas várias aproximações para melhorar a descrição dos funcionais de troca e correlação com bons resultados para uma variedade de problemas físicos. Dentre as diversas aproximações, aquelas que usam as informações sobre a densidade local e o gradiente da densidade eletrônica local são as que mais se destacam.

Tais aproximações são denominadas de aproximação de gradiente generalizado (GGA - *Generalized Gradient Approximation*) [87–90]. O diferencial desta aproximação é que, além de considerar o valor de densidade eletrônica no ponto \vec{r} , a GGA também considera o gradiente da densidade no mesmo ponto que está sendo calculada a densidade de energia de troca e correlação. Neste caso, o funcional de troca e correlação é definido como:

$$E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})] = \int f(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|) d\vec{r}, \quad (2.43)$$

e o potencial para a aproximação de troca e correlação pode ser escrito,

$$V_{xc}^{GGA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{GGA}[n(\vec{r})]}{\partial n(\vec{r})} = \frac{\partial f}{\partial n(\vec{r})} - \nabla \cdot \left(\frac{\partial f}{\partial \nabla n(\vec{r})} \right). \quad (2.44)$$

A função $f(n(\vec{r}), |\nabla n(\vec{r})|)$, descrita na equação (2.43), não possui uma definição específica, logo, diferentes funções têm sido propostas. No entanto, um dos mais conhecidos e utilizados é o funcional PBE, que leva este nome em homenagem aos seus autores Perdew, Burke e Ernzerhof [87].

O funcional PBE baseia-se em uma simplificação da parametrização proposta por Perdew e Wang, conhecida como PW91 [88], pois apresenta uma proposta simples e com a mesma eficiência. Dessa forma, satisfaz ao maior número possível de condições exatas, utilizando somente condições energeticamente significativas. Nessa aproximação, o funcional de troca é dado por:

$$E_x^{PBE}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_x^{hom}(n(\vec{r})) F_x^{PBE}(s) d\vec{r}, \quad (2.45)$$

onde $\varepsilon_x^{hom}(n(\vec{r}))$ é a densidade de energia de troca de um gás de elétrons homogêneo e $F_x^{PBE}(s)$ é o fator de troca PBE sob a forma:

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}, \quad (2.46)$$

com $s(\vec{r})$ sendo o gradiente adimensional da densidade e escrito como,

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla n(\vec{r})|}{2k_F n(\vec{r})} \quad (2.47)$$

e $\mu = \frac{\beta\pi^2}{3}$, onde β e k assumem 0,066725 e 0,804, respectivamente, e k_F é o vetor de onda de Fermi dado por:

$$k_F(\vec{r}) = (3\pi^2 n(\vec{r}))^{1/3}. \quad (2.48)$$

Definida a parte de troca, a parte de correlação do funcional PBE pode ser escrita como:

$$E_c^{PBE}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r}) \varepsilon_c^{hom}(n(\vec{r})) H_c^{PBE}(r_s, t) d\vec{r}, \quad (2.49)$$

onde $\varepsilon_c^{hom}(n(\vec{r}))$ é a densidade de energia de correlação de um gás de elétrons homogêneo e $H_c^{PBE}(r_s, t)$ é definido como:

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right], \quad (2.50)$$

com

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, \quad A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{\left(\gamma e^{-\frac{\varepsilon_0}{\gamma}} - 1 \right)}, \quad t(\vec{r}) = \frac{|\nabla n(\vec{r})|}{2k_s n(\vec{r})} \quad \text{e} \quad k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}}, \quad (2.51)$$

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

Atualmente, o desenvolvimento de funcionais mais precisos é uma área ativa, onde busca-se desenvolver um funcional que represente a natureza exata do termo de troca e correlação, bem como, implementá-lo de maneira eficiente. Assim, a construção de funcionais é de grande importância, destacando-se os funcionais orbitais, meta-GGA (TPSS [91], revTPSS [92], M06-L [93]) e M11-L [94], híbridos (B3LYP [95, 96], PBE0 [97], HSE [98]), dentre outros.

2.4.2 Correções de van der Waals

As interações de van der Waals (vdW) surgem das flutuações de densidade de carga e, normalmente, são mais fracas quando comparadas com as ligações iônicas e covalentes. Dessa forma, são fundamentais em propriedades relacionadas à estabilidade e na formação molecular de sistemas com ligações fracas como, por exemplo, sistemas biomoleculares onde a molécula de DNA é um exemplo, adsorção em superfícies e nanoestruturas, entre outros [99–105]. No entanto, cálculos DFT que empregam os funcionais de troca e correlação locais, LDA, e semilocais, GGA, não descrevem de maneira apropriada as interações de van der Waals.

Dessa forma, diversos métodos estão sendo desenvolvidos a fim de corrigir e melhorar a descrição de sistemas como os relacionados acima. As propostas de correções de vdW baseiam-se no fato de que as correções possuem magnitude pequena e, assim, não apresentam efeito significativo em relação a densidade eletrônica. Nesse contexto, a energia total do sistema é dada pela soma da energia total do cálculo DFT convergido e das

contribuições de vdW,

$$E_{\text{DFT+vdW}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{vdW}}. \quad (2.52)$$

Com isso, dependendo da correção utilizada, temos uma forma para obter a E_{vdW} . Em nosso trabalho, estamos empregando a aproximação D3, proposta por Grimme [106,107],

$$E_{\text{vdW}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{L=1}^N \left(f_{d,6}(r_{i,j}, L) \frac{C_{6ij}}{r_{ij,L}^6} + f_{d,8}(r_{i,j}, L) \frac{C_{8ij}}{r_{ij,L}^8} \right). \quad (2.53)$$

Os coeficientes de dispersão C_{6ij} dependem da geometria, pois são ajustados com base no número de coordenação em torno dos átomos i e j [108]. Para $n > 8$, testes comprovam que ocorre instabilidade do método e as mudanças não são significativas para os sistemas mais comuns. Assim, de maneira geral, as funções de amortecimento, f_{dn} , são dadas por,

$$f_{dn}(r_{ij}) = \frac{s_n}{1 + 6(r_{ij}/(s_{R,n}R_{0ij}))^{-\alpha_n}}, \quad (2.54)$$

onde $R_{0ij} = \sqrt{\frac{C_{8ij}}{C_{6ij}}}$ são os raios de corte fixados, assim como os parâmetros α_6 , α_8 e $s_{R,n}$, os quais são ajustados de acordo com o funcional de troca e correlação utilizado.

2.5 Método de Resolução das Equações de KS

A DFT é considerada uma teoria exata, se a forma dos funcionais de troca e correlação for conhecida e se a solução das equações de KS for possível. A princípio, as equações de KS para alguns átomos e moléculas [109,110] podem ser resolvidas diretamente através de um procedimento numérico. No entanto, na maioria dos casos é necessário expandir seus orbitais em um conjunto base, considerando a periodicidade do sistema (mais detalhes no Apêndice A). Consequentemente, ao longo do tempo, vários métodos foram desenvolvidos [111–113], porém, neste trabalho utilizou-se o método do projetor de ondas aumentadas, PAW (*Projector Augmented Wave*) [114]. Este é um método considerado *all-electrons*, que descreve a função de onda verdadeira como uma combinação de funções de onda auxiliares, computacionalmente mais baratas.

2.5.1 Método PAW

O PAW é um método de grande sucesso em combinação com a DFT especialmente devido à precisão, eficiência e baixo custo computacional [114]. Esse método foi desenvolvido por Blöchl em 1994 e tem como base teórica os métodos APW (*Augmented Plane Wave*) [115] e seus sucessores lineares, como o LAPW (*Linearized Augmented Plane Wave*) [113], bem

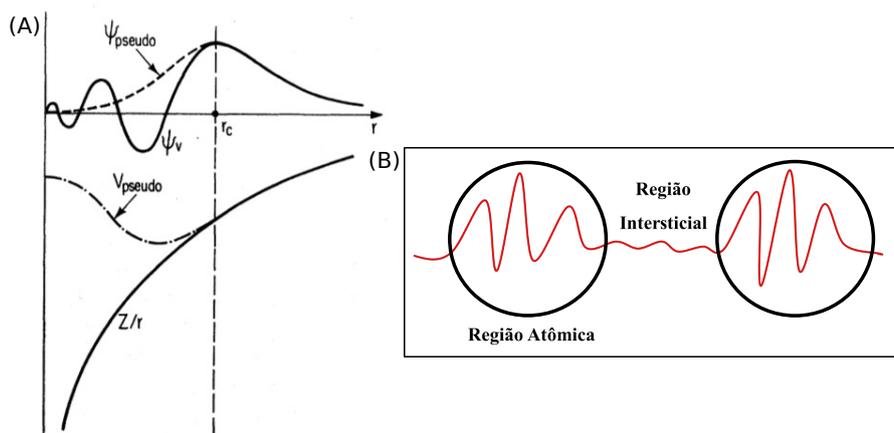


Figura 2.1 - (A) Esquema comparativo entre a função de onda de todos os elétrons e a pseudofunção de onda (parte superior) e entre o potencial do cálculo com todos os elétrons e o PP (parte inferior) [112]; (B) Esquema representativo do método AW, ligação de dois átomos, região das esferas, com rápidas oscilações da função de onda e região entre as esferas (intersticial), com funções de ondas suaves [116].

como, várias das ideias desenvolvidas na literatura para pseudopotenciais (PP - *Pseudopotential*) [111, 112]. De maneira geral, combina as vantagens numéricas dos métodos de PPs com as informações sobre o correto comportamento nodal das funções de onda que descrevem os elétrons de valência, através do método de ondas aumentadas (AW), de modo que se tenha um método para descrição de todos os elétrons, com funções de ondas completas e um potencial determinado a partir da densidade de carga completa.

Neste sentido, os métodos de PPs e AW serão descritos resumidamente. O método de PP baseia-se no fato que os elétrons de valência de cada átomo são os responsáveis pelas ligações químicas em moléculas e sólidos. Entretanto, os elétrons mais internos são mantidos em suas configurações atômicas, pois em diferentes ambientes químicos, não há grande alteração nos orbitais internos do átomo. Dessa forma, os elétrons mais internos podem ser considerados através de um cálculo atômico e para o sistema de interesse é necessário apenas determinar a densidade de valência. Com isso, como podemos ver na Figura 2.1 (A), o PP é construído de forma que seja o mais suave possível na região próxima ao núcleo (região de caroço) e, reproduza um potencial verdadeiro, a partir de um dado raio (raio do caroço ou de corte). Da mesma forma, fora do raio do caroço, a pseudofunção de onda, deve ter um casamento perfeito com a função de onda correspondente. Como as funções de onda de valência oscilam na região do caroço, são substituídas por uma pseudofunção de onda sem nós, as quais são suaves na região do caroço e idênticas à função de onda de todos os elétrons na região de valência.

Por sua vez, o método AW trata todos os elétrons do sistema e é baseado na ideia de dividir

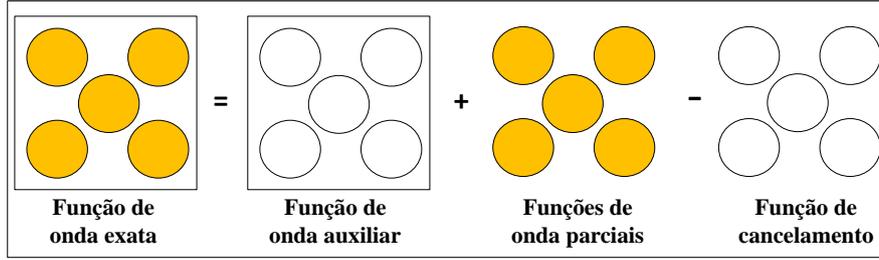


Figura 2.2 - Representação esquemática das três contribuições para a função de onda real. Adaptada de [116].

o sistema em duas regiões: (i) esferas centradas nos sítios atômicos e (ii) região intersticial, como mostrado na Figura 2.1 (B). Na primeira, região próxima aos núcleos, as funções de onda oscilam rapidamente, sendo necessário usar bases localizadas para descrever as características nodais da função de onda, ou seja, deve-se utilizar ondas parciais. Na região intersticial, que compreende as ligações químicas, a função de onda é suave e a energia cinética é pequena. Com isso, a função de onda é flexível e está diretamente relacionada com a mudança de ambiente químico, sendo necessário descrevê-la por ondas planas, pois é um conjunto de base completo.

O PAW reescreve a função de onda exata (real ou *all-electrons*), $|\psi\rangle$, que possui comportamentos diferenciados na região atômica e intersticial, como uma função suave, auxiliar, chamada de pseudofunção, $|\tilde{\psi}\rangle$. A pseudofunção é combinada de forma exata com a função de onda real na região intersticial e suave dentro da região atômica. Para corrigir o erro da pseudofunção calcula-se a expansão de um centro $|\tilde{\psi}^1\rangle$ para cada átomo e, utilizando métodos matemáticos, obtém-se a expansão de um centro da função de onda real $|\psi^1\rangle$ a partir de $|\tilde{\psi}^1\rangle$. Deste modo, a função de onda real é obtida a partir da função auxiliar (pseudofunção) somada à diferença entre as expansões de um centro das funções de onda verdadeira e auxiliar (Figura 2.2), assim:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + (|\psi^1\rangle - |\tilde{\psi}^1\rangle), \quad (2.55)$$

de forma a ser aplicado para cada átomo em cada orbital e para a densidade eletrônica. A equação (2.55) e a Figura 2.2 estão correlacionadas e ambas mostram, de maneira prática, como obter a função de onda real.

Em geral, o PAW consiste em uma transformação que mapeia a verdadeira função de onda, com sua estrutura nodal completa, em funções de onda auxiliares que, numericamente, trazem mais vantagens. Com isso, obtêm-se funções de ondas auxiliares suaves e de rápida convergência quando expandidas em ondas planas. Somente após a reconstrução da função

de onda real, é que todas as propriedades físicas podem ser avaliadas.

A construção das funções de onda auxiliares deve ser realizada separadamente para cada orbital, ponto \vec{k} e componente de *spin*, onde a transformação da função de onda auxiliar em real é realizada a partir de uma transformação linear, $|\psi\rangle = \tau|\tilde{\psi}\rangle$. As funções de onda auxiliares são obtidas da resolução das equações de KS *all-electrons*, seguida das transformações das funções de onda. Alternativamente, pode-se optar pela resolução da equação de KS transformada,

$$H|\psi\rangle = |\psi\rangle\varepsilon \Rightarrow \tau^t H \tau |\tilde{\psi}\rangle = \tau^t \tau |\tilde{\psi}\rangle\varepsilon. \quad (2.56)$$

Essa equação tipo-Schroedinger possui Hamiltoniano dado por: $\tau^t H \tau$, e as funções de onda auxiliares são suaves gerando, teoricamente, a passagem do método de PPs para o método AW, que refere-se à funções de ondas completas. As funções de onda auxiliares são empregadas para construir a verdadeira função de onda e, assim, pode-se determinar o funcional de energia.

O operador de transformação, τ , altera a função de onda auxiliar em cada região atômica, fazendo com que a função de onda resultante contenha a correta estrutura nodal,

$$\tau = 1 + \sum_R S_R, \quad (2.57)$$

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

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i C_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.58)$$

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

O método PAW é formulado para que os resultados não dependam do truncamento das ondas parciais, desde que, não seja próximo aos núcleos. Assim, para os estados de valência,

para cada onda parcial, escolhe-se uma onda parcial auxiliar $|\tilde{\phi}\rangle$. Porém, a definição da contribuição local S_R para o operador de transformação é realizada através da identidade:

$$|\phi_i\rangle = (1 + S_R)|\tilde{\phi}_i\rangle \Rightarrow S_R|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle, \quad (2.59)$$

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

$$\phi_i(\vec{r}) = \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \quad \text{para} \quad |\vec{r} - \vec{R}_R| > r_{c,R}. \quad (2.60)$$

Primeiramente, aplica-se o operador de transformação a uma função de onda auxiliar arbitrária, porém, é necessário que a função de onda auxiliar seja expandida localmente em ondas parciais auxiliares,

$$\tilde{\psi}(\vec{r}) = \sum_i \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.61)$$

para $|\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{c,R}$, $|\tilde{p}_i\rangle$ são funções projetoras e estabelecem o caráter local das funções de onda auxiliares na região atômica. A partir da expressão (2.61), tem-se $\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1$, válido dentro de r_c e para qualquer função de onda auxiliar $|\tilde{\phi}\rangle$ em que a expansão aconteça localmente em ondas parciais auxiliares $|\tilde{\phi}_i\rangle$, se $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_i \rangle = \delta_{i,j}$. Neste caso, nem as funções projetoras nem as ondas parciais precisam ser ortogonais entre si.

Ao combinar as equações (2.59) e (2.61), tem-se a possibilidade de aplicar S_R para qualquer função de onda auxiliar,

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

e o operador de transformação pode ser escrito como:

$$\tau = 1 + \sum_i (|\tilde{\phi}_i\rangle - |\phi_i\rangle) \langle \tilde{p}_i |, \quad (2.63)$$

com a soma feita sobre todas as ondas parciais de todos os átomos. Somente após essas definições, a função de onda pode ser escrita, ou seja,

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_R (|\tilde{\psi}_R^1\rangle - |\psi_R^1\rangle), \quad (2.64)$$

onde:

$$|\psi_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \quad \text{e} \quad |\tilde{\psi}_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle. \quad (2.65)$$

Nesse sentido, longe dos átomos as ondas parciais são par-idênticas (2.60), a função de onda auxiliar é idêntica a verdadeira ($\psi(\vec{r}) = \tilde{\psi}(\vec{r})$). Quando próxima aos átomos, a função de onda verdadeira é construída a partir de ondas parciais, $\psi(\vec{r}) = \psi_R^1(\vec{r})$, e com correta estrutura nodal. Os termos perdidos no truncamento são parcialmente contados pelas ondas planas, explicando a rapidez na convergência das expansões de ondas parciais.

Reescrevendo a função de onda real (2.64), tem-se:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle - \sum_i (|\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.66)$$

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

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

Assim, os orbitais de KS de uma partícula para os elétrons de caroço apresentam a mesma forma estrutural das funções de onda de valência,

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

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

Obtida a equação (2.64) e através do valor esperado de um operador \hat{A} , pode-se obter as quantidades físicas de interesse. Já que o operador \hat{A} pode ser obtido da função de onda

verdadeira que foi reconstruída ou da função de onda auxiliar:

$$\langle \hat{A} \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | \hat{A} | \psi_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tau^t \hat{A} \tau | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | \hat{A} | \phi_n^c \rangle, \quad (2.68)$$

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

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

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

$$n(\vec{r}) = \tilde{n}(\vec{r}) + \sum_R (n_R^1(\vec{r}) - \tilde{n}_R^1(\vec{r})). \quad (2.70)$$

E a energia total divide-se em três partes:

$$E([\tilde{\psi}_n], R_i) = \tilde{E} + \sum_R (E_R^1 + \tilde{E}_R^1). \quad (2.71)$$

No que se refere as ondas planas, \tilde{E} envolve somente funções suaves e é avaliada sobre um *grid* igualmente espaçado no espaço real e recíproco, sendo similar as expressões de PPs:

$$\begin{aligned} \tilde{E} = \sum_n \langle \tilde{\psi}_n | & -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\psi}_n \rangle + \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{[\tilde{n}(\vec{r}) + \tilde{Z}(\vec{r})][\tilde{n}(\vec{r}') + \tilde{Z}(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} \\ & + \int d^3 r \tilde{n}(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\tilde{n}]) + \int d^3 r v(\vec{r}) \tilde{n}(\vec{r}), \end{aligned} \quad (2.72)$$

$\tilde{Z}(\vec{r})$ possui 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 que ocorra sobre um *grid* radial logarítmico que fica mais denso

quando próximo ao núcleo.

$$E_R^1 = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle + \sum_{n \in R}^{N_{c,R}} \langle \phi_n^c | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_n^c \rangle + \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 \vec{r}' \frac{[n^1(\vec{r}) + Z(\vec{r})][n^1(\vec{r}') + Z(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d^3 r n^1(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [n^1]), \quad (2.73)$$

$$\tilde{E}_R^1 = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \phi_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\phi}_i \rangle + \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 \vec{r}' \frac{[\tilde{n}^1(\vec{r}) + \tilde{Z}(\vec{r})][\tilde{n}^1(\vec{r}') + \tilde{Z}(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d^3 r \tilde{n}^1(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\tilde{n}^1]) + \int d^3 r \bar{v}(\vec{r}) \tilde{n}^1(\vec{r}), \quad (2.74)$$

onde para definir a densidade de carga nuclear $-Z(\vec{r})$, faz-se a soma das funções δ sobre os sítios nucleares, $Z(\vec{r}) = -\sum_R Z_R \delta(\vec{r} - \vec{R})$, em que Z_R é o número atômico. Nas equações (2.72) e (2.74) introduziu-se um potencial $v(\vec{r})$ e $\bar{v}(\vec{r})$, isso porque o potencial auto-consistente resultante das ondas planas não é suave. Com isso, os potenciais inseridos auxiliam na convergência das ondas planas sem modificar os resultados.

Com o funcional de energia total conhecido, pode-se obter as forças, já que são derivadas parciais em relação às posições atômicas. Uma vez que o potencial é a derivada da energia potencial em relação à densidade, outras quantidades que caracterizam o sistema podem ser avaliadas. As aproximações no método PAW encontram-se no funcional de energia total, com a expansão de ondas planas para funções de ondas auxiliares controladas pela energia de corte de ondas planas, $E_c = \frac{1}{2} G_{max}^2$, e as expansões em ondas parciais.

Resumidamente, o PAW descreve a função de onda *all-electron* através do mapeamento da função de onda verdadeira em funções de onda auxiliares, seus erros podem ser sistematicamente controlados, não havendo problemas de transferibilidade. A convergência de ondas planas é rápida e não depende de um sistema de referência, pois faz uso da densidade e do potencial completos. Além disso, o PAW possui uma expressão para a energia menos complexa, quando comparada com outros métodos, o que melhora a eficiência e facilita a implementação.

2.6 Pacote Computacional

O pacote computacional *Viena Ab-initio Simulation Package* (VASP) consiste em um pacote para modelagem de materiais em escala atômica, utilizando a ideia de primeiros princípios, com cálculos de estrutura eletrônica e dinâmica molecular quântica [108]. Dessa forma, Georg Kresse e seus colaboradores desenvolveram o VASP [117, 118], ou

seja, um código de ondas planas que determina a solução aproximada para a equação de Schroedinger de muitos corpos, através de cálculos DFT.

O VASP combina a precisão dos códigos mais avançados usando o método PAW para descrever a interação elétron-íon e a solução aproximada das equações de KS, com diferentes funcionais de troca e correlação implementados no pacote e diferentes abordagens pós-DFT. Além disso, é um pacote que realiza cálculos somente para sistemas periódicos, porém, em sistemas não-periódicos pode-se aplicar as condições periódicas de contorno. Com isso, através da aproximação de supercélula, o sistema continua sendo periódico, no entanto, existe uma distância mínima entre suas imagens periódicas, para que não hajam interações. Dentre a gama de aplicações, o VASP permite cálculos de otimização estrutural, dinâmica molecular, estrutura de bandas, densidade de estados (DOS), propriedades ópticas, magnéticas, momento de dipolo, frequência vibracional, entre outros.

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

Portanto, nesta tese todos os cálculos computacionais foram realizados com o VASP, principalmente pelo sucesso dos resultados e pela alta eficiência que esse código apresenta. Além de um esquema de paralelização, que aumenta a rapidez dos cálculos. Nesse contexto, cabe ressaltar que todos os cálculos passaram, em um primeiro momento, pela fase de testes de convergência, onde os principais parâmetros de cálculo foram testados e encontram-se no Apêndice A. Os testes foram realizados para determinar o tipo estrutural, energia de corte, número de pontos \vec{k} , tamanho de caixa, critérios de convergência de energia e força, entre outros.

2.7 Método não supervisionado K-means

Para obter um conjunto de estruturas adsorvidas representativas entre todas as configurações otimizadas, empregamos um algoritmo de aprendizado de máquina não supervisionado, K-means [119], que divide o conjunto de dados em m grupos de objetos semelhantes (vetores) e fornece seus centróides (protótipos do grupo).

O K-means [119] é um método tradicional de clusterização e particionamento, que visa particionar as n observações ou amostras em um conjunto de clusters K . Para entender o método definimos $X = \{x_i\}, i = 1, \dots, n$ como um conjunto de n pontos tridimensionais a serem agrupados em um conjunto de clusters K , $C = \{c_k, k = 1, \dots, K\}$ e, seja μ_k o centróide ou média de cada cluster c_k . O erro ao quadrado entre μ_k e os pontos no cluster c_k são definidos como:

$$J(c_k) = \sum_{x_i \in c_k} \|x_i - \mu_k\|^2. \quad (2.75)$$

Para estabelecer uma partição adequada, o algoritmo K-means visa minimizar o erro ao quadrado entre as amostras x_i e os centróides do cluster c_k para todos os clusters K da seguinte maneira:

$$J(C) = \sum_{k=1}^K \sum_{x_i \in c_k} \|x_i - \mu_k\|^2. \quad (2.76)$$

Minimizar a equação (2.76) é um problema complexo, apenas uma solução aproximada deve ser considerada. Em resumo, para um número desejado de grupos K , o algoritmo consiste em duas etapas principais: (i) Atribua cada ponto ao centróide do cluster mais próximo; (ii) recalcule a posição de cada centróide tomando a média das amostras atribuídas a ele. Esse processo é repetido iterativamente até a convergência (as amostras permanecem atribuídas ao mesmo cluster) ou um número máximo de interações. Para evitar a convergência prematura a um mínimo local, uma realização distinta com centróides colocados em condição inicial aleatória pode ser considerada.

No entanto, antes de aplicar o K-means, primeiro precisamos codificar os sistemas em vetores característicos [120], tal etapa é fundamental para a análise da similaridade entre os sistemas. Assim, os vetores característicos consistem nos autovalores da representação da matriz de Coulomb [121] (uma vez que os vetores possuem autovalores correspondentes), energia total, comprimento médio de ligação, número de coordenação efetivo e momento magnético total. Portanto, codificando propriedades além das características estruturais. Em seguida, as amostras são agrupadas com K-means em um conjunto predefinido de grupos, de acordo com suas semelhanças. Finalmente, as amostras mais próximas dos centróides dos grupos são selecionadas como estruturas representativas.

2.8 Principais Análises

Nesta seção, apresentamos detalhes técnicos das principais análises utilizadas no decorrer da discussão dos resultados, já que muitas são usadas em quase todos os capítulos.

2.8.1 Análises Estruturais

1) O conceito de Número de Coordenação Efetivo, ECN, considera que um átomo i é cercado por átomos a diferentes distâncias e com pesos diferentes para cada átomo, ou seja, atribui-se um peso diferente para cada comprimento de ligação, a partir do uso de uma função peso. Os átomos mais próximos possuem um peso maior e os mais distantes possuem um peso menor, por contribuírem em menor intensidade. O número de coordenação (CN) comumente empregado atribui o mesmo peso para todas as ligações, sem considerar seus comprimentos. Dessa forma, no CN define-se um comprimento de ligação de corte para um átomo i com os átomos que o envolvem, compondo a primeira esfera de coordenação. Porém, os átomos com comprimento de ligação menores que o valor de corte contribuem com o mesmo peso e, conseqüentemente, todos os resultados dependem do comprimento de ligação de corte. O conceito de CN pode ser aplicado para estruturas simétricas de maneira simples, pois o comprimento de ligação de corte pode ser definido a partir das distâncias dos primeiros vizinhos mais próximos e, assim, fornece somente números inteiros. Para os NCs, onde temos estruturas de baixa simetria e distorcidas, o átomo i é cercado por átomos a diferentes distâncias (comprimentos de ligação maiores e menores), neste caso, o conceito de ECN fornece uma melhor abordagem. Assim, para a função peso do conceito ECN, consideramos uma função exponencial para obter ECN_i e o comprimento médio de ligação, d_{av}^i , para todos os átomos na partícula. Nesse sentido, o ECN_i é obtido por,

$$ECN_i = \sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right], \quad (2.77)$$

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

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[1 - \left[\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right]^6 \right]}{\sum_j \exp \left[1 - \left[\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right]^6 \right]}, \quad (2.78)$$

d_{av}^i é obtido de maneira auto-consistente, isto é, $|d_{av}^i(novo) - d_{av}^i(antigo)| < 0,00010$. O menor comprimento de ligação entre o átomo i e todos os átomos j (d_{min}^i) é usado como valor inicial para d_{av}^i . O valor final de d_{av}^i é obtido dentro de 3 a 10 interações, o qual é usado para obter o ECN_i que, por sua vez, é obtido pela soma de todos os pesos e não precisa ser um valor inteiro. A potência 6 e a forma exponencial em d_{av}^i são usadas

para obter ECNs iguais ao CN usual para alguns casos particulares, por exemplo, NCs icosaédricos altamente simétricos não distorcidos, assim como, para sistemas cristalinos com redes simples como cúbicas e cúbicas de face centrada. Logo, o ECN e o d_{av} para uma configuração particular são obtidos por:

$$ECN = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N ECN_i, \quad (2.79)$$

e

$$d_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{av}^i, \quad (2.80)$$

onde N representa o número total de átomos do sistema.

2) O parâmetro de ordem de ligação, σ , fornece informações relacionadas à distribuição espacial dos átomos de A e B nas nanoligas. Para fazer este cálculo utilizamos uma medida de todas as interações (ligações) existentes nas nanoligas, seguindo a equação:

$$\sigma = \frac{N^{A-A} + N^{B-B} - N^{A-B}}{N^{A-A} + N^{B-B} + N^{A-B}}, \quad (2.81)$$

onde N^{A-A} , N^{B-B} e N^{A-B} são os números de ligações A-A, B-B e A-B. Esses termos são definidos pelo número de ligações vizinhas mais próximas, obtidas a partir do conceito de ECN [13,122,123]. Segundo sua definição, $\sigma = +1$ indica segregação completa, ou seja, não existem ligações A-B, logo, esse resultado é obtido somente para sistemas monometálicos. Porém, $\sigma = -1$ indica uma distribuição homogênea completa sem a formação de ligações A-A e B-B. Os valores intermediários entre $\sigma = +1$ e -1 como, por exemplo, $\sigma \sim 0$, indicam uma possível segregação e distribuição homogênea, pois a soma do número de ligações A-A e B-B é igual ao número de ligações A-B.

3) A função de distribuição radial, $g(r)$, é calculada usando a origem do centro geométrico de cada NC ($r = 0$), obtido a partir das coordenadas atômicas e usando $M_i = 1$ para todos os átomos. Dessa forma, a integral sobre $g(r)$ produz o número de átomos no NC e, portanto, a altura dos picos de $g(r)$ é proporcional ao número de átomos.

2.8.2 Análises Energéticas

1) A energia relativa total, ΔE_{tot} , mede a estabilidade de uma determinada configuração i em relação ao ICO (estrutura de referência) ou a configuração mais estável do sistema (LOW), facilitando a comparação com outros estudos. Assim, temos:

$$\Delta E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}^{\text{conf. } i} - E_{\text{tot}}^{\text{ICO(LOW)}}, \quad (2.82)$$

com $E_{\text{tot}}^{\text{conf. } i}$, sendo a energia total de uma determinada configuração i e $E_{\text{tot}}^{\text{ICO(LOW)}}$ a energia total da configuração ICO (LOW).

2) A energia de ligação, E_b^{AB} , é calculada por átomo e mede a magnitude das ligações entre os átomos a partir da equação,

$$E_b^{AB} = \frac{E_{\text{tot}}^{AB} - nE_{\text{tot}}^A - mE_{\text{tot}}^B}{m + n}, \quad (2.83)$$

onde m e n são o número de átomos A e B, $m + n$, é o número de átomos do sistema, E_{tot}^{AB} e E_{tot}^{AeB} são as energias totais do sistema e do átomo livre A e B, respectivamente.

3) A energia de excesso (*excess energy*), E_{exc} , está relacionada a estabilidade energética relativa das nanoligas, ou seja, se a formação da nanoliga é energeticamente favorável em relação aos seus respectivos sistemas monometálicos. Para realizar essa análise, aplicamos a equação,

$$E_{\text{exc}} = \frac{E_{\text{tot}}^{A_nB_{m-n}} - \frac{n}{m}E_{\text{tot}}^A - \frac{m-n}{m}E_{\text{tot}}^B}{m}, \quad (2.84)$$

onde $m = 55$ e $n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$ e 55 . Para determinar os valores de n foram definidos os extremos, 0 e 55, e um valor para representar a metade do número total de átomos (55), nesse caso, escolhemos 28. A partir desses valores, definimos os demais valores de n variando entre 6, 7 e 8 átomos. Os termos $E_{\text{tot}}^{A_nB_{55-n}}$, E_{tot}^A e E_{tot}^B são as energias totais da nanoliga A_nB_{55-n} e dos sistemas monometálicos de A_{55} e B_{55} , respectivamente. Portanto, quando $n = 0$ e 55 , a *excess energy* é 0,00 eV, porém, para valores positivos, as composições não são energeticamente favoráveis, enquanto, para valores negativos, a mistura é energeticamente favorável. Resumidamente, o cálculo de *excess energy* fornece uma maneira de obtermos a tendência, em escala nanométrica, de formação das nanoligas.

4) A energia de adsorção, E_{ad} , mede a magnitude da interação entre o NC e a molécula através da equação,

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{tot}}^{\text{mol/MT}} - E_{\text{tot}}^{\text{MT}} - E_{\text{tot}}^{\text{mol}}, \quad (2.85)$$

onde $E_{\text{tot}}^{\text{mol/MT}}$, $E_{\text{tot}}^{\text{MT}}$ e $E_{\text{tot}}^{\text{mol}}$ são as energias totais do sistema com molécula, isolado e da molécula em fase gasosa, respectivamente.

5) A energia de interação, E_{int} , fornece um melhor entendimento dos mecanismos de interação entre o NC e a molécula. Este cálculo é realizado após a otimização estrutural, onde consideramos os sistemas separados (NC e molécula) com as posições atômicas congeladas. Assim, verificamos as contribuições energéticas envolvidas na interação, segundo a equação,

$$E_{\text{int}} = E_{\text{tot}}^{\text{mol/MT}} - E_{\text{tot}}^{\text{MT (frozen)}} - E_{\text{tot}}^{\text{mol (frozen)}}, \quad (2.86)$$

onde $E_{\text{tot}}^{\text{mol}/\text{MT}}$ é a energia total do sistema com molécula, por outro lado, $E_{\text{tot}}^{\text{MT}(\text{frozen})}$ e $E_{\text{tot}}^{\text{mol}(\text{frozen})}$ são as energias totais dos sistemas isolados e congelados.

2.8.3 Análise de Carga

Para analisar a transferência de carga entre as espécies químicas, bem como investigar a contribuição da interação de Coulomb envolvida entre as regiões de caroço e superfície do NC, empregamos o conceito de carga de Bader [124–127]. O conceito de carga de Bader gera uma carga confinada dentro do volume de Bader, sendo chamado de carga de Bader, Q^B e é baseado na análise numérica da topologia de densidade de elétrons [125, 127]. Utilizando a Q^B , calculamos a carga efetiva de Bader (Q_{eff}^B), obtida a partir da diferença do número de elétrons de valência (Z_{val}), assim, $Q_{\text{eff}}^B = Z_{\text{val}} - Q^B$. Logo, com base na definição, $Q_{\text{eff}}^B > 0$ indica um átomo catiônico e $Q_{\text{eff}}^B < 0$, um átomo aniônico.

2.8.4 Análise Eletrônica

Um dos melhores descritores para correlacionar a densidade de estados com propriedades de adsorção é o centro de gravidade dos estados d ocupados, ε_d , [128] que se correlaciona quase linearmente com a magnitude da energia de adsorção para muitos sistemas. Por exemplo, água e etanol em vários substratos à base de Cu, Pt e Au [129], água e etanol em NCs MT_{13} (MT = Ni, Cu, Pd, Ag, Pt e Au) [130] e CO adsorvidos em nanoligas de $(\text{PtCo})_{55}$ [61].

O cálculo de ε_d é baseado no modelo proposto por Hammer e Norskov [128], os quais propuseram o modelo da banda d , que possibilita relacionar as variações energéticas com a banda d dos metais de transição. A energia de interação da reação depende da forma e largura da densidade de estados projetada (LDOS), onde os mesmos são frequentemente acoplados ao centro da banda d . Dessa maneira, o centro da banda d , quando relacionado aos NCs, é conhecido como ε_d . O ε_d é considerado um bom descritor da reatividade e, assim, muito utilizado para explicar e prever as tendências catalíticas nesses sistemas. Nesse sentido, considera-se que a reatividade desses sistemas está diretamente relacionada ao deslocamento do centro de gravidade dos estados d ocupados. Quanto mais próximo for o valor de ε_d da energia de Fermi, maior será a interação com adsorbatos.

2.8.5 Análise de Correlação

No decorrer da tese calculamos diversas propriedades e várias correlações podem existir, no entanto, elas não são facilmente identificadas a partir de dados brutos. Para obter *insights* das correlações entre as propriedades mais importantes, empregamos a análise de correlação de Spearman [131, 132], que mede a intensidade e a direção de uma relação

monotônica entre duas variáveis. O valor obtido é chamado coeficiente de correlação e assume valores entre -1 e 1 [132]. Quanto mais próximo o coeficiente de correlação for de -1 ou 1, mais forte é a relação entre as propriedades. Um coeficiente de correlação de Spearman negativo corresponde ao decréscimo de uma variável (X), enquanto a outra variável (Y) aumenta (X e Y mudam em direções opostas). Por outro lado, um coeficiente de correlação de Spearman positivo corresponde a uma tendência crescente ou decrescente nas duas variáveis (X e Y mudam juntos na mesma direção). O valor igual a zero indica que não existe relação monotônica entre as variáveis. A correlação de Spearman é obtida de acordo com a equação [132]:

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum D_i^2}{n(n^2 - 1)}, \quad (2.87)$$

onde n é o número de pares de observações e D_i é a diferença entre um par de observações.

3 ADSORÇÃO DE CO₂ SOBRE NANOCUSTERS DE 13 ÁTOMOS (MT₁₃ = Ru, Rh, Pd e Ag)

O aumento da concentração de CO₂ na atmosfera gerado por combustíveis fósseis é um dos responsáveis pelo aquecimento global e outros problemas ambientais [33]. Nesse sentido a adsorção de CO₂ sobre NCs de 13 átomos (MT = Ru, Rh, Pd e Ag) pode ser uma alternativa para reduzir ou ativar CO₂. Além disso, entender como acontece a adsorção sobre esses sistemas e se a adsorção ativa CO₂ é uma das questões fundamentais para ajudar na solução deste problema.

Dessa forma, realizamos cálculos de primeiros princípios, baseados em DFT [85,86], com o funcional de troca e correlação PBE [87] (DFT-PBE), onde adicionamos correções de vdW D3 (DFT-PBE+D3) [106]. Para resolver as equações de KS empregamos o método PAW [114,133], implementado no código computacional VASP [118,134]. Para os NCs de 13 átomos, empregamos uma caixa cúbica com 17 Å e as seguintes energias de corte: 361 eV (Ru), 278 eV (Rh), 282 eV (Pd) e 281 eV (Ag), maiores em 12,5% que os valores recomendados pelo VASP. Para a adsorção de CO₂ sobre os NCs, empregamos uma energia de corte de 450 eV e caixa cúbica de 22 Å, gerando uma distância mínima de 12 Å entre os sistemas CO₂/MT₁₃ e suas imagens periódicas. Para descrever a Zona de Brillouin, empregamos um ponto \vec{k} , o ponto Γ . Além disso, obtivemos a convergência iônica quando as forças atômicas em cada átomo eram menores que 0,025 eV/Å e a convergência em energia de 10⁻⁵ eV.

3.1 Sistemas em Fase Gasosa: CO₂ e Nanoclusters MT₁₃

Considerando CO₂ em fase gasosa, calculamos as principais propriedades como energia de ligação, comprimento de ligação entre C e O (d_{C-O}) e frequência vibracional (ν). Para a energia de ligação e d_{C-O} obtivemos -5,67 eV e 1,17 Å, enquanto os resultados experimentais são -5,52 eV [135,136] e 1,16 Å [135], respectivamente. Como esperado, CO₂ tem um ângulo de 180° e os modos vibracionais obtidos foram 2353 cm⁻¹, 1320 cm⁻¹ e 641 cm⁻¹ [135,137,138], os quais estão de acordo com resultados anteriores (desvios de 3,9%) [135–138].

Para obter as configurações mais estáveis, denominadas de pGMC (*putative Global Minimum Configuration*), para os NCs MT₁₃ empregamos um grande número de estruturas atômicas reportadas por Piotrowski *et al.* [139] e Chaves *et al.* [42] para os NCs de MT_n (n = 1 – 15), que incluem os sistemas Ru₁₃, Rh₁₃, Pd₁₃ e Ag₁₃. Assim, selecionamos cerca de 65 configurações para cada sistema, obtidas via DFT-PBE e re-otimizamos utilizando DFT-PBE+D3. A partir da otimização geométrica, obtivemos as pGMCs para os NCs de

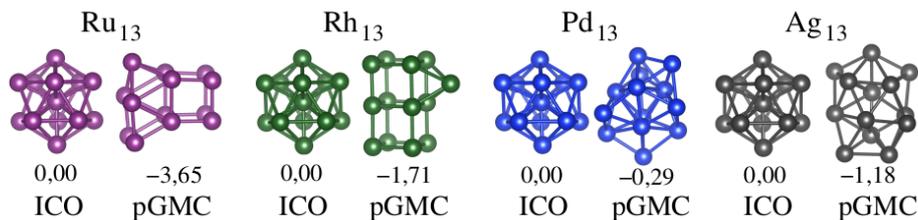


Figura 3.1 - Configurações mais estáveis (pGMC) e as configurações icosaédricas (ICO), obtidas via cálculos DFT-PBE+D3 para os NCs de Ru₁₃, Rh₁₃, Pd₁₃ e Ag₁₃. A energia relativa total em eV, ΔE_{tot} , é indicada abaixo de cada configuração.

Ru₁₃, Rh₁₃, Pd₁₃ e Ag₁₃.

As pGMCs e a configuração ICO são mostradas na Figura 3.1, enquanto suas principais propriedades estão resumidas na Tabela 3.1. Como obtido em estudos anteriores com DFT-PBE [42, 139, 140], encontramos uma forte preferência por estruturas abertas para Ru₁₃ e Rh₁₃, enquanto Pd₁₃ e Ag₁₃ têm preferência por estruturas compactas, confirmado pelos resultados de ECN^{MT} , ou seja, 3,83, 3,66, 5,64 e 5,56 para Ru₁₃, Rh₁₃, Pd₁₃, e Ag₁₃, respectivamente. Além disso, como esperado [42, 139, 140], a estrutura ICO é um isômero mais alto em energia, no entanto, não há uma tendência clara na magnitude das diferenças de energia.

O comportamento do comprimento médio de ligação e da energia de ligação por átomo em função do número atômico segue o modelo de ocupação dos estados d ligantes e antiligantes, ou seja, um aumento no preenchimento dos estados d (estados d antiligantes) contribui para a diminuição da magnitude da energia de ligação e, conseqüentemente, aumenta o comprimento médio de ligação. Por fim, calculamos o centro de gravidade dos estados d ocupados [128], onde o aumento na ocupação dos estados d produz um ε_d^{MT} mais próximo da energia de Fermi, exceto para Ag₁₃.

3.2 Adsorção de CO₂ sobre MT₁₃

Para obter uma melhor compreensão do mecanismo de ativação do CO₂ sobre MT₁₃, calculamos diversas propriedades de adsorção, as quais serão discutidas nas próximas seções.

3.2.1 Geração das Configurações

Para melhorar nosso entendimento atômico do papel estrutural nas propriedades de adsorção de CO₂/MT₁₃, selecionamos duas configurações para cada sistema, a pGMC e a estrutura de alta simetria ICO. A estrutura ICO possui poucos sítios não equivalentes,

Tabela 3.1 - Propriedade dos NCs: Energia relativa total em relação a configuração ICO, $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{MT}}$; energia de ligação por átomo, E_b^{MT} ; comprimento médio de ligação, d_{av}^{MT} ; número de coordenação efetivo, ECN^{MT} ; e centro de gravidade dos estados d ocupados, $\varepsilon_d^{\text{MT}}$ para os NCs de Ru₁₃, Rh₁₃, Pd₁₃ e Ag₁₃ nas configurações ICO e pGMC.

MT ₁₃	Conf.	$\Delta E_{\text{tot}}^{\text{MT}}$ (eV)	E_b^{MT} (eV)	d_{av}^{MT} (Å)	ECN^{MT}	$\varepsilon_d^{\text{MT}}$ (eV)
Ru ₁₃	ICO	0,00	-4,38	2,58	6,40	-2,37
Ru ₁₃	pGMC	-3,65	-4,66	2,40	3,83	-2,51
Rh ₁₃	ICO	0,00	-4,04	2,64	6,39	-2,27
Rh ₁₃	pGMC	-1,71	-4,17	2,43	3,66	-2,47
Pd ₁₃	ICO	0,00	-2,44	2,74	6,36	-1,36
Pd ₁₃	pGMC	-0,29	-2,46	2,67	5,64	-1,73
Ag ₁₃	ICO	0,00	-1,66	2,88	6,40	-3,87
Ag ₁₃	pGMC	-1,18	-1,75	2,83	5,56	-3,88

no entanto, devido à baixa simetria da pGMC, o número de sítios não equivalentes aumenta substancialmente em comparação com o ICO, sendo um desafio para os estudos de adsorção.

A fim de obter um conjunto de configurações adsorvidas de alta qualidade para CO₂/MT₁₃, geramos 300 milhões de configurações adsorvidas aleatoriamente para CO₂ linear sobre MT₁₃ nas estruturas pGMC e ICO. Nesse caso, usando uma distância mínima de aproximadamente 2,0 Å entre os dois sistemas (CO₂ e MT₁₃), o que é crucial para evitar configurações adsorvidas não-físicas. O grande número de configurações adsorvidas fornece uma boa amostragem da superfície de energia potencial, no entanto, não é prático calcular 300 milhões de configurações usando DFT-PBE+D3. Para reduzir o número de configurações, empregamos o algoritmo *Euclidean similarity distance* (ESD) modificado [130, 141], que possui menor custo computacional em comparação com algoritmos mais sofisticados [121]. O algoritmo ESD converte cada estrutura em um vetor característico, onde as componentes são as distâncias de cada átomo para o centro de gravidade, e calcula a distância Euclidiana entre os vetores. Assim, diferentes configurações são selecionadas considerando características não semelhantes. Usando esse algoritmo, reduzimos de 300 milhões para cerca de 50 configurações adsorvidas para cada sistema CO₂/MT₁₃.

No entanto, entre todas as configurações calculadas, selecionamos 10 configurações representativas para CO₂/MT₁₃ usando o algoritmo não supervisionado *K-means* [119] (seção 2.7). Essas configurações são mostrados na Figura 3.2 junto com suas respectivas energias de adsorção.

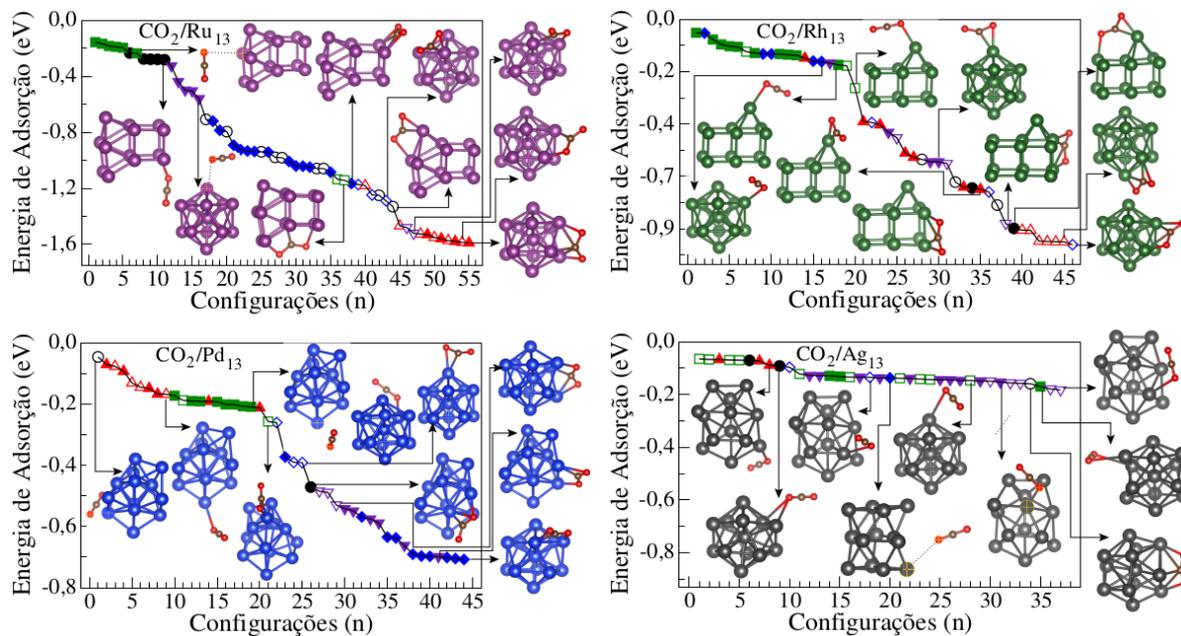


Figura 3.2 - Energia de adsorção como uma função do número de configurações para $\text{CO}_2/\text{Ru}_{13}$, $\text{CO}_2/\text{Rh}_{13}$, $\text{CO}_2/\text{Pd}_{13}$ e $\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$, onde as configurações representativas para cada sistema estão destacadas. Os diferentes símbolos (cores) representam um conjunto estrutural com características similares.

3.2.2 Energia de Adsorção

A energia de adsorção, calculada através da equação (2.85), fornece a magnitude da energia de interação entre os sistemas de CO_2 e MT_{13} . Dessa forma, as seguintes tendências são obtidas: não há uma deformação estrutural significativa em Ru_{13} , Rh_{13} e Pd_{13} após adsorção de CO_2 , o que não é o caso de $\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$, onde a adsorção de CO_2 induz uma distorção estrutural na estrutura ICO, a qual indica a presença de isômeros com energias semelhantes ou maiores. Em outras palavras, durante a otimização estrutural de algumas configurações ICO de $\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$, o NC ICO de Ag_{13} é convertido espontaneamente em uma configuração ICO distorcida mais estável (0,64 eV mais estável que a ICO original e não distorcida). Consequentemente, esse fato destaca a alta instabilidade dos NCs ICO de Ag_{13} . Nesse sentido, como as estruturas resultantes de $\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$ (com ICO distorcido) não contêm mais a estrutura de referência ICO, foram omitidas de nossa análise. Portanto, para o caso ICO $\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$, consideramos a configuração mais estável composta por um NC ICO preservado.

Em geral, a energia de adsorção diminui, em módulo, de Ru para Ag, nas configurações de ICO e pGMCs. Este comportamento mostra que a adsorção molecular é favorável para NCs de MT_{13} do início da série 4d, seguindo uma tendência periódica. Para todos os casos, a comparação da energia de adsorção de CO_2 entre ICO e pGMC para

um mesmo MT mostra uma adsorção mais intensa nas configurações ICO do que nas pGMCs, com exceção de Ag. Esse resultado é esperado, uma vez que em fase gasosa as configurações ICO são menos estáveis que as pGMCs, conseqüentemente, a adsorção de CO₂ tem um efeito sinérgico, estabilizando os sistemas de CO₂/ICO. Para a adsorção sobre as pGMCs, observa-se um efeito atenuante, ou seja, embora os MTs do início da série 4d sejam propícios à adsorção, há um efeito estrutural, onde as estruturas são mais abertas e, conseqüentemente, a adsorção é menos intensa. Assim, para promover a adsorção e ativação da molécula de CO₂ a melhor combinação é dada pelos MTs do início da série 4d e estruturas do tipo compactas. Por exemplo, para CO₂/Ru₁₃, CO₂/Rh₁₃ e CO₂/Pd₁₃, a configuração mais estável é obtida para a adsorção sobre a configuração ICO e a diferença de energia em relação à adsorção sobre a pGMC é de 0,26 eV, 0,07 eV e 0,01 eV, respectivamente. No entanto, considerando CO₂/Ag₁₃, a interação de CO₂ com Ag₁₃ é pequena, a configuração de menor energia é dada pela pGMC, onde a diferença de energia é de -0,03 eV em relação à ICO.

Para melhorar nossa compreensão do mecanismo de interação, calculamos a energia de interação através da equação (2.86). Assim, obtivemos -3,39 eV (CO₂/Ru₁₃), -3,01 eV (CO₂/Rh₁₃), -2,35 eV (CO₂/Pd₁₃) e -0,18 eV (CO₂/Ag₁₃) para as pGMCs e -4,31 eV (CO₂/Ru₁₃), -3,23 eV (CO₂/Rh₁₃), -2,28 eV (CO₂/Pd₁₃) e -0,15 eV (CO₂/Ag₁₃) para configurações ICO. Essa energia de interação segue um comportamento semelhante à energia de adsorção, ou seja, diminui (em módulo) de Ru para Ag, sendo mais intensa para CO₂/Ru₁₃, CO₂/Rh₁₃ e CO₂/Pd₁₃ e menos intensa para CO₂/Ag₁₃. Assim, a partir das energias de adsorção e interação é possível considerar um mecanismo de interação baseado nos mecanismos de quimissorção e fisissorção, uma vez que a energia de adsorção e interação mostram valores diferentes para CO₂ sobre os NCs de Ru₁₃, Rh₁₃, Pd₁₃ e Ag₁₃.

3.2.3 Sítios de Adsorção

A partir da Figura 3.3, podemos observar que CO₂ adsorve em diferentes sítios de adsorção e com diferentes energias de adsorção, desempenhando um papel importante nas geometrias de CO₂, linear ou angular. Assim, para melhorar nosso entendimento, classificamos todos os sítios de adsorção em *top* (interação com um átomo), *brigde* (interação com dois átomos) e *hollow* (interação com três átomos), mostrados na Figura 3.3 (d), enquanto os resultados para as configurações mais estáveis estão resumidas na Tabela 3.2. Os sistemas CO₂/Ru₁₃, CO₂/Rh₁₃ e CO₂/Pd₁₃ têm comportamento semelhante, onde as configurações com energia de adsorção mais alta (em módulo) são obtidas quando a molécula está localizada no sítio *top* e permanece linear. Esses sistemas têm energia de adsorção entre -0,15 eV e -0,56 eV para CO₂/Ru₁₃, -0,04 eV e -0,29 eV para CO₂/Rh₁₃ e -0,04 eV e -0,21 eV para CO₂/Pd₁₃. Poucas configurações fogem desse comportamento, mesmo a molécula

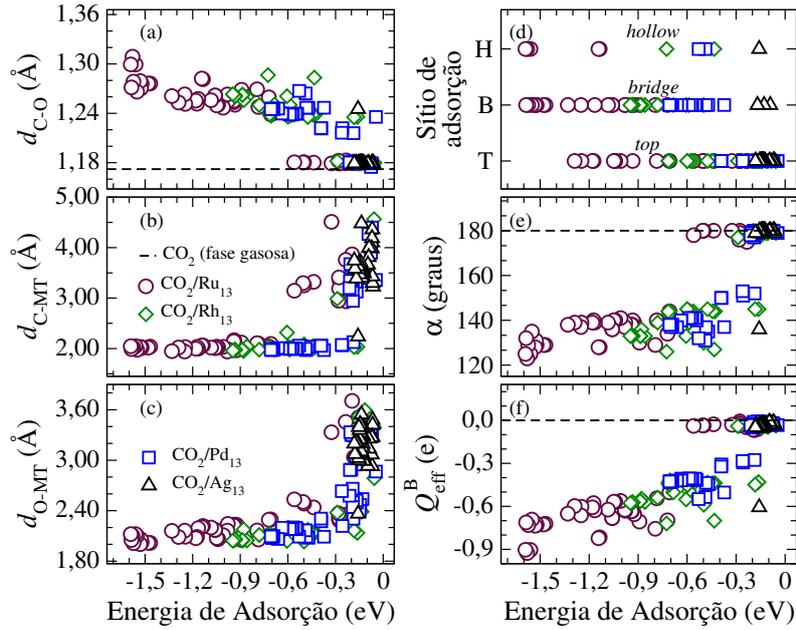


Figura 3.3 - (a) Comprimento de ligação, d_{C-O} ; (b) distância entre C-MT, d_{C-MT} e (c) O-MT, d_{O-MT} ; (d) sítio de adsorção (T) *top*, (B) *bridge* e (H) *hollow*; (e) ângulo da molécula, α ; e (f) carga efetiva de bader, Q_{eff}^B como uma função da energia de adsorção para $\text{CO}_2/\text{Ru}_{13}$, $\text{CO}_2/\text{Rh}_{13}$, $\text{CO}_2/\text{Pd}_{13}$ e $\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$. Os diferentes símbolos (cores) representam um conjunto estrutural com características similares e as linhas pontilhadas indicam os resultados para CO_2 em fase gasosa.

interagindo no sítio *top*, assumindo a geometria angular, Figura 3.2, e aumentando a energia de adsorção (em módulo) para $-1,29$ eV ($\text{CO}_2/\text{Ru}_{13}$), $-0,71$ eV ($\text{CO}_2/\text{Rh}_{13}$) e $-0,39$ eV ($\text{CO}_2/\text{Pd}_{13}$). Para configurações em que a molécula adsorve nos sítios *bridge* e *hollow*, a geometria muda de linear para angular, reduzindo o ângulo e, conseqüentemente, aumentando a magnitude da energia de adsorção, uma vez que a molécula interage com pelo menos dois átomos no NC. Nesses casos, a interação entre NC e molécula é tão forte (quimissorção) que, nas configurações mais estáveis, a molécula adsorve nos sítios *hollow* ($\text{CO}_2/\text{Ru}_{13}$) e *bridge* ($\text{CO}_2/\text{Rh}_{13}$ e $\text{CO}_2/\text{Pd}_{13}$), com um ângulo O-C-O de 125° , 133° e 138° , respectivamente.

Ao contrário dos outros sistemas, $\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$ possui apenas 4 configurações nas quais a molécula interage nos sítios *bridge* e *hollow*, ou seja, grande parte desse conjunto consiste em configurações em que a molécula adsorve no no sítio *top*, Figuras 3.2 e 3.3 (d), na geometria linear. As configurações *bridge* e *hollow* estão presentes no mesmo intervalo energético que as configurações de mais alta energia *top* ($-0,06$ eV a $-0,18$ eV). Isso pode ser explicado considerando o resultado de $\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$ para a energia de interação. A interação $\text{CO}_2\text{-Ag}_{13}$ é fraca (fisissorção) e espera-se que intensifique quando CO_2 é adsorvido nos sítios *bridge* e *hollow*. No entanto, a distorção estrutural de CO_2 implica em um aumento energético (em magnitude) e, conseqüentemente, parte da energia obtida com a interação

Tabela 3.2 - Propriedades de adsorção: energia de adsorção, E_{ad} ; comprimento de ligação, d_{C-O} ; distância entre C-MT, d_{C-MT} , e O-MT, d_{O-MT} ; sítio de adsorção: *top*, *bridge* e *hollow*; ângulo da molécula, α ; carga efetiva de Bader, Q_{eff}^B ; e frequência vibracional nos modos assimétrico, ν_a , simétrico, ν_s e *bending*, ν_b para CO_2 em fase gasosa e para os sistemas $\text{CO}_2/\text{Ru}_{13}$, $\text{CO}_2/\text{Rh}_{13}$, $\text{CO}_2/\text{Pd}_{13}$ e $\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$ NCs na configuração ICO e pGMC. Os símbolos * representam os modos não ativos no espectro infravermelho, IR.

Sistema	Conf.	E_{ad} (eV)	d_{C-O} (Å)	d_{C-MT} (Å)	d_{O-MT} (Å)	Site	α (graus)	Q_{eff}^B (e)	ν_a (cm^{-1})	ν_s (cm^{-1})	ν_b (cm^{-1})
CO_2	fase gasosa	-	1,17	-	-	-	180	0,00	2353	1320*	641, 641
$\text{CO}_2/\text{Ru}_{13}$	pGMC	-1,33	1,26	1,95	2,26	<i>bridge</i>	138	-0,65	1624	1148	730
$\text{CO}_2/\text{Ru}_{13}$	ICO	-1,59	1,30	2,27	2,12	<i>hollow</i>	125	-0,90	1303	1103	690
$\text{CO}_2/\text{Rh}_{13}$	pGMC	-0,88	1,26	1,95	2,19	<i>bridge</i>	136	-0,55	1654	1144	709
$\text{CO}_2/\text{Rh}_{13}$	ICO	-0,95	1,26	2,30	2,32	<i>bridge</i>	133	-0,58	1643	1099	743
$\text{CO}_2/\text{Pd}_{13}$	pGMC	-0,70	1,25	1,98	2,31	<i>bridge</i>	137	-0,43	1726	1149	719
$\text{CO}_2/\text{Pd}_{13}$	ICO	-0,71	1,24	1,97	2,31	<i>bridge</i>	138	-0,43	1733	1145	712
$\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$	pGMC	-0,18	1,18	3,74	3,20	<i>top</i>	179	-0,05	2341	1317*	626, 606
$\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$	ICO	-0,15	1,18	3,57	3,25	<i>top</i>	179	-0,05	2340	1317*	625, 602

$\text{CO}_2\text{-Ag}_{13}$ é usada para a distorção de CO_2 e, no final, a energia de adsorção mostra valores próximos a configurações onde CO_2 está adsorvido no sítio *top*. Esse caráter de interação fraca demonstrado por $\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$ está presente nas configurações mais estáveis para ambos os casos (pGMCs e ICO), em que a molécula adsorve no sítio *top* e fica longe do NC, com um ângulo O-C-O de 179° para ambas as configurações. Como esperado, a molécula está longe do NC de Ag_{13} , pois o Ag possui a camada *d* completa.

Assim, existem duas configurações distintas adotadas por CO_2 nos NCs MT_{13} , (i) uma configuração de CO_2 angular, na qual o ângulo O-C-O está entre 125° e 150° , quando MT é Ru, Rh e Pd; e (ii) uma configuração linear de CO_2 (como na fase gasosa), quando MT é Ag. As configurações de CO_2 nos NCs estão diretamente relacionadas à alta magnitude da energia de adsorção (interação) para a configuração de CO_2 angular e à baixa magnitude da energia de adsorção (interação) para o CO_2 linear. Consequentemente, o mecanismo de interação é reforçado, isto é, quimissorção para CO_2 angular e fisissorção para CO_2 linear.

3.2.4 Comprimento de Ligação e Ângulo de CO_2

Para entender o comportamento estrutural em função da energia de adsorção, calculamos os parâmetros geométricos mais importantes, comprimento de ligação C-O, d_{C-O} ; distâncias entre C-NC e O-NC, d_{C-MT} e d_{O-MT} ; e ângulo de CO_2 , α , para todas as configurações, mostrados na Figura 3.3, enquanto a Tabela 3.2 resume os resultados para as configurações de $\text{CO}_2/\text{MT}_{13}$ mais estáveis. A partir do comprimento de ligação C-O, mostrado na Figura 3.3 (a), encontramos que a d_{C-O} é maior para energias de adsorção mais intensas, ou seja, a d_{C-O} aumenta com o aumento da intensidade da energia de ad-

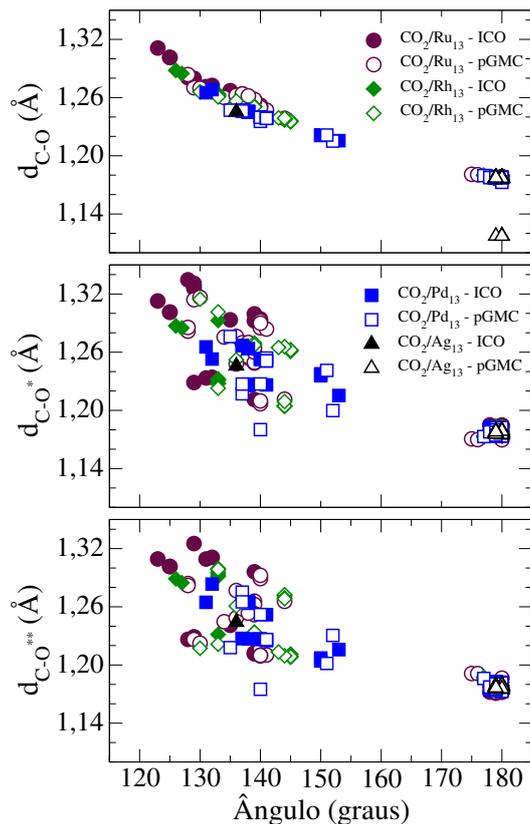


Figura 3.4 - Comprimento de ligação para C–O, d_{C-O} ; C e o primeiro O, d_{C-O^*} ; C e o segundo O, $d_{C-O^{**}}$ em relação ao ângulo de CO_2 para os sistemas CO_2/Ru_{13} , CO_2/Rh_{13} , CO_2/Pd_{13} , e CO_2/Ag_{13} , na configuração ICO e pGMC.

sorção. Essa tendência é obtida para CO_2/Ru_{13} , CO_2/Rh_{13} e CO_2/Pd_{13} , enquanto para CO_2/Ag_{13} , o d_{C-O} é constante para todas as configurações (1,18 Å) com CO_2 linear, localizado no sítio *top*. Existe apenas uma exceção, isso ocorre para uma configuração em que a molécula é adsorvida no sítio *hollow*, com a d_{C-O} de 1,24 Å e geometria angular. Na Figura 3.3 (e), de Ru a Ag, observamos que quanto menor (maior) o ângulo, mais (menos) intensa é a energia de adsorção. Enfatizando que ângulos menores (maiores) significam moléculas com geometria angular (linear), que estão associadas ao mecanismo de quimissorção (fisissorção).

Além disso, calculamos as distâncias entre os átomos de C e O mais próximos do NC, d_{C-MT} e d_{O-MT} , mostradas nas Figuras 3.3 (b) e 3.3 (c). Em ambos os casos, observamos tendências semelhantes, ou seja, a energia de adsorção diminui (em módulo) e as distâncias C-MT e O-MT aumentam de Ru para Ag. Para CO_2/Ru_{13} , CO_2/Rh_{13} e CO_2/Pd_{13} nas configurações ICO e pGMC, mostradas na Tabela 3.2, o d_{C-O} varia de 1,30 Å a 1,24 Å, onde os valores mais altos são obtidos para as configurações ICO, uma vez que é a configuração mais estável. O d_{C-O} está diretamente relacionado ao sítio de adsorção, assim,

quando a molécula adsorve nos sítios *bridge* e *hollow*, sua geometria se torna angular e o d_{C-O} aumenta. Nesses casos, a molécula pode interagir com outros átomos, aumentando a intensidade da energia de adsorção e reduzindo a d_{C-MT} e d_{O-MT} . No entanto, quando consideramos CO_2/Ag_{13} , tanto para ICO quanto para pGMC, o d_{C-O} é 1,18 Å, semelhante ao obtido para CO_2 em fase gasosa, e a molécula é adsorvida no sítio *top*. A energia de adsorção é um pouco mais intensa para a pGMC do que para a configuração ICO, e a distância molécula-NC é maior, onde a distância mínima é 3,25 Å (ICO) e 3,20 Å (pGMC) para d_{O-MT} .

Para complementar, calculamos o d_{C-O} , d_{C-O^*} (obtido em relação ao primeiro O) e $d_{C-O^{**}}$ (obtido em relação ao segundo O) como uma função do ângulo de CO_2 (Figura 3.4) para todas as configurações ICO e pGMC. Para o d_{C-O} , observamos que a redução no d_{C-O} aumenta o ângulo, onde os menores valores de d_{C-O} são obtidos para as configurações em que a molécula está linear (180°). Quando consideramos o d_{C-O^*} e $d_{C-O^{**}}$, o comportamento é similar em ambos os casos e não existe uma relação clara com o ângulo, como é obtido para d_{C-O} .

3.2.5 Carga Efetiva de Bader

Para analisar a transferência de carga durante a adsorção molecular, empregamos o conceito de carga de Bader (descrito na seção 2.8). Os resultados para a carga efetiva de Bader, Q_{eff}^B , são mostrados na Figura 3.3 (f). Em geral, a molécula de CO_2 é aniônica, ou seja, recebe carga do NC e, à medida que a molécula torna-se mais (menos) aniônica, a energia de adsorção torna-se mais (menos) intensa. Relacionando a Q_{eff}^B com a d_{C-O} e o ângulo, para os sistemas com energia de adsorção menos intensa, a modificação estrutural é mínima e CO_2 é linear, adsorvendo no sítio *top*. Entretanto, quanto mais intensa a energia de adsorção, maior a transferência de carga dos NCs MT_{13} para CO_2 e, consequentemente, a geometria da molécula torna-se angular, com a adsorção nos sítios *bridge* e *hollow*.

Na Tabela 3.2, observamos que a transferência de carga diminui em módulo de Ru_{13} para Ag_{13} , o que permite uma correlação direta com a intensidade da energia de adsorção. Além disso, a Q_{eff}^B para as configurações ICO são sempre maiores ou iguais as pGMCs. Para CO_2/Ru_{13} , CO_2/Rh_{13} e CO_2/Pd_{13} , a molécula tem uma geometria angular e a transferência de carga é maior, de -0,90 e a -0,43 e, corroborando com o mecanismo de quimissorção. No caso de CO_2/Ag_{13} , a transferência de carga é mínima, uma vez que a molécula é linear (com características semelhantes a fase gasosa), de acordo com o mecanismo de fisissorção. Dentro do conjunto de configurações obtido para CO_2/Ag_{13} , existe apenas uma configuração em que a molécula interage com três átomos do NC

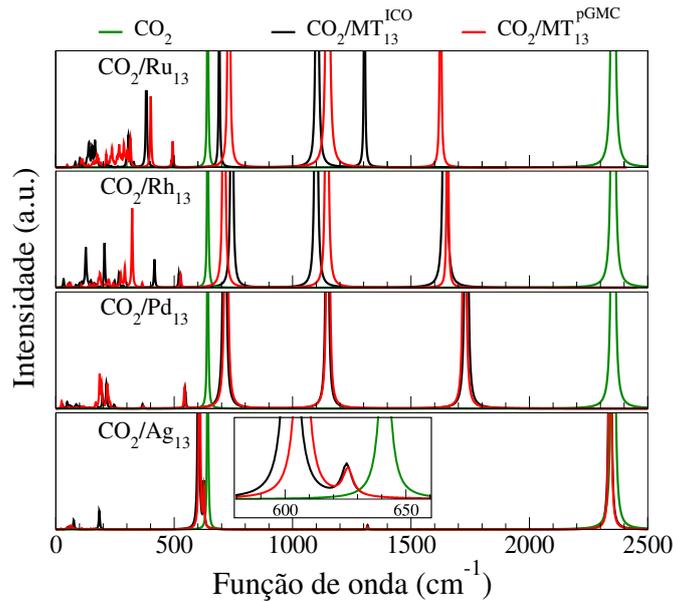


Figura 3.5 - Espectro infravermelho para os sistemas $\text{CO}_2/\text{Ru}_{13}$, $\text{CO}_2/\text{Rh}_{13}$, $\text{CO}_2/\text{Pd}_{13}$ e $\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$ na configuração ICO e pGMC para os modos assimétrico, ν_a ; simétrico, ν_s ; and *bending*, ν_b .

(sítio *hollow*). Nesta configuração, a transferência de carga do NC para a molécula é de aproximadamente 0,60 e, sendo uma exceção para este sistema e sugerindo o papel da transferência de carga na ativação de CO_2 . Nesse contexto, o mecanismo de interação proposto é confirmado, ou seja, (i) quimissorção para CO_2 angular com uma transferência de carga em direção a CO_2 após a adsorção e a ativação de CO_2 através da transferência de carga dos NCs de MT_{13} para a molécula de CO_2 ($\text{CO}_2^{-\delta}$); e (ii) fisissorção para CO_2 linear.

3.2.6 Frequência Vibracional Molecular

Para obter os modos vibracionais e suas respectivas intensidades no infravermelho (IR), empregamos o pacote computacional *Fritz-Haber Institute ab initio molecular simulations* (FHI-aims) [142, 143]. Os espectros IR de CO_2 em fase gasosa e adsorvido sobre Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} nas configurações ICO e pGMC são mostrados na Figura 3.5 e na Tabela 3.2. Além disso, no Apêndice B temos os valores de frequência vibracional obtidas via FHI-aims e VASP.

A molécula de CO_2 em fase gasosa apresenta três modos vibracionais: assimétrico (ν_a), simétrico (ν_s) e *bending* (ν_b), dos quais estão ativos no IR os modos *bending* e assimétrico. A adsorção de CO_2 sobre Ru_{13} , Rh_{13} e Pd_{13} ativa o modo simétrico no espectro para a configuração ICO e pGMC e os modos *bending* e assimétrico têm deslocamentos nos números de onda em comparação com CO_2 em fase gasosa. A ativação do modo simétrico deve-se

ao momento dipolar permanente de CO₂ adsorvido, consequência da geometria angular adotada por CO₂ quando adsorvido nesses sistemas. Além disso, o deslocamento dos modos simétrico e assimétrico é em direção a números de ondas menores, em comparação com o valor em fase gasosa, que está diretamente relacionado à diminuição da intensidade da ligação C-O, refletida no aumento da distância C-O no CO₂ adsorvido, Tabela 3.2. Por outro lado, o número de onda associado ao modo *bending* para CO₂ adsorvido aumenta quando comparado à fase gasosa. Assim, a interação de dois ou mais átomos de CO₂ com o NC aumenta a frequência do movimento de vibração, uma vez que a adsorção limita o movimento e os átomos da molécula atingem a posição de equilíbrio com mais frequência do que na fase gasosa.

Em relação à magnitude do deslocamento do modo assimétrico de CO₂ sobre os NCs (ICO e pGMC), aumenta de Pd para Ru e, especialmente para CO₂/Ru₁₃ (ICO), o qual está próximo ao modo simétrico. O sítio de adsorção para as configurações ICO, afeta principalmente o deslocamento do modo assimétrico, como observado para Ru, onde mostra um grande deslocamento para a adsorção no sítio *hollow*, enquanto que para Rh e Pd o deslocamento tem uma magnitude menor, uma vez que a adsorção ocorre no sítio *bridge*. A pequena diferença entre Rh e Pd pode ser atribuída às espécies do MT. Este resultado segue a mudança estrutural de CO₂, na qual o ângulo O-C-O diminui e as distâncias C-O aumentam proporcionalmente para o deslocamento do modo assimétrico. Analisando a adsorção de CO₂ na configuração ICO e pGMC, observamos que o efeito estrutural é mais apreciável para Ru e imperceptível para Rh e Pd, ao comparar a sobreposição de bandas nos mesmos espectros, que podem ser conectados à magnitude da energia relativa dos NCs em fase gasosa, mostrada na Tabela 3.1.

Para todos os sistemas, a configuração ICO é um isômero de mais alta energia (em módulo), assim, quanto maior a magnitude da energia relativa entre ICO e pGMC (em fase gasosa), maior o deslocamento entre as bandas nos espectros. Portanto, a ativação de CO₂ pode ser ajustada manipulando o tipo estrutural, onde isômeros de mais alta energia fornecem maiores alterações nos parâmetros geométricos de CO₂. Finalmente, para a adsorção de CO₂ sobre Ag₁₃ (ICO e pGMC), as bandas estão próximas das observadas para CO₂ em fase gasosa. A principal característica observada é a divisão na banda correspondente ao modo *bending*, indicando que a interação com os NCs interrompe a degeneração desse movimento.

3.2.7 Correlação de Spearman

Para melhorar nosso entendimento das propriedades de adsorção, empregamos a análise de correlação de Spearman (discutida na seção 2.8 e os resultados são mostrados na Figura

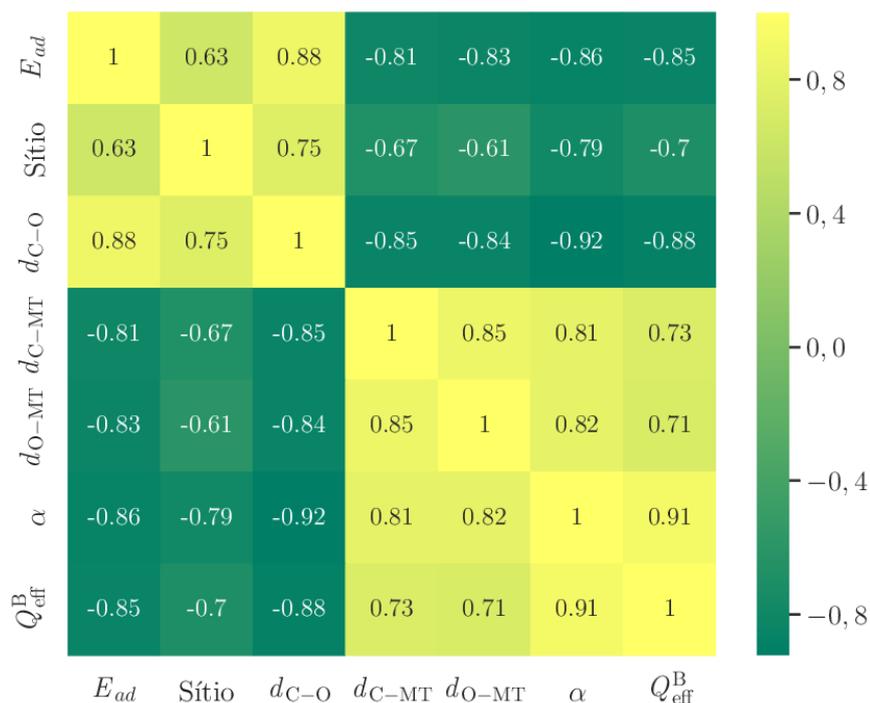


Figura 3.6 - Matriz de correlação para energia de adsorção, E_{ad} (eV); sítio de adsorção for CO_2 , Sítio; comprimento de ligação, d_{C-O} (Å); distâncias entre C-MT, d_{C-MT} (Å), e O-MT, d_{O-MT} (Å); ângulo da molécula, α (graus) e carga efetiva de Bader, Q_{eff}^B (e), mostrando a correlação de Spearman entre cada par de propriedades para os sistemas CO_2/Ru_{13} , CO_2/Rh_{13} , CO_2/Pd_{13} , e CO_2/Ag_{13} .

3.6). Para essa análise, utilizamos o valor absoluto da energia de adsorção e da Q_{eff}^B . A energia de adsorção *versus* sítio, d_{C-O} e Q_{eff}^B têm uma correlação positiva, corroborando com os resultados obtidos na Figura 3.3. Além disso, a correlação da energia de adsorção *versus* d_{C-O} e Q_{eff}^B é mais forte que a energia de adsorção *versus* sítio. Comportamento similar é obtido quando correlacionamos sítio, d_{C-O} e Q_{eff}^B entre si, uma vez que sítios de adsorção mais coordenados geram maiores d_{C-O} . Portanto, a molécula interage com mais átomos no NC e começa a receber carga, tornando-se aniônica. As correlações d_{C-MT} e d_{O-MT} *versus* ângulo também são positivas, ou seja, aumentando a d_{C-MT} e d_{O-MT} , teremos ângulos maiores.

A correlação inversa entre variáveis também é observada. Por exemplo, o aumento da energia de adsorção (em magnitude) ocorre para menores d_{C-MT} , d_{O-MT} , bem como para ângulos. O mesmo comportamento é encontrado quando correlacionamos sítio e d_{C-O} com as propriedades citadas acima. A correlação entre sítio e d_{C-O} *versus* ângulo mostra que aumentando o sítio de adsorção e a d_{C-O} , o ângulo reduz, produzindo maior transferência de carga do NC para a molécula, uma vez que a Q_{eff}^B *versus* ângulo tem uma forte correlação. Assim, podemos concluir que, para energias de adsorção maiores (em módulo), é necessário que as d_{C-MT} e d_{O-MT} sejam menores, bem como o ângulo, para que a trans-

ferência de carga do NC para a molécula também seja maior. Por outro lado, devemos considerar sítios de adsorção mais coordenados, assim como maiores d_{C-O} , pois haverá maior interação do NC com a molécula e, conseqüentemente, a d_{C-O} será maior. Considerando esses fatores, podemos obter melhores resultados em relação à ativação de CO_2 e sistemas mais reativos.

3.3 Discussão

Nossos resultados mostram que a energia de adsorção é mais intensa para metais do início da série $4d$, aumentando segundo o número atômico, ou seja, de Ru para Ag. Além disso, a adsorção de CO_2 sobre Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} , muda a geometria da molécula, assumindo a forma angular. Nesses casos, o processo de adsorção sobre os NCs acontece através do mecanismo de interação denominado quimissorção para CO_2 angular e fisissorção para CO_2 linear.

Assim, a ativação de CO_2 ocorre somente através de quimissorção, onde o NC transfere carga para a molécula, tornando-a aniônica, sendo comprovado por nossas análises de carga efetiva de Bader e frequência vibracional.

4 EFEITOS DE LIGANTES CO SOBRE NANOCUSTERS DE 13 ÁTOMOS ($MT_{13} = Ru_{13}, Rh_{13}, Pd_{13}$ e Ag_{13})

Em ambientes externos os NCs são expostos a interações com diferentes sistemas moleculares, logo, é de grande relevância entender o comportamento dos NCs interagindo com ligantes. Neste capítulo iremos estudar NCs de 13 átomos de Ru, Rh, Pd e Ag interagindo com CO. A justificativa para esse estudo reside na importância que os efeitos de ligantes exercem sobre NCs metálicos, seja na estabilização, mantendo os NCs fisicamente isolados (evitando agregação) ou na funcionalização dos mesmos.

Assim, para melhorar nosso entendimento, selecionamos NCs de 13 átomos ($MT_{13} = Ru_{13}, Rh_{13}, Pd_{13}$ e Ag_{13}) protegidos por CO e realizamos um estudo baseado na DFT [85, 86], com o funcional de troca e correlação PBE [87] (DFT-PBE) e correções de vdW D3 (DFT-PBE+D3) [106]. Para solucionar as equações de KS, empregamos o método PAW [114, 133], implementado no código computacional VASP [118, 134]. Para os sistemas isolados ($Ru_{13}, Rh_{13}, Pd_{13}$ e Ag_{13}) empregamos energias de corte de 361 eV, 278 eV, 282 eV e 281 eV, respectivamente, ou seja, maiores em 12,5% que os valores recomendados pelo VASP. Para os sistemas protegidos por CO ($6CO/MT_{13}$), usamos energia de corte de 450 eV e em ambos os casos, a fim de minimizar a interação entre os sistemas e suas imagens periódicas, empregamos caixa cúbica com 17 Å (MT_{13}) e 22 Å ($6CO/MT_{13}$), gerando uma distância mínima de 12 Å. Para a descrição da Zona de Brillouin, empregamos um ponto \vec{k} , o ponto Γ e obtivemos a convergência iônica com as forças atômicas em cada átomo menores que 0,025 eV/Å e convergência em energia de 10^{-5} eV.

4.1 Sistemas em Fase Gasosa: CO e Nanoclusters MT_{13}

A fim de obter as principais propriedades da molécula CO em fase gasosa, calculamos a energia de ligação (E_b), comprimento de ligação entre C e O (d_{C-O}) e frequência vibracional (ν). Assim, obtivemos 5,75 eV, 1,14 Å e 2026 cm^{-1} , respectivamente [68, 135, 144, 145]. Esses resultados corroboram com estudos experimentais, onde os desvios são de 3,79% (E_b), 0,88% (d_{C-O}) e 3,79% (ν) [135].

Os resultados para $Ru_{13}, Rh_{13}, Pd_{13}$ e Ag_{13} em fase gasosa já foram abordados anteriormente nessa tese, os mesmos se encontram no Capítulo 3, seção 3.1.

4.2 MT_{13} Protegidos por 6CO

Para entender os efeitos do ligante CO sobre NCs de MT_{13} , calculamos diversas propriedades energéticas e estruturais, além das propriedades de adsorção pelo número de ligantes, que serão discutidas nas próximas seções. Para simplificar, denominamos (i) pGMC as con-

figurações mais estáveis sem moléculas, (ii) $n\text{CO}/\text{pGMC}$ ($n = 1$ a 6) a pGMC protegida por CO e (iii) LOW a configuração mais estável protegida por CO. Já que acreditamos que as configurações mais estáveis sem moléculas (pGMC) possam deixar de ser as mais estáveis em um ambiente químico diferente (com ligantes), dando origem às configurações LOW.

4.2.1 Geração das Configurações

As configurações a serem protegidas por CO foram obtidas a partir do algoritmo não supervisionado *K-means* [119] (seção 2.7), onde selecionamos 5 estruturas representativas para cada MT, incluindo a configuração ICO e a pGMC. O principal critério para escolher o conjunto estrutural foi baseado na coordenação, ou seja, incluímos estruturas abertas (baixa coordenação), intermediárias e estruturas compactas (alta coordenação, como o ICO). Portanto, temos um conjunto estrutural diversificado e representativo para os NCs de Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} , adequados para considerar os efeitos da alta cobertura de CO, que pode ser indutiva causando mudanças estruturais. Essas estruturas são mostradas na Figura 4.1 e no Apêndice C temos os dados referentes a todas as configurações otimizadas.

Para a adsorção de 6CO sobre MT_{13} , usamos um algoritmo de adsorção que consiste em duas partes: (i) distribuição das partículas; (ii) deformação das posições para ajustar a estrutura da superfície do NC. A primeira parte é responsável pelo posicionamento de n partículas na superfície de uma esfera de raio 1. Começamos com n partículas dispostas aleatoriamente sobre a superfície e, usando uma abordagem baseada em campo de força, otimizamos a posição de todas as partículas para maximizar suas menores distâncias. Além disso, para controlar a homogeneidade da distribuição das partículas, introduzimos um parâmetro $\textit{gama} \in [0,1]$. Se $\textit{gama} = 0$, que corresponde a um cenário homogêneo, o sistema funciona até a convergência (a distância mais curta entre cada partícula e o vizinho mais próximo é máxima). Por outro lado, quando $\textit{gama} = 1$, a distribuição é inteiramente aleatória. Valores intermediários definem o nível de heterogeneidade permitida.

Em seguida, assumindo a distribuição gerada na fase 1, o raio de cada partícula é ajustado de acordo com o raio do NC. Especificamente, conservando sua orientação, aumentamos o raio de cada partícula até que ela atravesse a superfície do NC de uma distância d , onde d é um parâmetro da simulação que define a distância desejada entre a molécula adsorvida e a superfície do NC. Finalmente, usando a posição 3D final de cada partícula, as moléculas são posicionadas sobre o NC.

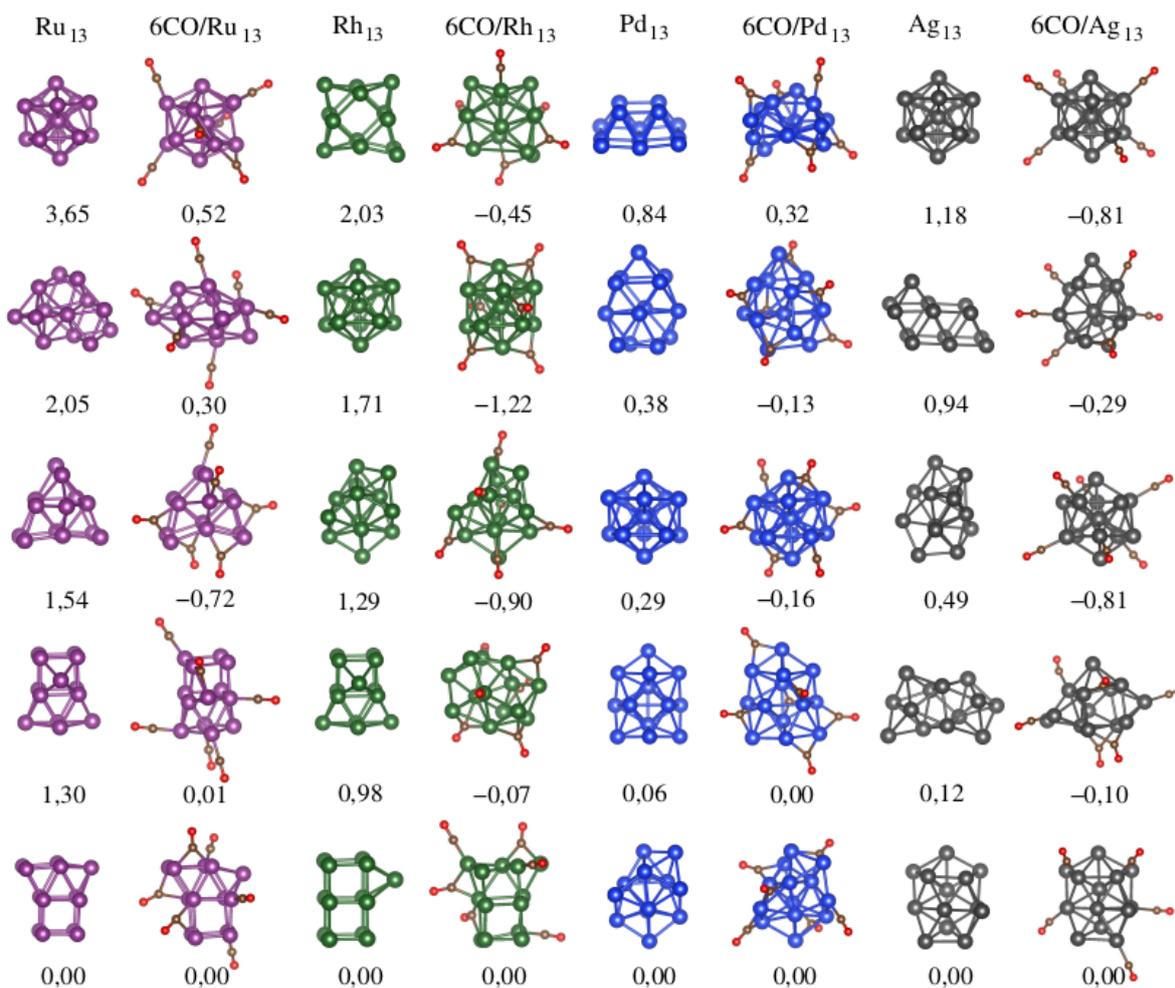


Figura 4.1 - Estruturas representativas para Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} em fase gasosa e protegidas por 6CO, incluindo as pGMCs e as configurações mais estáveis protegidas por CO (LOW), obtidas via cálculos DFT-PBE+D3. A energia relativa total em eV, ΔE_{tot} , é indicada abaixo de cada estrutura.

4.2.2 Estabilidade Relativa de $6CO/MT_{13}$

Para melhorar nosso entendimento em relação a estabilidade dos NCs MT_{13} protegidos por 6CO, empregamos as análises de energias relativa, de ligação, adsorção e interação. As configurações LOW para as cinco estruturas representativas protegidas por 6CO são mostradas na Figura 4.1 e suas propriedades na Tabela 4.1.

A partir da energia relativa (equação (2.82)), calculada em relação a $6CO/pGMC$ observamos que a adsorção de 6 ligantes afeta a estabilidade relativa, gerando uma mudança de estabilidade da pGMC para a configuração ICO para Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} e pGMC para a configuração 3 para Ru_{13} . Além disso, a configuração LOW para $6CO/Ag_{13}$, a qual não era icosaédrica em fase gasosa (não protegido), após a otimização, passa a ser um ICO levemente distorcido (as estruturas ICO simétrica e distorcida são isômeras). As di-

ferências energéticas aumentam a magnitude (em módulo) seguindo a ordem $6\text{CO}/\text{Pd}_{13}$, $6\text{CO}/\text{Ru}_{13}$, $6\text{CO}/\text{Ag}_{13}$ e $6\text{CO}/\text{Rh}_{13}$. A configuração LOW para $6\text{CO}/\text{Rh}_{13}$ e $6\text{CO}/\text{Pd}_{13}$ possui moléculas adsorvidas nos sítios *top*, *bridge* e *hollow*, enquanto para $6\text{CO}/\text{Ru}_{13}$, nos sítios *top* e *bridge* e para $6\text{CO}/\text{Ag}_{13}$, somente no sítio *top*.

A energia de ligação, calculada por átomo (equação (2.83)), dos NCs protegidos segue a tendência dos NCs não protegidos, onde a energia de ligação está diretamente relacionada a energia relativa. Embora os sistemas protegidos tenham uma magnitude maior que os NCs desprotegidos, os valores de energia de ligação diminuem (em magnitude) com o aumento da energia relativa. Assim, observamos que a adsorção de 6CO sobre Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} não altera a tendência obtida para os NCs desprotegidos.

Considerando a energia de adsorção (equação (2.85)) mostrada na Tabela 4.1, em todos os sistemas, a configuração LOW possui energia de adsorção mais intensa (em módulo) que a $6\text{CO}/\text{pGMC}$, onde a magnitude diminui seguindo a ordem: $6\text{CO}/\text{Rh}_{13}$, $6\text{CO}/\text{Pd}_{13}$, $6\text{CO}/\text{Ru}_{13}$ e $6\text{CO}/\text{Ag}_{13}$. No entanto, em termos de energia de adsorção, a configuração LOW não é a configuração com maior energia (em módulo), exceto $6\text{CO}/\text{Rh}_{13}$, onde a configuração LOW (configuração 2 a partir da Tabela 4.1) possui maior magnitude de energia de adsorção. Para $6\text{CO}/\text{Ru}_{13}$, $6\text{CO}/\text{Pd}_{13}$ e $6\text{CO}/\text{Ag}_{13}$ a configuração de maior energia de adsorção são as configurações 1, 2(3) e 1, respectivamente. No caso de $6\text{CO}/\text{Ag}_{13}$, um ICO simétrico (configuração 1), em contraste com o obtido através da energia relativa (Figura 4.1 e Tabela 4.1),

Em relação aos mecanismos de interação, calculamos a energia de interação obtida a partir da equação (2.86), no qual observamos que a mesma segue a tendência obtida para a energia de adsorção, onde as interações mais fortes são obtidas para as configurações LOW, comprovando a forte interação CO-MT_{13} para Ru , Rh e Pd e mais fraca para Ag . Esse comportamento ocorre em um estudo anterior [146], assim, é possível confirmar o mecanismo de interação dado por quimissorção para os sistemas $6\text{CO}/\text{Ru}_{13}$, $6\text{CO}/\text{Rh}_{13}$ e $6\text{CO}/\text{Pd}_{13}$, e fisissorção para $6\text{CO}/\text{Ag}_{13}$, onde a geometria do NC desempenha um papel importante na estabilização desses sistemas.

4.2.3 Mudança de Estabilidade

Para entender a mudança de estabilidade que ocorre para Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} protegidos por 6CO , realizamos análises estruturais, considerando o d_{av}^{MT} , $\text{ECN}_{av}^{\text{MT}}$, $d_{\text{C-O}}$ e $d_{\text{C-MT}}$. Analisando o d_{av}^{MT} das configurações desprotegidas e protegidas por 6CO , de maneira geral, observamos que o d_{av}^{MT} das configurações com moléculas aumenta em relação aos NCs desprotegidos, exceto para a configuração 1 de Ru_{13} . Os desvios no d_{av}^{MT} ocorrem em um

Tabela 4.1 - MT_{13} : Energia de ligação por átomo, E_b ; comprimento médio de ligação, d_{av} , e número de coordenação efetivo, ECN_{av} para os NCs de Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} em fase gasosa. $6\text{CO}/\text{MT}_{13}$: Energia de adsorção, E_{ad} ; energia de interação, E_{int} ; comprimento médio de ligação, d_{av}^{MT} ; número de coordenação efetivo, $\text{ECN}_{av}^{\text{MT}}$; comprimento de ligação, $d_{\text{C-O}}$ e distância entre C-MT, $d_{\text{C-MT}}$ para os NCs de Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} protegidos por 6CO .

MT_{13}	MT_{13}				$6\text{CO}/\text{MT}_{13}$								
	ΔE_{tot} (eV)	E_b (eV)	d_{av} (Å)	ECN_{av} (NNN)	ΔE_{tot} (eV)	E_b (eV)	E_{ad} (eV)	E_{int} (eV)	d_{av}^{MT} (Å)	$\text{ECN}_{av}^{\text{MT}}$ (NNN)	$d_{\text{C-O}}$ (Å)	$d_{\text{C-MT}}$ (Å)	
Ru	1	3.65	-4.38	2.58	6.40	0.52	-5.64	-2.47	-2.68	2.57	5.46	1.18	1.93
	2	2.05	-4.50	2.50	5.18	0.30	-5.65	-2.25	-2.49	2.51	4.65	1.18	1.90
	3	1.54	-4.54	2.41	3.90	-0.72	-5.69	-2.34	-2.54	2.45	3.78	1.19	1.96
	4	1.30	-4.56	2.44	4.38	0.01	-5.66	-2.16	-2.31	2.45	3.96	1.17	1.91
	5	0.00	-4.66	2.40	3.83	0.00	-5.66	-1.95	-2.27	2.43	3.77	1.18	1.94
Rh	1	2.03	-4.01	2.51	4.44	-0.45	-5.29	-2.40	-2.54	2.57	4.87	1.18	1.91
	2	1.71	-4.04	2.64	6.39	-1.22	-5.34	-2.48	-2.67	2.66	6.27	1.19	1.95
	3	1.29	-4.07	2.56	5.60	-0.90	-5.33	-2.35	-2.63	2.62	5.59	1.19	1.95
	4	0.98	-4.09	2.50	4.38	-0.07	-5.30	-2.17	-2.50	2.59	4.79	1.19	1.95
	5	0.00	-4.17	2.43	3.66	0.00	-5.29	-1.99	-2.41	2.48	3.61	1.18	1.91
Pd	1	0.84	-2.39	2.61	4.61	0.32	-4.59	-2.43	-2.56	2.75	5.57	1.18	1.97
	2	0.38	-2.43	2.66	5.03	-0.13	-4.60	-2.43	-2.66	2.77	5.51	1.19	2.01
	3	0.29	-2.44	2.73	6.36	-0.16	-4.61	-2.42	-2.54	2.78	6.33	1.18	1.95
	4	0.06	-2.45	2.68	5.68	0.00	-4.60	-2.36	-2.56	2.75	5.53	1.19	2.01
	5	0.00	-2.46	2.67	5.64	0.00	-4.60	-2.34	-2.56	2.76	5.69	1.19	1.97
Ag	1	1.18	-1.66	2.88	6.40	-0.81	-3.83	-0.88	-0.91	2.88	6.23	1.15	2.05
	2	0.94	-1.68	2.76	4.29	-0.29	-3.81	-0.75	-0.77	2.85	5.63	1.15	2.09
	3	0.49	-1.71	2.83	5.64	-0.81	-3.83	-0.77	-0.91	2.88	6.27	1.15	2.04
	4	0.12	-1.74	2.81	5.14	-0.10	-3.80	-0.55	-0.73	2.81	4.81	1.16	2.13
	5	0.00	-1.75	2.82	5.56	0.00	-3.80	-0.55	-0.59	2.85	5.69	1.15	2.08

intervalo de 5,4% a 0,0%, para Pd e Ag, respectivamente. Além disso, maiores (menores) valores de d_{av}^{MT} são obtidos para sistemas com alta (baixa) coordenação. Considerando o d_{av}^{MT} (Tabela 4.1) para as configurações LOW e pGMC protegidas, observamos que o d_{av}^{MT} é menor para as configurações $6\text{CO}/\text{pGMC}$ e maior para as configurações $6\text{CO}/\text{LOW}$, ou seja, temos uma expansão estrutural dos NCs com a adsorção de ligantes, tornando a configuração LOW mais estável.

Os $d_{\text{C-O}}$ não sofrem grande alterações quando consideramos as configurações $6\text{CO}/\text{pGMC}$ e $6\text{CO}/\text{LOW}$. Para $6\text{CO}/\text{Ru}_{13}$ e $6\text{CO}/\text{Rh}_{13}$ ocorre um aumento de 0,8%, e para $6\text{CO}/\text{Pd}_{13}$ ocorre uma redução na mesma proporção, enquanto $6\text{CO}/\text{Ag}_{13}$ não sofre mudanças em relação a $6\text{CO}/\text{pGMC}$. No entanto, comparando com o $d_{\text{C-O}}$ da molécula de CO em fase gasosa, os maiores desvios são de 4,4% ($6\text{CO}/\text{Rh}_{13}$), 3,5% ($6\text{CO}/\text{Pd}_{13}$) e 0,9% ($6\text{CO}/\text{Ag}_{13}$) em relação a configuração LOW. Quando consideramos $d_{\text{C-MT}}$ das configurações $6\text{CO}/\text{pGMC}$ e $6\text{CO}/\text{LOW}$, o comportamento é similar ao obtido para o $d_{\text{C-O}}$, ou seja, aumenta para os sistemas protegidos Ru e Rh e reduz para Pd. No entanto, apesar do $d_{\text{C-O}}$ não sofrer mudança para $6\text{CO}/\text{Ag}_{13}$, temos uma redução de 1,9% no $d_{\text{C-MT}}$ em

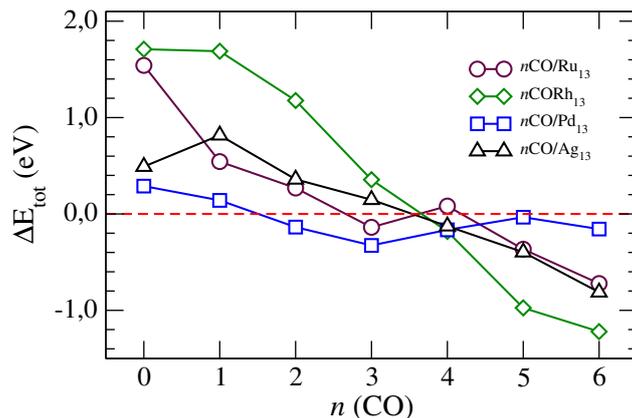


Figura 4.2 - Energia relativa total, ΔE_{tot} , como uma função do número de moléculas de CO (n) para Ru₁₃, Rh₁₃, Pd₁₃ e Ag₁₃, obtidas a partir da configuração LOW.

relação a 6CO/pGMC, fortalecendo a ligação C-MT.

A mudança de estabilidade (pGMC para LOW) que ocorre nesses sistemas pode ser explicada pelas alterações no d_{av}^{MT} , onde o d_{av}^{MT} aumenta, uma vez que as moléculas interagem fortemente com o NC, fortalecendo a ligação C-MT, enfraquecendo a ligação C-O e estabilizando a configuração LOW. Esse comportamento está associado ao diferente ambiente químico proporcionado pelos ligantes, onde a configuração LOW é um ICO, exceto para Ru. Assim, a fim de verificar a possibilidade de obter a configuração ICO para Ru₁₃, realizamos cálculos aumentando/diminuindo o número de ligantes ($n = 0$ a 12), porém não houve mudança de estabilidade (mais detalhes no Apêndice C)

4.2.4 Propriedades de Adsorção *versus* o Número de CO

A partir da Figura 4.1, observamos que 6CO/Rh₁₃, 6CO/Pd₁₃ e 6CO/Ag₁₃, estabilizam na configuração ICO, enquanto 6CO/Ru₁₃ na configuração 3. Assim, para verificar o número de moléculas necessárias para a mudança de estabilidade, realizamos cálculos variando o número de moléculas de $n(\text{CO})$ onde n varia de 0 a 6. Na Figura 4.2 as energias relativas totais são mostradas em função do número de moléculas de CO para cada sistema, com isso, observamos que para Ru₁₃, Rh₁₃, Pd₁₃ e Ag₁₃ a mudança de estabilidade ocorre com 3, 4, 2 e 4 moléculas de CO, respectivamente.

No entanto, para obter um entendimento dos efeitos de ligantes nas propriedades de adsorção, realizamos cálculos de E_{ad} , E_{int} , desvio no d_{av}^{MT} e ECN_{av}^{MT} do NC após a adsorção, Δd_{av}^{MT} e ΔECN_{av}^{MT} , d_{CO} e d_{C-MT} , variando o número de $n\text{CO}$ ($n = 0$ a 6) para as configurações LOW e pGMCs (protegidas por CO) mostradas na Figura 4.3 e na Tabela 4.2 para as configurações $n\text{CO}/\text{LOW}$. Os dados referentes as pGMCs protegidas por CO estão no Apêndice C, Tabela C.5.

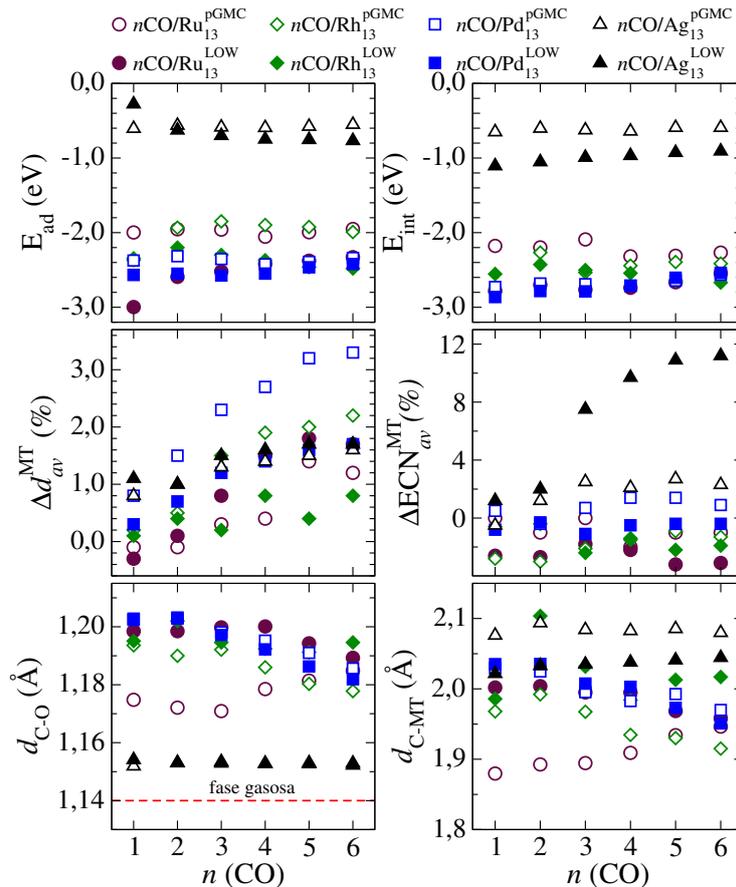


Figura 4.3 - Energia de adsorção, E_{ad} ; energia de interação, E_{int} ; desvio no comprimento médio de ligação, $\Delta d_{av}^{\text{MT}}$, e no número de coordenação efetivo, $\Delta \text{ECN}_{av}^{\text{MT}}$, do NC após a adsorção, comprimento de ligação, d_{C-O} e distância entre C–MT, d_{C-MT} , como uma função do número de moléculas de CO (n) para Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} , obtidas a partir da configuração mais estável (LOW) e pGMC.

Através da energia de adsorção, observamos que os maiores valores (em módulo) são obtidos para Ru_{13} , Rh_{13} e Pd_{13} , onde o aumento no número de moléculas, de maneira geral, diminui a intensidade da energia de adsorção (em módulo), exceto para $n\text{CO}/\text{Rh}_{13}$ (LOW). O aumento no número de moléculas estabiliza o sistema, pois reduz o número de sítios ativos, conseqüentemente, reduz a energia de adsorção. Para $n\text{CO}/\text{Ag}_{13}$, a intensidade da energia de adsorção aumenta, em módulo, com o número de moléculas em um intervalo energético de 0,6 eV, ou seja, apesar do aumento da energia de adsorção, o caráter de metal nobre da Ag prevalece. De maneira geral, as configurações LOW possuem maior energia de adsorção, exceto para $1\text{CO}/\text{Ag}_{13}$. Esse comportamento é esperado, pois em ambiente desprotegido as configurações LOW são menos estáveis que as pGMCs, logo acontecem efeitos sinérgicos e $n\text{CO}/\text{MT}_{13}$ estabiliza para as configurações LOW.

Além disso, observamos que a energia de adsorção é sensível ao número de ligantes e a mudança de estabilidade. Para as pGMCs, no caso dos sistemas de Ru_{13} , a energia de

Tabela 4.2 - Propriedades: Energia de adsorção, E_{ad} ; energia de interação, E_{int} ; momento magnético total, m_T ; número de coordenação efetivo do NC, ECN_{av}^{MT} , e do NC desprotegido, ECN_{av} ; desvio, ΔECN_{av}^{MT} ; comprimento médio de ligação do NC, d_{av}^{MT} , e do NC desprotegido, Δd_{av}^{MT} ; comprimento de ligação, d_{C-O} e distância entre C-MT, d_{C-MT} para as configurações mais estáveis (LOW) de nCO/MT_{13} .

MT_{13}		E_{ad} (eV)	E_{int} (eV)	m_T (μ_B)	ECN_{av}^{MT}	ECN_{av}	ΔECN_{av}^{MT} (%)	d_{av}^{MT} (Å)	d_{av} (Å)	Δd_{av}^{MT} (%)	d_{C-O} (Å)	d_{C-MT} (Å)
Ru ₁₃	1CO	-2,99	-2,77	2,0	3,80	3,90	-2,6	2,40	2,41	-0,3	1,19	2,00
	2CO	-2,59	-2,69	4,0	3,80	3,90	-2,7	2,41	2,41	0,1	1,19	2,00
	3CO	-2,52	-2,76	2,0	3,83	3,90	-1,8	2,43	2,41	0,8	1,19	1,99
	4CO	-2,42	-2,73	2,0	3,82	3,90	-2,2	2,45	2,41	1,5	1,20	1,99
	5CO	-2,37	-2,66	0,0	3,78	3,90	-3,2	2,45	2,41	1,8	1,19	1,96
	6CO	-2,32	-2,54	2,0	3,78	3,90	-3,1	2,45	2,41	1,7	1,18	1,95
Rh ₁₃	1CO	-2,36	-2,17	15,0	6,35	6,38	-0,6	2,64	2,63	0,1	1,19	1,98
	2CO	-2,20	-2,19	15,0	6,36	6,38	-0,4	2,65	2,63	0,4	1,20	2,10
	3CO	-2,30	-2,09	11,0	6,24	6,38	-2,4	2,64	2,63	0,2	1,19	2,03
	4CO	-2,37	-2,31	11,0	6,29	6,38	-1,5	2,66	2,63	0,8	1,19	1,98
	5CO	-2,46	-2,31	5,0	6,25	6,38	-2,2	2,65	2,63	0,4	1,19	2,01
	6CO	-2,48	-2,26	5,0	6,27	6,38	-1,9	2,66	2,63	0,8	1,19	2,01
Pd ₁₃	1CO	-2,56	-2,86	6,0	6,30	6,35	-0,8	2,74	2,73	0,3	1,20	2,03
	2CO	-2,55	-2,78	4,0	6,34	6,35	-0,3	2,75	2,73	0,7	1,20	2,03
	3CO	-2,57	-2,78	2,0	6,28	6,35	-1,1	2,77	2,73	1,2	1,19	2,00
	4CO	-2,54	-2,71	2,0	6,32	6,35	-0,5	2,77	2,73	1,4	1,19	2,00
	5CO	-2,46	-2,60	2,0	6,33	6,35	-0,4	2,78	2,73	1,6	1,18	1,97
	6CO	-2,42	-2,53	0,0	6,33	6,35	-0,4	2,78	2,73	1,7	1,18	1,95
Ag ₁₃	1CO	-0,27	-1,10	1,0	5,71	5,63	1,2	2,86	2,83	1,1	1,15	2,02
	2CO	-0,62	-1,05	1,0	5,75	5,63	2,0	2,86	2,83	1,0	1,15	2,03
	3CO	-0,70	-0,99	1,0	6,06	5,63	7,5	2,87	2,83	1,5	1,15	2,03
	4CO	-0,74	-0,96	1,0	6,19	5,63	9,7	2,88	2,83	1,6	1,15	2,03
	5CO	-0,75	-0,92	1,0	6,25	5,63	10,9	2,88	2,83	1,7	1,15	2,04
	6CO	-0,76	-0,90	1,0	6,27	5,63	11,2	2,88	2,83	1,7	1,15	2,04

adsorção diminui (em módulo) até $n = 3$, aumenta para $n = 4$ e diminui novamente até $n = 6$. Nos pontos onde a energia de adsorção diminuiu (em módulo), ocorre a mudança de estabilidade, assim temos pGMC-LOW-pGMC-LOW. Comportamento similar é obtido para os sistemas Pd₁₃, as mudanças ocorrem para $n = 2$ e $n = 5$, sendo que para $n = 5$, a diferença energética entre pGMC e LOW é -0,03 eV, ou seja, energeticamente é uma mudança de estabilidade pequena, no entanto, a energia de adsorção apresenta comportamento similar para $n = 2$, onde temos uma mudança de estabilidade. Para os sistemas Ag₁₃, a mudança de estabilidade ocorre em $n = 4$, onde a energia de adsorção aumenta (em módulo) até $n = 4$ e em seguida diminui, ambos em módulo. Considerando o sistema Rh₁₃, a energia de adsorção diminui (em módulo) para $n = 3$ e aumenta (em módulo) para $n = 4$, onde o aumento da energia de adsorção dá origem à mudança de estabilidade.

Aumentando o número de ligantes, a intensidade da energia de interação muda para todos os sistemas, por exemplo, para nCO/Ru_{13} pGMC, o aumento no número de ligantes

aumenta a intensidade da energia de interação (em módulo) e diminui (em módulo) para $n\text{CO}/\text{Ru}_{13}$ LOW. Comportamento similar é obtido para $n\text{CO}/\text{Rh}_{13}$, enquanto $n\text{CO}/\text{Pd}_{13}$ e $n\text{CO}/\text{Ag}_{13}$, a energia de interação diminui (em módulo), sendo mais intensa para $n\text{CO}/\text{Ru}_{13}$, $n\text{CO}/\text{Rh}_{13}$ e $n\text{CO}/\text{Pd}_{13}$ e menos intensa para $n\text{CO}/\text{Ag}_{13}$.

Considerando os desvios no d_{av}^{MT} ($\Delta d_{av}^{\text{MT}}$), em geral, os desvios aumentam com a cobertura de CO, ou seja, o d_{av}^{MT} para os NCs protegidos expande em relação aos NCs desprotegidos (exceto Ru $n = 1$ e 2). Por outro lado, a partir dos desvios no $\text{ECN}_{av}^{\text{MT}}$ ($\Delta \text{ECN}_{av}^{\text{MT}}$), descobrimos que a cobertura de CO aumenta o $\text{ECN}_{av}^{\text{MT}}$ dos NCs protegidos de Ru e Rh e diminui para os sistemas Pd e Ag.

O $d_{\text{C-O}}$ e $d_{\text{C-MT}}$ para Ru_{13} diminuem (aumentam) com o número de ligantes para pGMC (LOW), enquanto para Rh_{13} e Pd_{13} , $d_{\text{C-O}}$ e $d_{\text{C-MT}}$ diminuem quase linearmente em ambos os modelos estruturais, nos quais os sistemas de Rh_{13} apresentam alguns desvios. Comparando com os resultados obtidos para os NCs desprotegidos, a adsorção de $n\text{CO}$ nesses sistemas é muito interessante, pois a interação C-MT afeta a estabilidade do NC, tornando o sistema mais reativo. Para $n\text{CO}/\text{Ag}_{13}$, $d_{\text{C-O}}$ é constante para ambas as configurações (exceto $n = 1$), bem como para $d_{\text{C-MT}}$, apesar de alguns desvios. Assim, a energia de adsorção aumenta (em módulo) com o número de ligantes, no entanto, a interação OC-MT não afeta a estabilidade da molécula.

4.3 Discussão

Neste capítulo, procuramos estudar os efeitos de ligantes (6CO) sobre os NCs de Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} , onde verificamos inicialmente, que ocorre uma mudança de estabilidade da pGMC para a configuração 3 da Tabela 4.1 ($n\text{CO}/\text{Ru}_{13}$) e ICO ($n\text{CO}/\text{Rh}_{13}$, $n\text{CO}/\text{Pd}_{13}$ e $n\text{CO}/\text{Ag}_{13}$). A partir de nossos resultados encontramos que a energia de adsorção é mais intensa para as configurações 6CO/LOW que para 6CO/pGMC, onde a magnitude diminui seguindo a ordem: 6CO/ Rh_{13} , 6CO/ Pd_{13} , 6CO/ Ru_{13} e 6CO/ Ag_{13} . A energia de interação segue a mesma tendência obtida com a energia de adsorção, comprovando a forte interação CO-MT₁₃. Assim, observamos que a geometria do NC desempenha um papel importante na sua estabilização.

A mudança de estabilidade que ocorre nesses sistemas é devido ao aumento do d_{av}^{MT} . Assim, quando correlacionamos os sistemas protegidos e desprotegidos, o d_{av}^{MT} aumenta, pois a ligação C-MT se intensifica mais que a ligação C-O, assim as moléculas tendem a interagir fortemente com o NC. Ao considerarmos a variação no número de ligantes (1CO a 6CO), observamos que a energia de adsorção diminui (em módulo), exceto para $n\text{CO}/\text{Ag}_{13}$, assim como o d_{av}^{MT} , mostrando que a mudança de estabilidade ocorre com 3 (Ru_{13}), 4 (Rh_{13}), 2

(Pd₁₃) e 4 (Ag₁₃) moléculas de CO.

5 ADSORÇÃO MOLECULAR DE CO, NO E H₂ SOBRE NANOCCLUSERS E NANOLIGAS DE PdAu

A adsorção molecular em NCs e nanoligas é muito estudada, principalmente no que se refere à catálise. A interação de sistemas nanométricos com moléculas, fornece informações importantes como, por exemplo, como acontece a adsorção molecular sobre NCs e nanoligas. No entanto, antes de adsorver moléculas aos sistemas, vamos apresentar os principais resultados para NCs e nanoligas de PdAu.

Nesse estudo, realizamos cálculos de primeiros princípios, baseados em DFT [85,86], com o funcional de troca e correlação PBE [87] (DFT-PBE) e correções de vdW, onde usamos a D3 (DFT-PBE+vdW) [106] somente para sistemas com adsorção molecular. As equações de KS são solucionadas usando o método PAW [114,133], como implementado no código computacional VASP [118,134]. A energia de corte empregada para os NCs monometálicos foi de 250,92 eV (Pd) e 248,34 eV (Au), onde obtivemos a convergência iônica com as forças atômicas sobre cada átomo menores que 0,025 eV/Å e a convergência em energia: 10⁻⁴ eV. Nesse caso, manteve-se a distância mínima de 12 Å entre as imagens dos NCs em todos os cálculos. Como a diferença de tamanho atômico entre Pd e Au é pequena e possuem o mesmo tipo estrutural em suas fases cristalinas, optamos por manter as caixas cúbicas com tamanhos iguais para os dois MTs, 22 Å, garantindo a não interação entre os NCs. A descrição da Zona de Brillouin, foi realizada empregando um ponto \vec{k} , o ponto Γ .

No caso das nanoligas de Pd_nAu_{55-n}, moléculas e nanoligas com moléculas adsorvidas, empregamos os mesmos parâmetros citados para os NCs. No entanto, mudamos a energia de corte, a qual é de 300 eV para todas as ligas, 400 eV para as moléculas e 450 eV para as nanoligas com moléculas adsorvidas. Nos cálculos para a energia de coesão, energia de ligação, *excess energy* e energia de adsorção, todos os cálculos foram renormalizados com a mesma energia de corte (a maior). Por exemplo, para o cálculo da energia de adsorção, todos os cálculos foram renormalizados com 450 eV, ou seja, a maior energia de corte entre os sistemas (nanoligas e nanoligas com moléculas adsorvidas).

5.1 Moléculas de CO, NO e H₂

Realizamos o estudo das moléculas CO (monóxido de carbono), NO (monóxido de nitrogênio) e H₂ (hidrogênio molecular) em fase gasosa (mais detalhes no Apêndice D), onde determinamos a energia de ligação, comprimento de ligação, d_0 , e frequência vibracional, ν . Assim, para CO, NO e H₂ encontramos energias de ligação de -5,77 eV, -3,62 eV e -2,26 eV, respectivamente, ao compararmos com dados experimentais, observamos

que os valores obtidos são maiores que o valor experimental em 4,0% (CO), 11,4% (NO) e 0,9% (H₂) [144].

Ao considerarmos o d_0 , obtivemos 1,14 Å (CO), 1,17 Å (NO) e 0,75 Å (H₂), relacionando com dados experimentais, o maior desvio ocorre para NO com erro de 1,7% [144] e para finalizar, calculamos a ν , onde para CO temos 2023 cm⁻¹, NO 1916 cm⁻¹ e H₂ 4062 cm⁻¹. Esses valores estão próximos aos obtidos experimentalmente em *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database* [135], onde têm-se os valores 2170 cm⁻¹ (CO), 1904 cm⁻¹ (NO) e 4401 cm⁻¹ (H₂), dessa forma, encontramos que os desvios são de 6,7%, 0,6% e 7,7% para CO, NO e H₂, respectivamente. De maneira geral, nossos resultados corroboram com dados encontrados na literatura [68, 145, 147–152] comprovando que nossa metodologia é adequada para o tratamento dessas moléculas.

5.2 Nanoclusters Monometálicos - Pd₅₅ e Au₅₅

Conhecer a estrutura geométrica dos NCs de Pd₅₅ e Au₅₅ é fundamental no estudo de suas propriedades, pois nessa escala, os sistemas podem ou não ser fragmentos que preservam a simetria e a geometria dos cristais. Nesse sentido, o uso de métodos computacionais, através de cálculos *ab-initio*, surge como uma maneira de explorar o espaço amostral, em busca das configurações mais estáveis. Assim, além dos tópicos discutidos nessa seção, no Apêndice D destacamos algumas particularidades dos NCs de Pd₅₅ e Au₅₅.

5.2.1 Geração das Estruturas

Com a intenção de obter a estrutura mais estável para os NCs de Pd₅₅ e Au₅₅ e seus isômeros, criamos uma estratégia de geração de estruturas baseada em (i) um conjunto de dados, onde definimos critérios de seleção que podem ser usados para caracterizar as propriedades físicas e químicas de NCs com 55 átomos; (ii) configurações sugeridas na literatura [2, 3, 6, 13, 16, 153–161]; (iii) cruzamento estrutural entre os sistemas, isto é, as estruturas mais estáveis para Pd₅₅ (Au₅₅) foram usadas como configurações iniciais para Au₅₅ (Pd₅₅) e com isso, verificamos se a estabilidade permanece para elementos vizinhos na Tabela Periódica; e para finalizar, (iv) incluímos algumas estruturas obtidas via cálculos de dinâmica molecular combinada com *simulated annealing* e (v) com diferentes configurações magnéticas.

Dessa forma, nosso conjunto amostral compreende diversas configurações, como estruturas de alta simetria *closed-packed*, distorcidas, irregulares, simétricas e fragmentos cristalinos. Dentre as configurações, podemos citar o modelo cuboctaedro (CUB₅₅) [2], icosaedro (ICO₅₅) [2, 159], politetraedro (PTH₅₅) [160], tetraedro (THL₅₅) [161], icosaedro irregular (IRICO₅₅) [157], estruturas distorcidas com caroço reduzido (DRC₅₅), ou seja, caroço

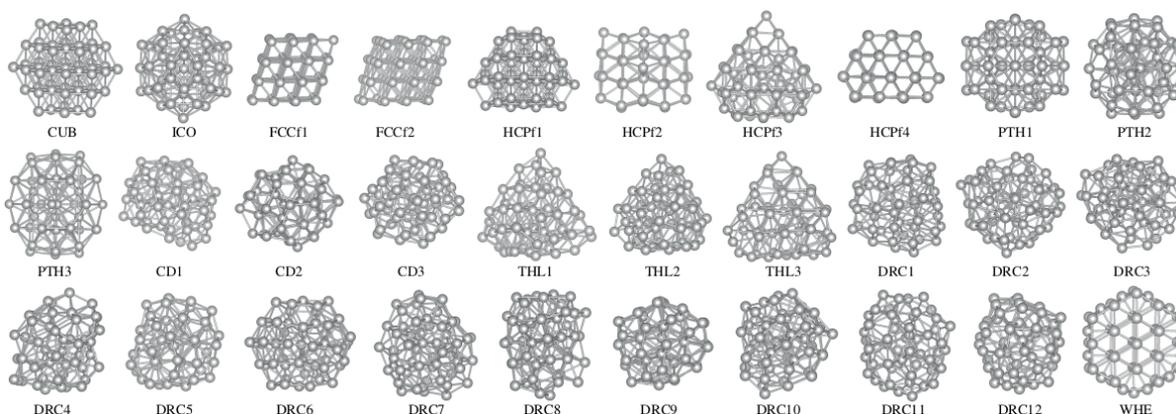


Figura 5.1 - Configurações de teste selecionadas para cálculos de energia total para os NCs Pd_{55} e Au_{55} . O nome estrutural é indicado abaixo de cada configuração, nomeadamente cuboctaedro (CUB), icosaedro (ICO), fragmento cúbico de face centrada (FCCf), fragmento hexagonal compacto (HCPf), politetraedro (PTH), quiral distorcido (CD), estruturas de tipo tetraédrico (THL), distorcidas com caroço reduzido (DRC) e hexagonal compacta tipo *wheel* (WHE) [16].

menor que 13 átomos [13, 153]. Nesse conjunto também foram incluídos fragmentos cristalinos FCCf_{55} e HCPf_{55} [157, 158], que a partir de agora, serão denominados de FCC e HCP, onde os mesmos são segmentos de 55 átomos extraídos das estruturas cristalinas fcc e hcp. De maneira geral, alguns fragmentos FCC e HCP são estruturas com uma área de superfície ampliada entre 44 a 47 átomos. Por exemplo, a estrutura *wheel* (WHE_{55}) é uma das configurações HCP, e possui um duplo defeito, contém 7 átomos no caroço e consiste em uma estrutura composta por três camadas.

Assim, foram geradas em torno de 60 configurações, onde procuramos incluir os diversos tipos estruturais que possam representar as geometrias possíveis para NCs com 55 átomos. Portanto, construímos um conjunto diversificado de estruturas, sendo algumas delas especificadas na Figura 5.1, a partir de um conjunto completo de modelos estruturais (CUB, ICO, FCC, HCP, PTH, quiral distorcida (CD), THL, DRC e WHE).

5.2.2 Propriedades Energéticas e Estruturais

Dentre as configurações calculadas, destacamos as mais estáveis para cada sistema (Figura 5.3), onde para Pd_{55} , obtivemos uma estrutura baseada em um fragmento cristalino FCC [16, 158]. Essa estrutura possui um caroço reduzido, 10 átomos no caroço e 45 na superfície, quando comparado ao modelo ICO que possui 13 átomos no caroço e 42 na superfície. Para Au_{55} , obtivemos uma estrutura distorcida com caroço reduzido (DRC) [13, 16, 61, 153], com 7 átomos no caroço e 48 na superfície, o que era esperado, pois é conhecido da literatura que estruturas DRC são encontradas para sistemas com uma grande ocupação da camada *d* [13], como é o caso do NC de Au_{55} . Mais detalhes são encontrados no Apêndice D.

Em termos energéticos, calculamos a energia relativa (ΔE_{tot}) em relação ao ICO e a energia de ligação (E_b), onde as configurações mais estáveis para Pd₅₅ (FCC) e Au₅₅ (DRC) possuem energia relativa de -0,31 eV e -2,14 eV, respectivamente. Ao compararmos com a literatura [16], encontramos o mesmo valor para Au₅₅ (-2,14 eV), porém, para Pd₅₅ a energia relativa obtida é de -0,21 eV. Em relação a energia de ligação, obtivemos -2,94 eV e -2,56 eV para Pd₅₅ e Au₅₅, respectivamente. Podemos ver que os valores obtidos para a energia de ligação são menores que os valores para a energia de coesão, -3,76 (Pd) e -3,05 (Au), ou seja, equivalem a 78,2% e 84,0% da energia de coesão, respectivamente. O menor valor, em módulo, da E_b em relação a energia de coesão se deve ao fato de que nos NCs existem átomos diretamente expostos ao vácuo (átomos de superfície) em relação aos sistemas cristalinos. Ao compararmos com a literatura [16], verificamos que os nossos resultados são exatamente iguais ao que é reportado.

Além disso, calculamos a energia de superfície para Pd e Au através da seguinte equação,

$$E_{\text{surf}} = \frac{E_{\text{tot}}^{\text{conf. } i} - 55E_{\text{tot}}^{\text{bulk}/\text{átomo}}}{55}, \quad (5.1)$$

onde $E_{\text{tot}}^{\text{conf. } i}$ é a energia total da configuração i e $E_{\text{tot}}^{\text{bulk}/\text{átomo}}$ é a energia total por átomo dos respectivos sistemas cristalinos. Dessa forma, podemos prever qual MT tende a segregar para a superfície, ou seja, o MT com menor energia superficial terá preferência pela região de superfície. Assim, os valores obtidos para Pd e Au são 0,82 eV e 0,48 eV, respectivamente, logo, podemos ver que Au prefere a região de superfície, corroborando com a literatura [162, 163].

No que diz respeito às propriedades estruturais, calculamos d_{av} e ECN para todos os átomos do NC e para os átomos da região de superfície e de caroço do NC. Dessa forma, ao abordarmos as estruturas mais estáveis para Pd e Au, observamos uma redução no ambiente de coordenação dos NCs e, conseqüentemente, uma redução nos valores d_{av} e ECN em relação aos sistemas cristalinos.

No caso do d_{av} , o mesmo reduz 2,6% (Pd) e 5,0% (Au), em relação aos sistemas cristalinos, esses desvios podem ser justificados devido ao tamanho das regiões de caroço e superfície entre os dois sistemas. Além disso, o fato do Au possuir a camada d preenchida, também pode contribuir, pois quanto maior a ocupação dos estados d menor será o d_{av} . Essa tendência está diretamente relacionada com a magnitude da energia de ligação. Os valores de d_{av} para átomos de caroço e superfície são, em média, 2,75 Å e 2,89 Å para os átomos de caroço de Pd₅₅ e Au₅₅ e 2,71 Å e 2,79 Å para os de superfície, respectivamente. Comparando com a literatura, podemos ver que os desvios no d_{av} são mínimos, pois os valores obtidos são 2,72 Å (Pd₅₅) e 2,80 Å (Au₅₅) [16].

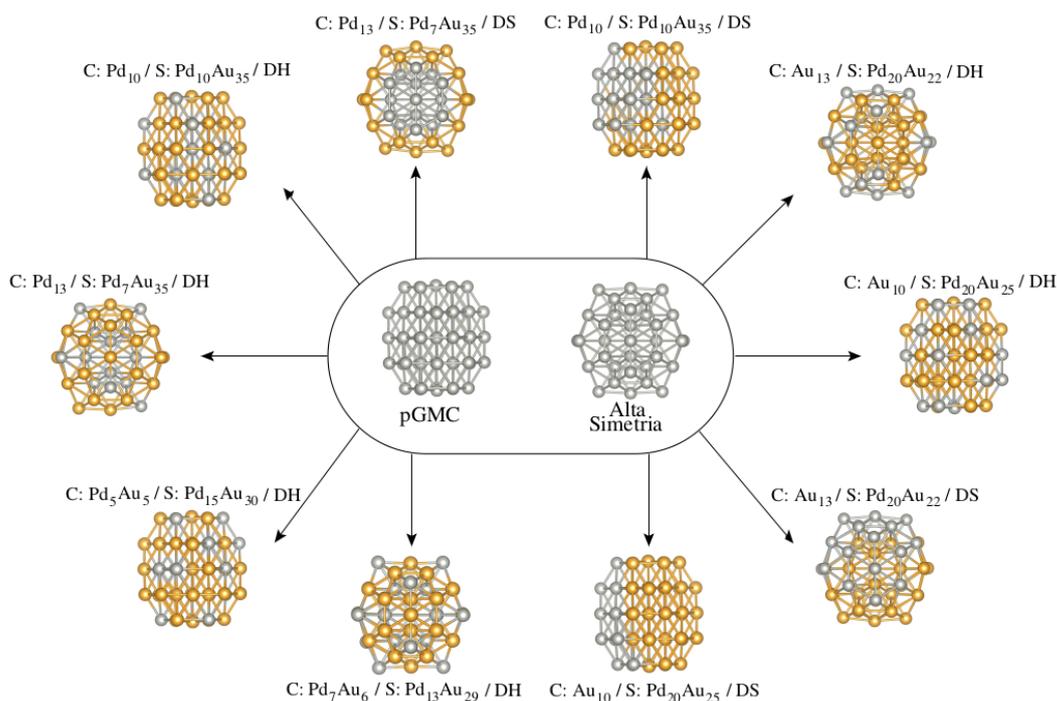


Figura 5.2 - Esquema representativo da distribuição dos átomos de Pd e Au para a composição Pd₂₀Au₃₅, considerando a estrutura FCC (pGMC) e a configuração ICO (alta simetria), onde C representa caroço, S, superfície e DH e DS, distribuição homogênea e segregada, respectivamente.

Quanto ao ECN, obtivemos 7,92 (Pd₅₅) e 6,53 (Au₅₅), o que está em total acordo com a literatura 7,92 (Pd₅₅) e 6,52 (Au₅₅), em ambos os sistemas [16]. Cabe destacar, que a redução do ECN indo do *bulk* para o NC ocorre porque no NC os átomos de superfície estão em maior número e são menos coordenados, quando comparados com os átomos de caroço. Pensando nisso, calculamos o ECN para caroço e superfície e comprovamos que os átomos de caroço, com ECN 11,89 (Pd₅₅) e 8,39 (Au₅₅) são mais coordenados que os átomos de superfície, 7,03 (Pd₅₅) e 6,26 (Au₅₅).

5.3 Nanoligas - Pd_nAu_{55-n}

A partir das estruturas mais estáveis obtidas para Pd₅₅ e Au₅₅, passamos ao estudo das nanoligas de Pd_nAu_{55-n}, ou seja, nanoligas baseadas em Pd e combinadas com Au. A construção das nanoligas de Pd_nAu_{55-n} ocorreu através da variação da composição de Pd, para os seguintes valores 0%; 10,9%; 23,6%; 36,4%; 50,9%; 63,6%; 76,4%; 89,1% e 100% de Pd.

5.3.1 Geração das Estruturas

A fim de obter a configuração mais estável para as nanoligas de PdAu, iniciamos a fase de geração das estruturas, a partir de estudos anteriores [14, 17], seguindo a diversidade

de distribuições ilustradas na Figura 5.2, onde empregamos as seguintes etapas: (i) em princípio, poderíamos considerar todas as composições possíveis de nanoligas, ou seja, $n = 0, 1, 2, \dots, 55$, no entanto, para reduzir o custo computacional, consideramos apenas um conjunto limitado de composições, ou seja, $n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$ e 55 . (ii) As nanoligas foram geradas através da substituição de átomos, usando três modelos estruturais: a pGMC obtida para Pd₅₅ (FCC) e Au₅₅ (DRC) e o modelo icosaedro (ICO), estrutura de alta simetria. Nesse contexto, adotamos uma estratégia, denominada $1/3 - 1/3 - 1/3$, que emprega para a nanoliga (AB)₅₅ os modelos estruturais provenientes das configurações de mais baixa energia das estruturas A₅₅ e B₅₅ ($1/3$ de estruturas de cada sistema), além, da inclusão de $1/3$ de configurações provenientes do modelo estrutural simétrico (ICO₅₅). Dessa forma, as estruturas obtidas sofrem substituições de n átomos do elemento A por n átomos do elemento B, nas N posições possíveis e de acordo com as composições de interesse, podendo ser observado a partir da Figura 5.2. (iii) Para a substituição dos átomos, separamos as nanoligas em duas regiões, caroço e superfície, com base no modelo de esfera rígida [164] e assim, geramos um número limitado de configurações (homogênea, heterogênea, segregação, dímeros, padrões *string-like*, etc [165]) para verificar a preferência energética dos átomos de Pd e Au na nanoliga. (iv) Além disso, também consideramos diferentes configurações magnéticas.

Assim, foram geradas aproximadamente 200 configurações, onde realizamos o estudos das principais propriedades para todas as composições, incluindo as mais estáveis descritas no Apêndice D. As configurações mais estáveis e alguns isômeros selecionados são mostrados na Figura 5.3.

5.3.2 Energia de Excesso (*Excess Energy*)

Primeiramente, realizamos o estudo das propriedades energéticas, através da análise de *excess energy*, E_{exc} , obtida por átomo (equação (2.84)). Dessa forma, a partir da Figura 5.4, temos as tendências existentes nos valores de *excess energy* para as nanoligas de PdAu e a linha contínua vermelha destaca os valores das estruturas mais estáveis obtidas para cada composição, os demais pontos mostrados são as configurações de mais alta energia. Com isso, observamos que a formação das nanoligas é energeticamente favorável para todas as composições, pois as configurações mais estáveis encontram-se abaixo da linha horizontal tracejada, ou seja, são valores negativos.

Observamos que a *excess energy* apresenta um comportamento parabólico em relação à variação na composição de Pd (conforme observado pela curva em preto na Figura 5.4). Isso é muito interessante, principalmente do ponto de vista experimental, pois temos um indicativo das possíveis composições mais favoráveis de serem obtidas experimentalmente.

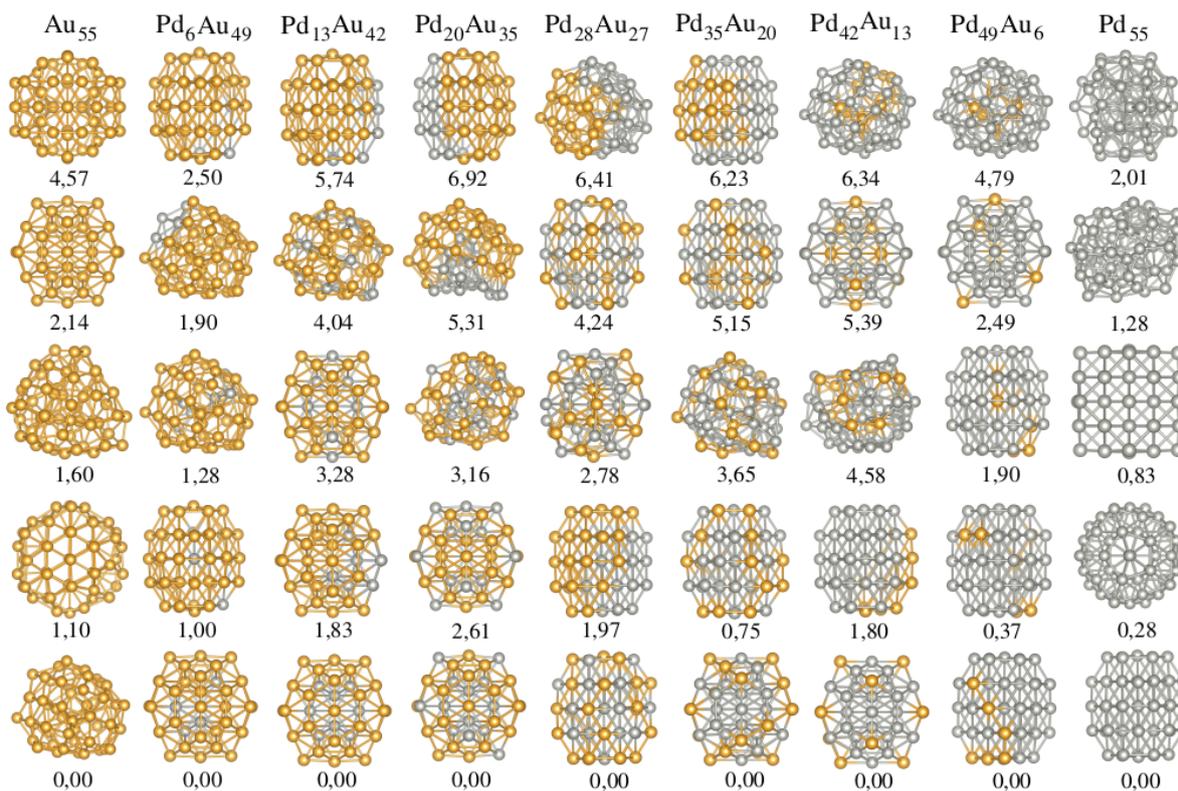


Figura 5.3 - Configurações mais estáveis e alguns isômeros, com suas respectivas ΔE_{tot} , em eV, obtidas em relação as configurações mais estáveis para os NCs e nanoligas de $\text{Pd}_n\text{Au}_{55-n}$, com $n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$ e 55 .

Além disso, observamos algumas fugas no comportamento parabólico e destacamos a composição $\text{Pd}_{20}\text{Au}_{35}$ como a composição energeticamente mais favorável, já que apresenta o menor valor (em módulo) de *excess energy* ($E_{exc} = -0,10$ eV). Nessa composição, temos uma estrutura ICO *core-shell*, com átomos de Pd no caroço e na superfície homogeneamente distribuídos.

Para complementar o entendimento sobre *excess energy* e verificar a intensidade das ligações entre Pd-Au, realizamos o cálculo dos dímeros homogêneos e heterogêneos. A partir dos nossos cálculos, obtivemos os seguintes valores para a energia de ligação: $-0,67$ eV (Pd_2), $-1,17$ eV (Au_2) e $-0,97$ eV (PdAu) e para o comprimento de ligação: $2,47$ Å (Pd_2), $2,50$ Å (Au_2) e $2,48$ Å (PdAu), os resultados seguem a tendência obtida experimentalmente [166–168].

Considerando a energia de ligação dos dímeros homogêneos e heterogêneos como uma boa estimativa para a intensidade das ligações químicas, verificamos que a energia de ligação obtida para os dímeros ajuda a explicar porque a *excess energy* não possui grande magnitude. Além disso, usando a energia de ligação dos dímeros, calculamos o ganho

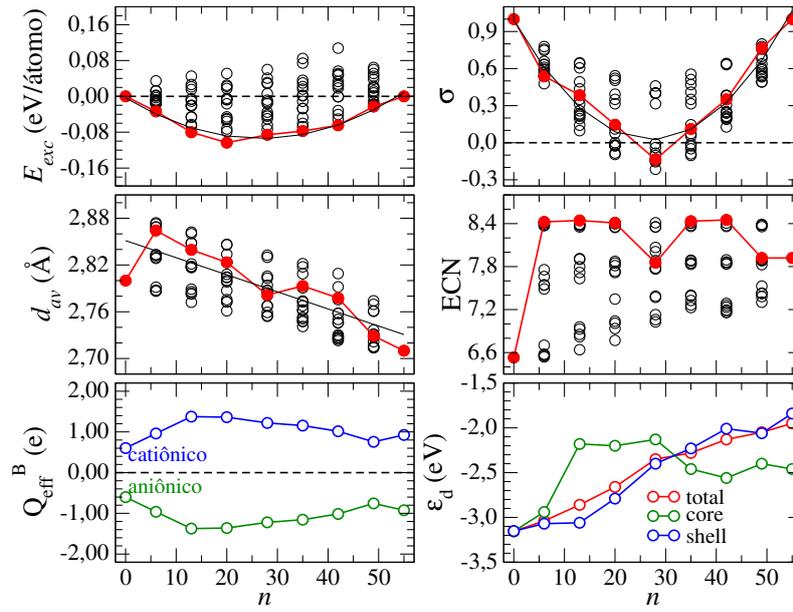


Figura 5.4 - *Excess energy* (E_{exc}), parâmetro de ordem (σ), comprimento médio de ligação (d_{av}), número de coordenação efetivo (ECN), carga efetiva de Bader (Q_{eff}^B) e centro de gravidade dos estados d ocupados (ε_d) em relação a composição de Pd (n) para as nanoligas Pd_nAu_{55-n} . As linhas contínuas em vermelho conectam as configurações mais estáveis e a linha contínua preta é o ajuste quadrático (para E_{exc} e σ) e linear (para d_{av}) dos dados obtidos, além disso, os círculos vazados representam as estruturas de mais alta energia.

energético devido a formação dos dímeros heterogêneos (E_{mix}). Esses valores são obtidos através da equação (2.84), para $m = 2$ e $n = 1$. A E_{mix} mede a estabilidade do dímero PdAu em relação aos dímeros homogêneos (Pd_2 e Au_2), assim temos $-0,10$ eV/átomo, confirmando a preferência pela mistura (valor negativo). No entanto, a partir da energia de ligação dos dímeros homogêneos, a ligação Au-Au é mais intensa, dando origem a uma competição entre mistura e segregação parcial, obtida para as nanoligas Pd_nAu_{55-n} .

5.3.3 Parâmetro de Ordem de Ligação

Na Figura 5.4 é possível observar os valores para o parâmetro de ordem, σ (equação (2.81)), para as nanoligas em relação à composição de Pd, onde a linha contínua vermelha representa os valores de σ para as composições mais estáveis.

Nesse sistema, temos um comportamento parabólico de σ em relação à composição de Pd. Assim, para $n = 0$ e 55 observamos $\sigma = +1$, porque não existem ligações PdAu, com a substituição de Pd por Au, o valor de σ diminui até $n = 28$. Além disso, somente para essa composição, que possui $\sim 50\%$ de Pd e $\sim 50\%$ de Au ($Pd_{28}Au_{27}$), o σ é negativo, ou seja, há uma tendência em fazer ligações heterogêneas, Pd-Au. Logo, aumentando a composição de Pd σ aumenta até atingir $\sigma = 1$ em $n = 55$, onde temos o sistema monometálico

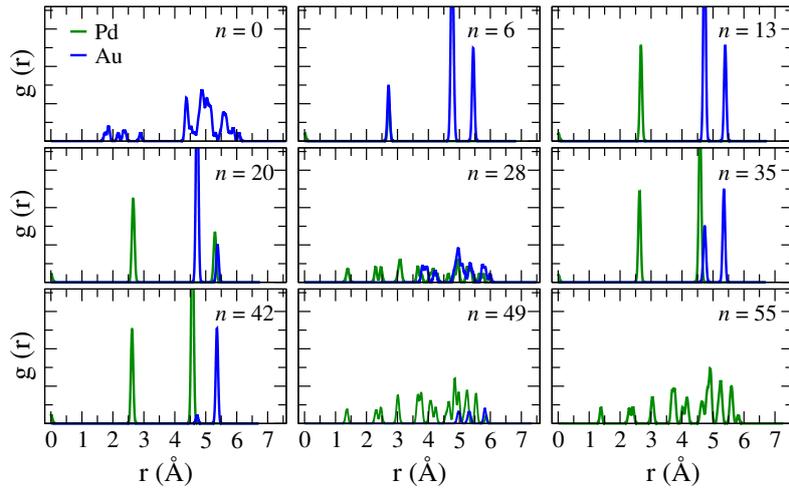


Figura 5.5 - (b) Função de distribuição radial, $g(r)$, em relação ao centro geométrico do NC ($r = 0$) para as configurações mais estáveis de $\text{Pd}_n\text{Au}_{55-n}$.

(Pd_{55}). Portanto, constatamos que através da minimização do parâmetro de ordem σ , que maximiza o número de ligações heterogêneas (Pd-Au), podemos definir a forma e a magnitude da energia de superfície. No entanto, mecanismos adicionais são importantes para definir alguns detalhes da *excess energy* em função da composição. Por exemplo, a pequena mudança que ocorre na *excess energy* para composições ricas em Pd, ou seja, -0,08 eV, -0,07 eV, -0,06 eV e -0,02 eV para $n = 28, 35, 42$ e 49 , respectivamente, e que não pode ser explicado pelo parâmetro de ordem σ . O valor mínimo de σ ($n = 28$) é ligeiramente menor que zero, no entanto, observamos menor *excess energy*, conseqüentemente, o sistema prefere fazer ligações homogêneas, pois possui maior número de ligações dessa natureza.

5.3.4 Função de Distribuição Radial

Outra análise que contribui para a caracterização estrutural é a função de distribuição radial, $g(r)$, discutida na seção 2.8, onde os resultados são mostrados na Figura 5.5.

A estrutura DRC obtida para Au_{55} mostra dois picos largos e nenhum átomo de Au próximo ao centro geométrico, ou seja, o átomo de Au mais próximo está cerca de 1,6 Å a partir de $r = 0$ e, portanto, simula uma partícula oca composta por duas camadas completas. Para composições com poucos átomos de Pd, por exemplo, $n = 13$, onde a estrutura mais estável é ICO, existe um átomo de Pd no centro da partícula, $r = 0$, caracterizado pelo primeiro pico, 12 átomos (Pd) a 2,67 Å (segundo pico), 30 átomos de Au a 4,72 Å (terceiro pico) e 12 átomos de Au a 5,39 Å, ou seja, átomos de Au não equivalentes, compondo o quarto pico. Esses átomos que ficam no quarto pico estão localizados nos vértices do ICO e são denominados pontos de pressão. Portanto, essas

particularidades são típicas do modelo ICO e podem ser usadas para identificar esse modelo estrutural, pois apresentam características bem definidas.

Na composição com aproximadamente 50% de Pd ($n = 28$) a camada que compõe a superfície é rica em Au, esse comportamento pode ser observado até $n = 49$, apesar dessas composições apresentarem maior número de átomos de Pd. No entanto, se considerarmos o tamanho do raio atômico de Pd e Au, essa tendência é esperada, uma vez que Pd possui raio atômico menor (1,39 Å) que o Au (1,47 Å), logo Pd tem preferência pela região de caroço [14, 17, 22].

Por outro lado, observamos transições estruturais complexas para PdAu, pois temos DRC, ICO e FCC como configurações mais estáveis para as composições estudadas. Por exemplo, o modelo ICO é encontrado para $n = 6, 13, 20, 35$ e 42 , onde em todos os casos, Pd encontra-se no caroço e para $n = 42$, Au está ocupando os pontos de pressão. Dessa forma, a estrutura ICO obtida para as composições destacadas é estabilizada pelo alívio da pressão interna nos NCs. Além disso, a estrutura mais estável para $n = 13$ é uma configuração do tipo *core-shell*, com átomos de Pd na região de caroço e átomos de Au na região de superfície.

5.3.5 Comprimento Médio de Ligação e Número de Coordenação Efetivo

Outra análise estrutural importante é o comprimento médio de ligação, d_{av} , e o número de coordenação efetivo, ECN. O d_{av} é um parâmetro que pode ser associado com a intensidade da interação entre as espécies e a geometria das estruturas. Na Figura 5.4, observamos uma diminuição e pequenas oscilações nos valores do d_{av} , que está associado às transições estruturais que ocorrem durante o aumento da composição de Pd nas nanoligas. De maneira geral, os valores de d_{av} como função da composição de Pd seguem, em média, a lei de Vegard [169], ou seja, seu comportamento pode ser explicado pelo tamanho do raio atômico de Pd em comparação com Au (como pode ser verificado pela reta em preto na Figura 5.4, representando um ajuste linear dos dados). Nesse sistema, a partir de $n = 6$, o d_{av} diminui quase que linearmente ao aumentar a composição de Pd. Este comportamento está relacionado com o maior raio atômico do Au (1,47 Å) em comparação com Pd (1,39 Å). Além disso, outro fator importante para o comportamento do d_{av} e ECN são as transições estruturais, pois os desvios no comportamento linear (tendência do d_{av}) estão diretamente associados às transições que ocorrem para PdAu (DRC-ICO-FCC-ICO-FCC). No entanto, é importante notar que essas transições estruturais são verdadeiras apenas para casos específicos de nanoligas de PdAu com 55 átomos, com as composições e geometrias específicas obtidas neste estudo.

Além do d_{av} , o ECN também é sensível às transições estruturais e com isso, pode fornecer informações adicionais sobre os padrões estruturais. Os maiores valores de ECN são encontrados para as estruturas ICO, enquanto a DRC, estrutura de caroço reduzido, apresenta menor valor. Portanto, entre os modelos de caroço reduzido, a DRC mostra menor valor de ECN, em comparação com a estrutura FCC, que por sua vez, possui o valor de ECN intermediário entre as estruturas ICO e DRC. Logo, verificamos que as transições estruturais para as configurações mais estáveis estão refletidas nos resultados de ECN e, dessa forma, podemos concluir que o ECN aumenta para as configurações ICO, permanecendo constante nos intervalos ($n = 6-20$ e $35-42$). No entanto, apresenta menor valor na configuração DRC ($n = 0$) e na FCC ($n = 28, 49-55$) os valores são intermediários entre DRC e ICO. Assim, inicialmente as estruturas são compactas (ICO) e para $\sim 50\%$ de cada metal, ocorre a formação FCC, com valores de ECN menores. Consequentemente, a redução do caroço está diretamente associada à diminuição do ECN, uma vez que os átomos do caroço são átomos mais coordenados.

5.3.6 Carga Efetiva de Bader

A interação de Coulomb entre as diferentes espécies químicas nas nanoligas pode ser melhor entendida a partir da magnitude das cargas efetivas nos metais. Assim, é importante calcular a transferência de carga entre os átomos de Pd e Au, a qual pode ocorrer devido às diferenças de eletronegatividade de Pauling entre os átomos de Pd (2,20) e Au (2,54) [170].

Na Figura 5.4, temos a soma das cargas efetivas de Bader (seção 2.8) para os átomos de caroço (*core*) e superfície (*shell*) para as nanoligas em relação a composição de Pd (n). Com isso, nossos resultados mostram o caroço catiônico e a superfície aniônica e, portanto, existe uma interação de Coulomb atrativa entre as regiões de caroço e superfície, aumentando a pressão dos átomos de superfície sobre os átomos de caroço. A carga efetiva de Bader para esses NCs pode ser afetada pelo simples fato de substituir átomos de Au por Pd, uma vez que Au possui maior eletronegatividade que Pd e, consequentemente, existe uma força direcionada ao fluxo de densidade de elétrons de Pd para Au. Assim, a localização dos átomos de Au é crucial para definir o sinal e a magnitude da carga efetiva de Bader nas regiões de caroço ou superfície. Para as nanoligas de PdAu, obtivemos um caráter aniônico da superfície, onde a adição de átomos de Pd aumenta esse caráter até Pd₁₃Au₄₂ e, depois diminui. Em todos os casos, podemos observar uma preferência energética dos átomos de Au pela região da superfície, onde a maior carga aniônica é para a configuração $n = 13$, ou seja, uma configuração do tipo *core-shell*.

5.3.7 Centro de Gravidade dos Estados d Ocupados

O centro de gravidade dos estados d ocupados, ε_d , é mostrado na Figura 5.4 (mais detalhes na seção 2.8), onde as contribuições para os átomos das regiões de caroço e superfície são dadas separadamente (*core* e *shell*) e juntas (*total*). Como as contribuições de *spin up* e *spin down* são semelhantes, representamos esses valores como uma média de ambas as contribuições. Em geral, o ε_d depende da composição de Pd, ou seja, se aproxima da energia de Fermi com o aumento da composição de Pd, de $n = 0$ (-3,15 eV) a $n = 55$ (-1,95 eV). Além disso, o ε_d total e para os átomos de superfície seguem a mesma tendência. Para Au_{55} , temos valores de ε_d semelhantes (*total*, *core* e *shell*), enquanto para composições $n = 6, 13, 20$ e 28 , os valores de ε_d para os átomos do caroço estão mais próximos da energia de Fermi. Para $n = 6$, o ε_d dos átomos do núcleo é -2,94 eV, no entanto, para $n = 13, 20$ e 28 , onde a região central possui átomos de Pd, o ε_d diminui em magnitude -2,18 eV, -2,20 eV e -2,13 eV, respectivamente, aproximando-se mais da energia de Fermi do que os átomos da superfície. Para $n = 35, 42, 49$ e 55 , a contribuição ε_d é invertida e os átomos de superfície têm uma contribuição maior.

Em geral, podemos ver que o ε_d aumenta com a composição de Pd. Assim, verificamos que o ε_d depende da variação de Pd, pois, considerando os átomos da superfície, os maiores valores são obtidos para as composições com o maior número de átomos de Pd. Além disso, a partir dos resultados da função de distribuição radial, a região de superfície é dominada por átomos de Au, assim, para composições ricas em Au ($n = 0$ a 13), o ε_d para átomos de superfície é de cerca de -3,15 eV, conforme os átomos de Au são substituídos por átomos de Pd, os átomos de Pd começam a ocupar a região superficial; conseqüentemente, o valor de ε_d para a região da superfície começa a aumentar até atingir o valor do ε_d de Pd_{55} (-1,95 eV).

5.3.8 Mecanismo de Formação das Nanoligas - $\text{Pd}_n\text{Au}_{55-n}$

Baseado em nossas análises, é possível ter uma noção do mecanismo de formação das nanoligas compostas por PdAu e a localização dos átomos. No entanto, determinar a localização desses metais não é simples, pois existem diversos fatores que podem influenciar. A princípio, existem trabalhos na literatura que tentam explicar a formação das nanoligas. Por exemplo, Wang *et al.* sugere que a formação das nanoligas está associada a magnitude da energia de coesão e superfície, raio atômico, eletronegatividade, entre outros [171]. Piotrowski *et al.* e Guedes-Sobrinho *et al.*, mostram que o principal fator está relacionado com o raio atômico [14, 22], porém, Ferrando, adiciona a questão da quebra de simetria [172]. Entretanto, além da explicação da diferença do raio atômico, adequada para metais com grandes diferenças de tamanho [14, 22], observamos que a formação das

nanoligas depende de fatores que influenciam a segregação, mistura e ordenamento [17].

Primeiramente, observamos que Au possui maior raio atômico que Pd, assim, os átomos de Au têm preferência pela região de superfície, isso ajuda a liberar a energia induzida pelas interações atrativas de Coulomb entre a superfície aniônica e o caroço catiônico. Em adição, considerando a energia de superfície de 0,82 eV para Pd e 0,48 eV para Au, comprovamos que Au está segregado na superfície, uma vez que apresenta menor valor para a energia de superfície [173].

No entanto, além desses fatores, também devemos considerar a transferência de carga e a intensidade das ligações. Na transferência de carga, verificamos uma interação de Coulomb entre as regiões de caroço e superfície, ou seja, encontramos um caroço catiônico e uma superfície aniônica. A explicação para a interação caroço/superfície está baseada na localização dos átomos de Au e na magnitude da diferença de eletronegatividade entre os átomos de Au e Pd. Assim, o caráter aniônico da superfície aumenta até $n = 13$, em seguida diminui com a adição de Pd ao sistema, onde Au tem uma preferência energética pela região de superfície. Por fim, considerando a intensidade das ligações Pd-Au, onde obtivemos -1,17 eV (Au_2), -0,97 eV (PdAu) e -0,67 eV (Pd_2), confirmamos a tendência de segregação, isto é, maior valor em módulo para ligações homogêneas (Au-Au), assim, observamos a segregação parcial para as nanoligas de PdAu. Portanto, considerando esses fatores, podemos ter uma ideia de como acontece a formação das nanoligas.

Logo, esses fatores explicam perfeitamente a formação das nanoligas de $\text{Pd}_n\text{Au}_{55-n}$, como podemos ver através de nossos resultados. Para $n = 6, 13, 20, 35$ e 42 , onde as estruturas são ICO, constituídas por poucos ($n = 6, 13$ e 20) ou um número maior de átomos ($n = 35$ e 42), Pd prefere a região de caroço. Utilizando os fatores citados para explicar a formação dos NCs, Pd possui menor raio atômico e menor energia de superfície que Au. Além disso, esses sistemas possuem um caroço catiônico e uma superfície aniônica, que está relacionado com a presença de Pd no caroço e Au na superfície dos NCS e a diferença de eletronegatividade entre Pd e Au, onde Au (2,54) é mais eletronegativo que Pd (2,20). Por fim, considerando a intensidade das ligações entre dímeros, em módulo, as ligações Au-Au (-1,17 eV) são mais fortes que as ligações Pd-Au (-0,97 eV) e Pd-Pd (-0,67 eV). Para $n = 28$ e 49 , apesar das estruturas serem FCC, apresentarem um caroço reduzido e maior número de átomos de Pd, mesmo assim, os átomos de Pd preferem a região de caroço e os átomos de Au a região de superfície. Dessa forma, considerando o tamanho do raio atômico entre Pd e Au e a energia de superfície, Pd tende a ficar no caroço e Au na superfície, pois Au tem maior raio atômico e maior energia de superfície. Quanto a transferência de carga, prevalece o caráter aniônico da superfície e catiônico do caroço, devido a presença de Au na superfície do NC, além de ser mais eletronegativo que Pd e

com maior intensidade entre o dímero Au-Au e menor entre os dímeros Pd-Au e Pd-Pd.

5.4 Adsorção de CO, NO e H₂ sobre os NCs Monometálicos e Bimetálicos

Ao estudar nanoligas de PdAu é interessante observar como esses sistemas se comportam ao interagirem com o ambiente químico. Dessa forma, realizamos o estudo da adsorção de CO, NO e H₂ sobre os NCs de Pd₅₅, Pd₂₀Au₃₅ e Au₅₅, onde consideramos as configurações mais estáveis e realizamos cálculos com e sem correções de vdW. Além das propriedades destacadas nessa seção, no Apêndice D podemos encontrar outras análises realizadas para esses sistemas.

5.4.1 Geração das Estruturas

Para gerar as nanoligas Pd_nAu_{55-n} com moléculas adsorvidas, consideramos os sistemas monometálicos de Pd₅₅ e Au₅₅ e a melhor composição em termos de *excess energy*, ou seja, a composição com maior probabilidade de ser obtida experimentalmente, neste caso, Pd₂₀Au₃₅. Além disso, as configurações mais estáveis para Pd_nAu_{55-n} são estruturas DRC, ICO e FCC, onde, através da estratégia acima, conseguimos abordar os três modelos estruturais obtidos para as nanoligas PdAu. Adotamos essa estratégia para agilizar e simplificar nossos resultados, uma vez que as nanoligas Pd_nAu_{55-n} são formadas por 2 sistemas monometálicos ($n = 0$ e 55) e 7 composições ($n = 6, 13, 20, 28, 35, 42$ e 49), logo, economizamos tempo computacional.

Para identificar as configurações mais estáveis com a molécula adsorvida, consideramos todos os sítios não equivalentes, além dos sítios de adsorção *top*, *bridge* e *hollow* e a combinação de diferentes metais para compor os sítios de adsorção. No entanto, como temos NCs com 55 átomos o número de sítios não equivalentes é grande, principalmente para Au₅₅, onde temos uma estrutura distorcida (DRC). Dessa forma, geramos aproximadamente 100 configurações com moléculas adsorvidas para os sistemas em estudo.

5.4.2 Sítio de Adsorção

As configurações mais estáveis e alguns isômeros são mostrados na Figura 5.6 e suas respectivas energias de adsorção (E_{ad}). Considerando as configurações mais estáveis, a molécula é adsorvida no sítio *top* para CO/Au₅₅ (C-Au) e CO/Pd₂₀Au₃₅ (C-Pd), enquanto que para CO/Pd₅₅, a molécula é adsorvida no sítio *bridge*. Os sistemas NO/Au₅₅ e NO/Pd₂₀Au₃₅ têm comportamento semelhante aos sistema com CO adsorvido, no entanto, para NO/Pd₅₅, a molécula adsorve no sítio *hollow*.

Para H₂/Au₅₅, há uma preferência energética pelo sítio *top*, no entanto, em H₂/Pd₂₀Au₃₅,

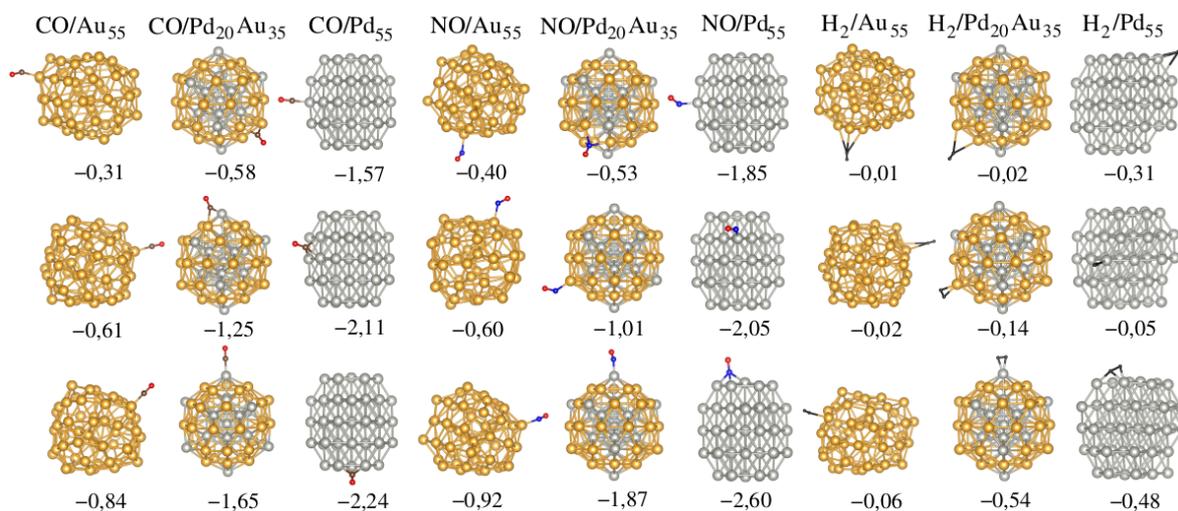


Figura 5.6 - Configurações mais estáveis em relação a energia de adsorção e alguns isômeros para os sistema Au_{55} , $Pd_{20}Au_{35}$ e Pd_{55} com as moléculas CO, NO e H_2 adsorvidas.

cada átomo de H interage com o átomo de Pd. Finalmente, para H_2/Pd_{55} , cada átomo de H interage com um ou dois átomos de Pd. Assim, entre Pd e Au, as moléculas preferem interagir com Pd, o que está de acordo com a tendência do ϵ_d para átomos de superfície, ou seja, os valores de ϵ_d para Pd estão mais próximos da energia de Fermi do que para Au. Consequentemente, os sistemas compostos por Pd podem ser considerados mais reativos que os de Au, pois Pd possui a camada d aberta, enquanto Au, apresenta caráter de metal nobre, com a camada d completa (minimizando as interações).

5.4.3 Energia de Adsorção

Para melhorar nosso entendimento das propriedades de adsorção de CO, NO e H_2 sobre Pd_nAu_{55-n} , calculamos a energia de adsorção, E_{ad} , obtida através da equação (2.85). Na Figura 5.7, temos a energia de adsorção para os sistemas com as moléculas CO, NO e H_2 adsorvidas. Nesse caso, a mesma tendência é obtida em relação à composição de Pd para cálculos com e sem correções de vdW.

As maiores energias de adsorção (em módulo) são obtidas para moléculas adsorvidas sobre Pd_{55} , ou seja, -2,24 eV (CO) e -2,60 eV (NO). No entanto, o maior valor de energia de adsorção para a molécula de H_2 é obtido para $Pd_{20}Au_{35}$, com o valor de -0,54 eV para cálculos com DFT-PBE. Da mesma forma, para DFT-PBE+vdW, obtivemos os maiores valores de energia de adsorção, em módulo, para CO/ Pd_{55} (-2,37 eV), NO/ Pd_{55} (-2,74 eV) e $H_2/Pd_{20}Au_{35}$ (-0,61 eV). Assim, observamos que as correções de vdW levam a valores mais elevados de energia de adsorção (em módulo) o que reflete em uma correção para a interação NC-molécula. Além disso, para ambas as abordagens, os menores valores de

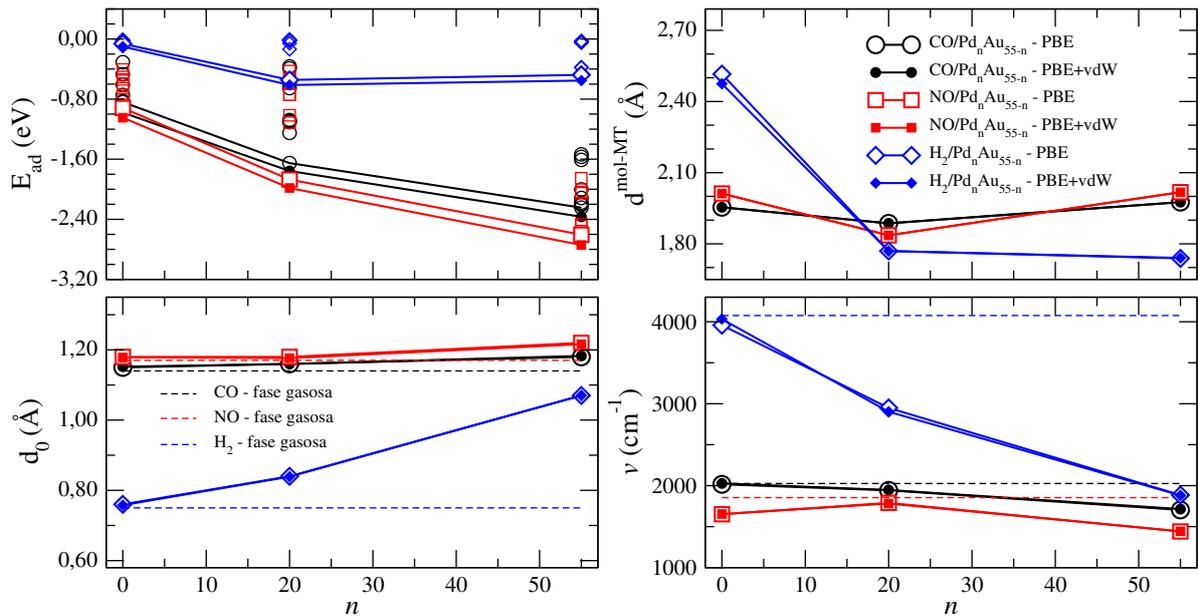


Figura 5.7 - Energia de adsorção, E_{ad} ; comprimento de ligação, d_0 ; distância entre as moléculas e os NCs, d_{mol-MT} ; e frequências vibracionais, ν , para CO, NO e H_2 adsorvidos sobre Au_{55} , $Pd_{20}Au_{35}$ e Pd_{55} , obtidos via cálculos DFT-PBE e DFT-PBE+vdW. As frequências vibracionais foram obtidas para moléculas isoladas e adsorvidas sobre os NCs. As linhas pontilhadas na figura indicam os resultados obtidos para a molécula isolada obtida via DFT-PBE+vdW.

energia de adsorção (em módulo) são obtidos para Au_{55} .

Os resultados da energia de adsorção estão diretamente de acordo com a tendência obtida para o ε_d , ou seja, a posição relativa do centro de gravidade dos estados d ocupados em relação ao nível de Fermi é determinante para impulsionar a interação molecular nos NCs. Obtivemos valores para ε_d de -3,15 eV (Au_{55}) e -1,95 eV (Pd_{55}), que refletem um caráter nobre (camada d completa) para Au e um caráter mais reativo (camada d aberta) para Pd.

Assim, as interações de CO, NO e H_2 com Au_{55} ocorrem nos sítios *top*, com os menores valores de energia de adsorção (em módulo), por outro lado, a interação molecular com Pd_{55} é mais intensa (reativa), resultando em sítios de adsorção *bridge* e *hollow*. Para CO, NO e H_2 adsorvido sobre $Pd_{20}Au_{35}$, observamos um comportamento intermediário, com valores de energia de adsorção intermediários entre Au_{55} e Pd_{55} . Para a adsorção de H_2 , observamos uma tendência diferente, com os menores valores de energia de adsorção em relação ao CO e NO. Esse comportamento está associado ao preenchimento completo do orbital s para H, que apresenta caráter repulsivo, evitando interações intensas com metais.

5.4.4 Parâmetros Estruturais

Na Figura 5.7, encontramos comportamento semelhante para PdAu interagindo com CO e NO, o que não ocorre para a interação com H₂, onde a $d_{\text{mol-MT}}$ para Au₅₅ é maior que para Pd₅₅ e Pd₂₀Au₃₅, isso ocorre somente para estes sistemas, pois H₂ adsorve no sítio *top*, nos outros casos a molécula adsorve no sítio *bridge* diminuindo a $d_{\text{mol-MT}}$. Considerando as correções de vdW, obtivemos $d_{\text{mol-MT}}$ de 1,95 Å (CO/Au₅₅), 1,89 Å (CO/Pd₂₀Au₃₅), 1,98 Å (CO/Pd₅₅), 2,01 Å (NO/Au₅₅), 1,84 Å (NO/Pd₂₀Au₃₅), 2,02 Å (NO/Pd₅₅), 2,47 Å (H₂/Au₅₅), 1,77 Å (H₂/Pd₂₀Au₃₅) e 1,75 Å (H₂/Pd₅₅). É importante destacar que a molécula de H₂ adsorve no sítio *top* para Au₅₅, interagindo com 1 átomo de H, enquanto que para Pd₂₀Au₃₅, a adsorção no sítio *top* ocorre para ambos os átomos de H em 1 átomo de Pd e para Pd₅₅, temos um comportamento semelhante. No entanto, o outro átomo de H adsorve no sítio *bridge*, conseqüentemente, a $d_{\text{mol-MT}}$ é reduzida em comparação com o H₂ adsorvido sobre Au₅₅.

Para concluir a análise estrutural, mostramos na Figura 5.7 o comprimento de ligação, d_0 , para as moléculas antes e após a adsorção. Basicamente, observamos pequenas alterações, ou seja, após a adsorção, as moléculas preservam seus valores d_0 quando comparado com a fase gasosa, com exceção de H₂ sobre os átomos de Pd (para Pd₂₀Au₃₅ e Pd₅₅), onde d_0 aumenta porque dois átomos de H se ligam ao Pd, diminuindo $d_{\text{mol-MT}}$ e, conseqüentemente, aumentando a d_0 . As correções vdW causam alterações imperceptíveis nos valores de d_0 .

5.4.5 Frequência Vibracional

Calculamos as frequências vibracionais, ν , para as moléculas de CO, NO e H₂ em fase gasosa e adsorvidas sobre os NCs (Au₅₅, Pd₂₀Au₃₅ e Pd₅₅), mostrados na Figura 5.7. Em geral, a frequência vibracional das moléculas em fase gasosa mostram uma boa concordância com os valores experimentais [135], com desvios de 6,6%, 2,7% e 7,4%, e são maiores que as frequências vibracionais para as moléculas adsorvidas. Considerando estudos anteriores, a frequência vibracional da molécula de CO nas superfícies Au e Pd é 2042 cm⁻¹ e 1740 cm⁻¹, respectivamente [174, 175]. Para NO nas mesmas superfícies, encontramos 1740 cm⁻¹ para Au₅₅ e 1812 cm⁻¹ e 1574 cm⁻¹ para Pd₅₅, nos sítios *top* e *hollow*, respectivamente [25, 176]. Esses valores para CO e NO corroboram com nossos resultados, uma vez que Pd₂₀Au₃₅ interage com NO no sítio *top* e Pd₅₅ no sítio *hollow*. Além disso, é interessante observar a redução nos valores da frequência vibracional, que ocorre devido ao enfraquecimento da intensidade da energia de ligação das moléculas com o aumento do d_0 .

5.4.6 Discussão

Para obtermos uma melhor compreensão do mecanismo de adsorção das moléculas nos MTs, realizamos um estudo energético, estrutural, eletrônico e de carga. Dessa forma, os resultados mostraram que, de maneira geral, os sistemas preferem fazer ligações no sítio *top*, com exceção de Pd₅₅(CO) e Pd₅₅(NO) que preferem ligar nos sítios *bridge* e *hollow*, respectivamente. Na composição Pd₂₀Au₃₅ a interação Pd-C, Pd-N e Pd-H se mostrou mais intensa que a interação Au-C, Au-N e Au-H, já que nas configurações obtidas como mais estáveis, as moléculas interagem com Pd.

A energia de adsorção nos mostra que os maiores valores (em módulo), considerando as estruturas mais estáveis, são obtidos para PdAu(NO), onde o d_0 da molécula de NO para esse sistema é menor, com exceção de Pd₅₅. Os menores valores (em módulo) de energia de adsorção são obtidos para PdAu(H₂) que, por sua vez, apresentam os maiores valores de d_0 para a molécula de H₂. A adsorção das moléculas mantém o caráter aniônico da superfície, onde os NCs transferem carga para as moléculas de CO e NO, em maior intensidade, e H₂, em menor intensidade. O fato dos NCs com moléculas manterem o caráter aniônico pode ser justificado pelo tamanho dos NCs (55 átomos) e, assim, uma molécula não é suficiente para provocar alterações nos valores da carga de Bader.

6 CONCLUSÕES

Nesta tese realizamos o estudo da interação molecular em NCs e nanoligas de MTs através de cálculos computacionais baseados na teoria do funcional da densidade com correções de van der Waals. Buscamos melhorar o entendimento da adsorção molecular, bem como, do efeito de ligantes sobre os NCs. Para isso, empregamos diferentes espécies moleculares (CO_2 , CO , NO e H_2), empregamos dois tamanhos de NCs (13 e 55 átomos) e NCs mono e bimetalícos. Realizamos estudos específicos envolvendo (i) a adsorção de CO_2 sobre NCs de 13 átomos de Ru, Rh, Pd e Ag, (ii) o efeito de ligantes CO sobre Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} , e (iii) a adsorção de CO, NO e H_2 sobre NCs de 55 átomos de Pd, Au e PdAu.

A adsorção de CO_2 sobre os NCs de Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} foi realizada sobre duas configurações (pGMC e ICO), onde verificamos que em ambas a energia de adsorção diminui (em módulo) com o aumento do número atômico (de $\text{CO}_2/\text{Ru}_{13}$ a $\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$). A molécula de CO_2 adsorve em dois tipos de configurações distintas: angular (quimissorção) na qual o ângulo entre O-C-O é de aproximadamente 125° a 150° , e linear (fisissorção), com 180° para o ângulo entre O-C-O. A ativação de CO_2 ocorre apenas para CO_2 angular e é impulsionada pela transferência de carga do MT_{13} para CO_2 , sendo confirmado pela análise de carga de Bader e frequências vibracionais. Da análise vibracional, verificamos que a adsorção de CO_2 sobre Ru_{13} , Rh_{13} e Pd_{13} ativa o modo simétrico no espectro infravermelho, o que ocorre devido ao momento dipolar permanente no CO_2 adsorvido, mudando a geometria da molécula de linear para angular. Por outro lado, os resultados para CO_2 , quando adsorvida sobre Ag_{13} , são semelhantes aos obtidos para a molécula em fase gasosa, onde no modo *bending*, a interação do NC com a molécula interrompe a degenerescência do movimento. Assim, vimos que é possível ativar CO_2 por meio da adsorção sobre NCs específicos de 13 átomos (Ru_{13} , Rh_{13} e Pd_{13}). Nesses sistemas, a adsorção ocorre através de mecanismo de interação denominado quimissorção, onde a interação do MT com a molécula é mais forte que a interação O-C-O. Esse resultado é muito importante, pois sabemos que CO_2 em excesso é prejudicial à nossa saúde e ao meio ambiente, dessa forma, conseguimos mostrar alternativas para ajudar na solução deste problema.

Após a obtenção de um melhor entendimento da adsorção molecular sobre NCs de Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} , utilizamos esses NCs no estudo envolvendo o efeito de ligantes, para o qual escolhemos o ligante CO (6 moléculas de CO). Observamos que a adsorção de 6CO afeta a estabilidade relativa dos NCs, provocando mudança de estabilidade que ocorre a partir de 3, 4, 2 e 4 moléculas de CO sobre Ru_{13} , Rh_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} , respectivamente. A mudança de estabilidade se dá entre as configurações pGMCs (mais estáveis sem moléculas) e as configurações LOW (configurações mais estáveis com moléculas adsorvidas), e é ex-

plicada pelas alterações no comprimento médio de ligação dos NCs que ocorre devido ao diferente ambiente químico proporcionado pelos ligantes. Por exemplo, se compararmos o d_{av}^{MT} dos NCs desprotegidos com os protegidos (com 6 ligantes de CO), verificamos que o d_{av}^{MT} dos NCs protegidos é maior em relação aos NCs desprotegidos. Nesse caso, a interação C-MT torna-se mais forte, enfraquecendo a ligação C-O, dando origem a mudança de estabilidade de pGMC para LOW (ICO para todos os casos, exceto Ru). Apesar do aumento do d_{av}^{MT} para 6CO/Ag₁₃, a ligação C-O não enfraquece, prevalecendo o caráter de metal nobre da Ag, o que reduz a interação C-Ag. Para as pGMCs e LOW protegidas por 6CO obtivemos comportamento similar, ou seja, ocorre aumento do d_{av}^{MT} , no entanto, a configuração LOW possui maior d_{av}^{MT} que a pGMC.

Dessa forma, verificamos que esses NCs quando protegidos por 6CO (incluindo Ag₁₃) sofrem mudanças na estabilidade de pGMC para LOW e a energia de adsorção fica menos intensa. Isso ocorre porque o aumento no número de moléculas estabiliza os sistemas, reduzindo o número de sítios ativos e, conseqüentemente, a energia de adsorção. O que é muito interessante do ponto de vista catalítico, pois esses MTs quando expostos a ambientes externos interagem com outros sistemas, de modo que a interação metal molécula não é tão forte, a ponto de não quebrar a ligação e envenenar o sistema, e nem tão fraca, a ponto de não fazer ligação ou tornar a reação lenta.

Uma vez realizado o estudo para sistemas moleculares sobre NCs de 13 átomos, partimos para o estudo envolvendo NCs maiores (55 átomos) formados por um e dois MTs (Pd e Au) e, ainda, utilizando três espécies moleculares diferentes (CO, NO e H₂). Verificamos que uma combinação de fatores ajuda a explicar a formação das nanoligas, como energia de superfície, tamanho do raio atômico, carga de Bader, entre outros. Através da energia de adsorção, obtivemos maiores valores (em módulo) para a adsorção de NO sobre os NCs e menores valores (em módulo) para H₂. A adsorção molecular não induz mudanças estruturais significativas e a interação com as moléculas é mais forte para os NCs de Pd do que de Au, já que o centro de gravidade dos estados *d* ocupados do Pd está mais próximo à energia de Fermi do que o do Au. Com isso, vimos que o tamanho e composição do NC é importante no processo de adsorção, onde nesse caso, Pd é mais reativo que Au, assim regiões de superfícies compostas por Pd tendem a maximizar o processo de adsorção molecular. Além disso, nanoligas de (PdAu)₅₅ são interessantes para se obter bons catalisadores, pois a interação no processo de adsorção pode evitar envenenamento em processos catalíticos.

Com esse estudo, verificamos que a interação de moléculas com NCs (de tamanhos diferentes) e nanoligas é de suma importância no entendimento do processo de adsorção molecular, assim como no entendimento do comportamento desses sistemas quando expostos a

ambientes externos. Dessa forma, acreditamos que o estudo realizado sobre adsorção molecular e efeitos de ligantes em NCs foi satisfatório, pois conseguimos obter informações importantes sobre o tema em estudo, contribuindo e fornecendo uma base para futuras pesquisas.

Artigos Publicados

- Amorim, R. V.; **Batista, K. E. A.**; Nagurniak, G. R.; Orenha, R. P.; Parreira, R. L. T.; Piotrowski, M. J. CO, NO, and SO Adsorption on Ni Nanoclusters: A DFT Investigation. *Dalton Trans.* **2020**, 49, 6407-6417.
- **Batista, K. E. A.**; Ocampo-Restrepo, V. K.; Soares, M. D.; Quiles, M. G.; Piotrowski, M. J.; Da Silva, J. L. F. Ab Initio Investigation of CO₂ Adsorption on 13-atom 4d Clusters. *J. Chem. Info. Model. J. Chem. Inf. Model.* **2020**, 60, 2, 537-545.
- Mendes, P. C. D.; Justo, S. G.; Mucelini, J.; Soares, M. D.; **Batista, K. E. A.**; Quiles, M. G.; Piotrowski, M. J.; Da Silva, J. L. F. Ab Initio Insights into the Formation Mechanisms of 55-Atom Pt-Based Core-Shell Nanoalloys. *J. Chem. Phys. C.* **2020**, 124 (1), 1158-1164.
- **Batista, K. E. A.**; Da Silva, J. L. F.; Piotrowski, M. J. Adsorption of CO, NO, and H₂ on the Pd_nAu_{55-n} Nanoclusters: A DFT Investigation within the van der Waals D3 Corrections. *J. Phys. Chem. C.* **2019**, 123 (12) 7431-7439.
- **Batista, K. E. A.**; Da Silva, J. L. F.; Piotrowski, M. J. Ab-Initio Investigation of the Role of the Atomic Radius in the Structural Formation of the Pt_nTM_{55-n} (TM= Y, Zr, Nb, Mo, and Tc) Nanoclusters. *J. Phys. Chem. C.* **2018**, 122 (13), 7444-7454.
- Piotrowski, M. J.; Ungureanu, C. G.; Tereshchuk, P.; **Batista, K. E. A.**; Chaves, A. S.; Guedes-Sobrinho, D.; Da Silva, J. L. F. 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. *J. Phys. Chem. C.* **2016**, 120, 28844-28856.
- **Batista, K. E. A.**; Piotrowski, M. J.; Chaves, A. S.; Da Silva, J. L. F. A Theoretical Investigation of the Structural and Electronic Properties of 55-atom Nanoclusters: The Examples of Y-Tc and Pt. *J. Chem. Phys.* **2016**, 144, 054310.

Artigo em Preparação

- **Batista, K. E. A.**; Soares, M. D.; Quiles, M. G.; Piotrowski, M. J.; Da Silva, J. L. F. Structural Transition in Ru₁₃, Rh₁₃, Pd₁₃, and Ag₁₃ Clusters Induced by High CO Coverage: An *Ab Initio* Investigation within van der Waals Corrections. Manuscrito em preparação.

A APÊNDICE I

A.1 Métodos Antecessores à Teoria do Funcional da Densidade

O método de Hartree [177] é baseado na função de onda e é um dos primeiros métodos desenvolvidos para resolver o problema eletrônico. Neste caso, admite-se uma forma específica para a função de onda multieletrônica, na qual considera-se os elétrons como partículas não interagentes. Esta aproximação transforma o problema de N corpos em N problemas de um corpo, através do desacoplamento do movimento eletrônico. Considerando a função de onda multieletrônica e o Hamiltoniano dado pela soma do termo cinético com um termo proveniente do potencial efetivo, obtêm-se a energia total do sistema através do valor esperado do Hamiltoniano. O potencial efetivo é dado pela soma do potencial externo, potencial de interação dos núcleos com os elétrons, e o potencial de Hartree, o qual consiste na interação elétron-elétron. Introduzindo os multiplicadores de Lagrange para a normalização dos orbitais monoelétrônicos e utilizando o método variacional, tem-se a minimização do valor esperado do Hamiltoniano para cada função de onda eletrônica e, conseqüentemente, as equações de uma partícula de Hartree.

Este método possui como diferencial a introdução do método autoconsistente, descrevendo a função de onda de muitos elétrons por meio de orbitais monoelétrônicos, sendo um dos primeiros a fazer essa descrição. No entanto, o método contém algumas deficiências provenientes da definição da função de onda multieletrônica e do valor esperado do Hamiltoniano, o que leva a uma simplificação considerável. Isso acontece porque o método inclui somente a repulsão Coulombiana entre os elétrons, tornando-se uma aproximação de campo médio para a interação elétron-elétron, em que somente a carga é considerada. Conseqüentemente, a função de onda total é determinada pelo produto de orbitais espaciais de um único elétron, ignorando os efeitos de troca e correlação. Os efeitos de troca surgem da mudança de posição de dois elétrons e, como resultado, muda o sinal da função de onda. No método de Hartree, estes princípios são ignorados. Os efeitos de correlação, onde cada elétron é afetado pelo movimento dos outros elétrons do sistema, também é ignorado por esse método.

Alguns anos depois, Fock fez a inclusão do princípio de antissimetria, desprezado por Hartree, logo a aproximação passa a ser denominada de aproximação de Hartree-Fock (HF) [178]. Fock considerou os elétrons como partículas que possuem *spin* semi-inteiro, obedecendo a estatística de Fermi-Dirac, justificando a escolha de uma função de onda antissimétrica, que muda de sinal quando as coordenadas de dois elétrons são trocadas. Portanto, a função de onda é obtida por um determinante de Slater de funções de uma única partícula, e a energia total é calculada através do cálculo do valor esperado do Ha-

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

O método de HF não trata o movimento correlacionado dos elétrons, já que considera apenas a interação dos elétrons com o campo médio dos demais elétrons. Como a função de onda multieletrônica é representada como um único determinante de Slater, a descrição da interação de repulsão elétron-elétron é incompleta. A energia de correlação é determinada pela diferença entre as energias exatas totais do sistema eletrônico e do sistema calculado na aproximação de HF, porém, o termo de troca é obtido de maneira exata em cálculos de energia total. Uma vez que a antissimetria da função de onda produz a separação espacial entre os elétrons de mesmo *spin*, reduzindo a energia de Coulomb do sistema eletrônico, essa redução é conhecida como energia de troca. Atualmente, existem diversos métodos, baseados na função de onda, para a adição de outras configurações, além do determinante de Slater, esses métodos são chamados de métodos Pós-Hartree-Fock. No entanto, são limitados quanto à aplicabilidade, principalmente, pelo seu elevado custo computacional.

Ao contrário do método de Hartree e HF, o método de Thomas e Fermi (TF) [179, 180] é baseado na densidade eletrônica e um dos métodos precursores, juntamente com o método de HF, desenvolvidos para resolver o problema eletrônico. Porém, trocando a função de onda pela densidade, além disso, baseia-se no modelo de Fermi-Dirac. Este método, apesar de limitado, foi o precursor da teoria do funcional da densidade, pois considera a energia total do sistema como um funcional da densidade. Esse funcional é dado pela soma das energias cinética, potencial de fontes externas e de interação clássica de Hartree. Dentre essas energias, somente a energia cinética não é escrita em termos da densidade eletrônica. No entanto, isso pode ser solucionado utilizando o modelo proposto por Fermi-Dirac para um gás de elétrons livres, onde as temperaturas usuais devem seguir $k_B T \ll V_{ext}$, estabelecendo a ocupação dos estados eletrônicos na ordem de aumento da energia destes estados.

Como o problema corresponde ao movimento de um conjunto de partículas independentes, elétrons, a energia potencial possui características de um poço quadrado infinito. Ao definir a densidade do sistema, e considerando o modelo de gás de elétrons livres em sistemas não homogêneos, pode-se encontrar funcionais para a energia cinética e a energia total em função dessa densidade. A aproximação da energia cinética para um sistema não homogêneo, apresenta caráter local, sendo denominada de aproximação local da densi-

dade para a energia cinética. No método de Thomas-Fermi, a densidade correspondente à energia é determinada através do princípio variacional. Como nos métodos anteriores, este também apresenta erros, por exemplo, na interação elétron-elétron não considera-se os efeitos de troca e correlação, ou seja, ocorre um tratamento simplificado para esta interação. No entanto, a maneira como a energia cinética é tratada, ou seja, a soma sobre as energias de um sistema homogêneo, produz um dos maiores erros, já que a energia cinética representa uma parte significativa da energia total do sistema. Apesar dos erros, este método pode ser considerado o precursor da DFT, por ser o pioneiro na ideia de utilização da densidade eletrônica como variável-chave.

A.2 Aproximação de Densidade Local (LDA - *Local Density Aproximation*)

A LDA, proposta por KS, foi a primeira aproximação para o termo de troca e correlação e é baseada no método proposto por Thomas e Fermi, onde o funcional de troca e correlação é escrito em termos da densidade eletrônica. Assim, a LDA pode ser derivada diretamente para o gás de elétrons uniformes, neste caso a densidade eletrônica é constante em todos os pontos do espaço. Consequentemente, ε_{xc} é a energia por partícula de um gás de elétrons homogêneos de densidade n e, assim, cada região infinitesimal do sistema não homogêneo, poderá ser tratado localmente como um gás de elétrons homogêneo. Substituindo a energia de troca e correlação do sistema pela energia de troca e correlação do gás de elétrons homogêneos com a mesma densidade, tem-se:

$$E_{xc}^{LDA}[n(\vec{r})] = \int n(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{hom}[n(\vec{r})]d\vec{r}, \quad (\text{A.1})$$

com $n(\vec{r})$ sendo a densidade eletrônica no ponto \vec{r} e ε_{xc}^{hom} a densidade de energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo. Essa densidade pode ser escrita como a soma da energia de troca e da energia de correlação do gás de elétrons,

$$\varepsilon_{xc}^{hom}(n) = \varepsilon_x^{hom}(n) + \varepsilon_c^{hom}(n), \quad (\text{A.2})$$

e é determinada para a densidade no ponto \vec{r} . Dessa forma, o gás de elétrons não homogêneo em uma pequena região em torno da posição \vec{r} é tratado como um gás homogêneo de elétrons de densidade constante $n = n(\vec{r})$.

No entanto, isso pode limitar a descrição de qualquer material real, pois são as variações na densidade eletrônica que definem as ligações químicas, proporcionando interesse pelos materiais. Porém, é evidente a importância deste modelo, visto que o gás de elétrons uniforme apresenta uma maneira prática de aplicar as equações de KS. Para isso, é preciso definir o potencial de troca e correlação em cada posição como um potencial de troca e

correlação de um gás de elétrons uniforme, escrito como,

$$V_{xc}^{LDA} = \frac{\partial[n(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))]}{\partial n(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r})) + n(\vec{r}) \frac{\partial\varepsilon_{xc}^{hom}(n(\vec{r}))}{\partial n(\vec{r})}. \quad (\text{A.3})$$

O termo de troca, a ser utilizado nessa aproximação, vem do método de HF para um gás de elétrons homogêneos,

$$\varepsilon_x^{hom}(n(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (\text{A.4})$$

no entanto, para o termo de correlação existem diversas parametrizações, como a proposta por Wilk, Vosko e Nusair [181], Perdew e Zunger [182], Perdew e Wang [88], entre outras.

De maneira geral, a LDA divide o sistema em um *grid* de regiões infinitesimais, de modo que a densidade eletrônica seja considerada constante em cada pequena região. A contribuição individual de cada parte à energia de troca e correlação total é semelhante à mesma energia de troca e correlação de um volume idêntico preenchido com um gás homogêneo de elétrons, com a mesma densidade que aquela do sistema original na parte considerada. Cabe ressaltar que a LDA fornece uma forma de definir completamente as equações de KS, porém, não significa que a equação de Schroedinger está exatamente solucionada, pois não trata-se do verdadeiro funcional de troca e correlação, mas de uma aproximação para este funcional.

A.3 Sistemas Periódicos e Não-Periódicos

Para estudar as propriedades cristalinas de um sólido é necessário considerar que o sistema possui natureza infinita e periódica, sendo fundamental expandir os orbitais de KS em um conjunto base. Por exemplo, para um sistema periódico, como o *bulk*, a expansão dos orbitais deve estar relacionada com as condições periódicas de contorno.

Porém, existem sistemas que não apresentam periodicidade e, neste caso, são denominados sistemas não-periódicos como, por exemplo, clusters e moléculas. Em nosso estudo, vamos realizar cálculos para sistemas periódicos e não-periódicos através de um pacote computacional que realiza cálculos para sistemas periódicos. A solução para este problema vem através da aproximação de supercélula, onde nesta aproximação, deve-se utilizar uma caixa de tamanho suficiente para que não ocorra interação entre os NCs, como podemos ver na Figura A.1. É muito importante que não haja interação do NC com suas imagens. Dessa forma, em nossos sistemas periódicos e não-periódicos, os átomos estão regularmente distribuídos no espaço, originando uma rede regular (rede cristalina).

Qualquer estrutura cristalina terá uma rede associada, a Rede de Bravais, com um grupo de átomos da base conectados a cada ponto da rede. Com tal característica, o cristal

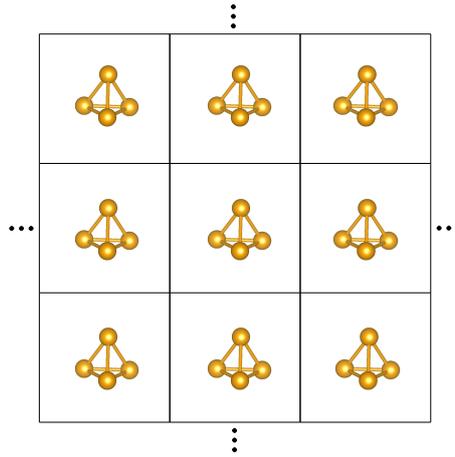


Figura A.1 - Representação esquemática da aproximação de supercélula, com um cluster tetraédrico com 4 átomos no centro. A repetição periódica para dentro e para fora da página também ocorre, porém, foi ocultada por conveniência.

pode ser entendido como uma coleção de células unitárias justapostas que ocupam todo o espaço e a célula unitária de menor volume é a célula primitiva. Esta célula é a menor parte não equivalente do cristal e devido às transformações do grupo de simetria espacial da rede de Bravais, é possível o preenchimento de todo o espaço, constituindo um cristal. Dessa maneira, aplicando-se o teorema de Bloch, pode-se associar o sistema formado a um potencial externo, V , atuando sobre os elétrons, que segue a periodicidade da rede, $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$, onde \vec{R} é o vetor de translação da rede cristalina, $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$, e \vec{a}_i são os vetores da célula unitária.

O potencial V pode ser escrito em termos de um conjunto de vetores usando uma série de Fourier, onde esses vetores são denominados de vetores de onda \vec{k} de uma rede recíproca e formam um subconjunto de vetores do espaço recíproco. Portanto, a existência de uma rede no espaço real implica na existência de uma rede no espaço recíproco. Assim, como no espaço real, o conteúdo não equivalente do espaço recíproco, ficará contido na 1ª Zona de Brillouin - ZB, ou seja, na célula unitária no espaço recíproco de volume Ω . O vetor de uma rede recíproca, \vec{G} , é baseado na combinação linear de vetores primitivos da rede recíproca \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 , isto é, $\vec{G} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$, onde n_1 , n_2 e n_3 são coeficientes inteiros. Os vetores de onda no espaço recíproco \vec{k} , dentro da 1ª ZB, possuem estrutura periódica, com os vetores de rede fundamentais, \vec{b}_i , e os vetores do espaço real, \vec{a}_i , relacionados da seguinte forma:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad \text{com: } i, j = 1, 2, 3. \quad (\text{A.5})$$

Através das condições periódicas de contorno, o problema que envolve a resolução das

equações de KS, pode ser simplificado, associando a cada estado do sistema, vetores de onda \vec{k} dentro da 1ª ZB. Dessa forma, cada estrutura cristalina terá associada a si uma rede de Bravais no espaço real e uma rede recíproca no espaço recíproco. Com cada orbital cristalino identificado com um vetor \vec{k} do espaço recíproco na 1ª ZB e o índice i , que irá representar os autovalores para um determinado vetor \vec{k} na ZB. Portanto, os orbitais de KS passam a ser representados por $\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$ e os autovalores por $\varepsilon_i(\vec{k})$. O Hamiltoniano eletrônico e as quantidades físicas que descrevem o sistema possuem invariância translacional, permitindo a aplicação do teorema de Bloch e transformando o problema da determinação de infinitas funções de onda, em um problema que busca um número finito de funções de onda, com infinitos pontos \vec{k} . Deste modo, a função de onda pode ser escrita como funções de Bloch:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_i(\vec{r}, \vec{k}), \quad (\text{A.6})$$

onde $u_i(\vec{r}, \vec{k})$ contém a mesma periodicidade da rede cristalina, assim, ainda pelo Teorema de Bloch, as soluções do Hamiltoniano de um elétron precisam satisfazer a relação: $\psi_i(\vec{r} + \vec{R}, \vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_i(\vec{r}, \vec{k})$. A modulação da fase da função de onda com periodicidade no espaço real é introduzida pela translação de um múltiplo de um vetor, isto é,

$$\left| \psi_i(\vec{r} + \vec{R}, \vec{k}) \right|^2 = \left| \psi_i(\vec{r}, \vec{k}) \right|^2. \quad (\text{A.7})$$

Com este método, pode-se simplificar a resolução das equações de KS, pois em vez de calcular infinitas funções de onda estendidas por todo o espaço, o problema resume-se em calcular funções de onda finitas, com vários pontos \vec{k} e através da expansão em um conjunto de funções de base. Esta simplificação está relacionada à periodicidade do sistema através das condições de contorno e o Teorema de Bloch, permitindo que as funções de Bloch possam ser expandidas em qualquer conjunto de funções de base. Por exemplo, a expansão em ondas planas:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}}^{\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}| < E_c} C_i(\vec{k} + \vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}, \quad (\text{A.8})$$

onde \vec{k} é o vetor de onda na 1ª ZB, Ω é o volume da célula unitária e \vec{G} é o vetor no espaço recíproco. Essa expressão, quando substituída na equação de KS, resulta em uma equação para os coeficientes $C_i(\vec{k} + \vec{G})$ e a forma correta desses coeficientes minimiza a energia total do sistema. $\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$ deve ser calculada a partir de uma soma de infinitos valores de \vec{G} , esta soma pode ser feita sobre um conjunto finito de vetores de onda ($\vec{G} < \vec{G}_c$). Mas, isso só acontece se a energia total do sistema for obtida com uma precisão pré-definida.

Resumidamente, as funções de onda precisam ter energia cinética menor do que uma determinada energia de corte, para que sejam empregadas na base,

$$\frac{1}{2} \left| \vec{k} + \vec{G} \right| < E_c, \quad (\text{A.9})$$

ou seja, um número infinito de ondas planas seria necessário na expansão. Os coeficientes $C_i(\vec{k} + \vec{G})$ para ondas planas com pequenos vetores recíprocos (menor energia cinética) são mais importantes, que os coeficientes para grandes vetores recíprocos (maior energia cinética). No truncamento da expansão, pode-se incluir somente ondas planas com vetores recíprocos com energia menor que a energia de corte particular. Para obter cálculos precisos é necessário aumentar o número de ondas planas para grandes vetores da rede recíproca e, assim, melhorar a representação dos orbitais de KS. Esse fato, faz com que a integral sobre um número infinito de pontos \vec{k} na ZB, seja aproximada por uma soma ponderada sobre um conjunto finito de pontos,

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} \Rightarrow \sum_k W_{ik}, \quad (\text{A.10})$$

onde W_{ik} é o termo que especifica a contribuição (peso) dos pontos de integração para um i particular.

A precisão do cálculo depende de quanto maior e mais representativo for o número de pontos \vec{k} , além da geometria e o tamanho da célula, pois quando a célula unitária do espaço real for grande, a célula no espaço recíproco será pequena, logo serão usados poucos pontos \vec{k} . Para sistemas moleculares, assim como, para clusters e nanopartículas, utiliza-se apenas um ponto \vec{k} , o ponto Γ , porque para esses sistemas, os estados eletrônicos não possuem dispersão. A expansão pode ser truncada para a inclusão de ondas planas com vetores recíprocos com energias menores que uma dada energia de corte. Para melhorar a representação dos orbitais de KS é necessário aumentar o número de ondas planas para grandes vetores da rede recíproca (maior energia cinética). Assim, as ondas planas possuem a vantagem de serem simples e computacionalmente de fácil implementação. Porém, não são bases localizadas e dependendo do tamanho da célula unitária, aumentam o número de ondas planas a serem descritas e o custo computacional desses cálculos torna-se elevado.

A.4 Testes de Convergência

Os testes de convergência são realizados para adequar e ajustar a metodologia a ser utilizada e, com isso, obtermos resultados satisfatórios e consistentes. Dessa forma, realizamos testes de convergência para determinar os parâmetros utilizados nos cálculos. Para

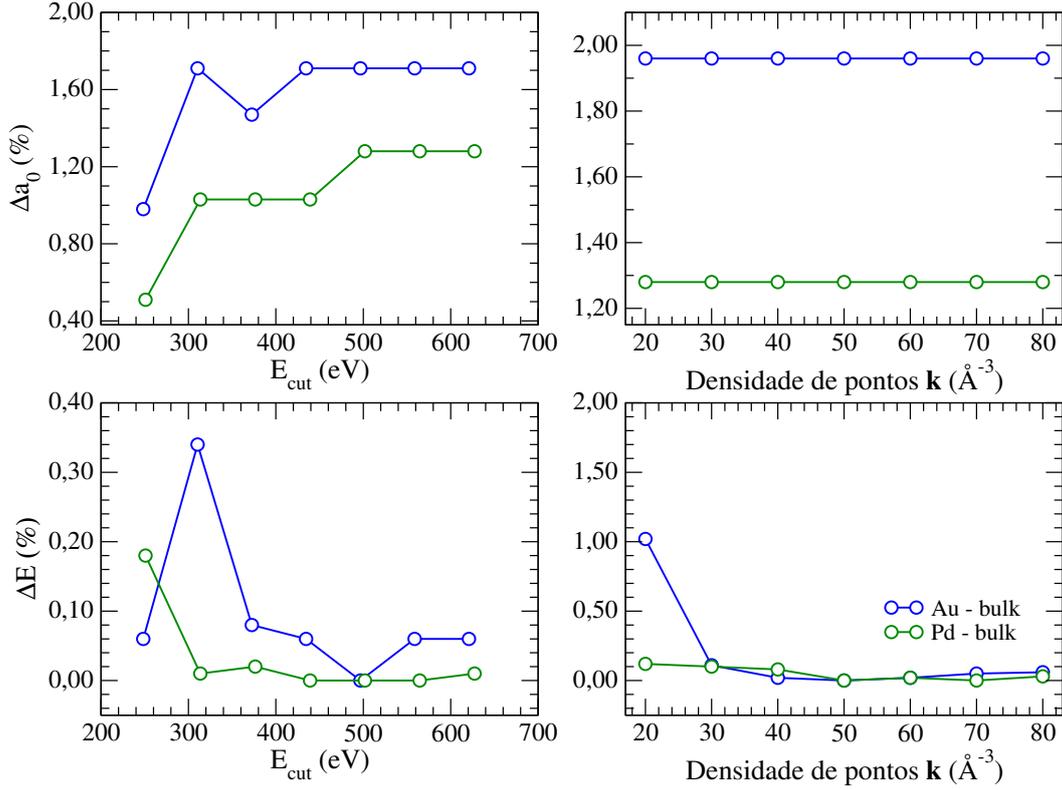


Figura A.2 - Teste de convergência para o *bulk* de Pd e Au (fcc), com o parâmetro de rede relativo (Δa_0) e energia relativa (ΔE) em relação a energia de corte (E_{cut}) e a densidade de pontos \vec{k} .

os *bulks*, realizamos testes para a convergência em energia (energia de corte) e pontos \vec{k} . No caso dos NCs mostramos os testes para Pd₅₅ e Pt₅₅, para efeitos de comparação, e exemplificamos com os testes realizados para tamanho de caixa, energia de corte e convergência eletrônica (diferença em energia) e iônica (diferença em força). Assim, na Figura A.2 e nas Tabelas A.1, A.2, A.3 e A.4 destacamos algumas propriedades em função dos parâmetros de convergência.

A convergência em energia e pontos \vec{k} é um dos principais testes para *bulk*, pois esses fatores são essenciais em cálculos de estrutura eletrônica. Uma vez que a convergência em energia determina o número de ondas planas utilizadas na expansão dos orbitais de KS e o número de pontos \vec{k} a precisão na integração da ZB. Sabe-se da literatura que Pd e Au cristalizam nas estruturas cúbicas de face centrada (fcc) [183], por este motivo, optamos pela estrutura fcc para realizarmos os testes de energia de corte e pontos \vec{k} . Além disso, esses testes foram feitos utilizando cálculos de tensor de *stress*, com a finalidade de obter os volumes de equilíbrio dos *bulks* de Pd e Au. Dessa forma, a estrutura é relaxada até sua convergência e o cálculo é retomado a partir das posições finais obtidas através da relaxação estrutural. Primeiramente, fixamos a densidade de pontos \vec{k} no valor que corresponde a $50 \vec{k} \text{\AA}^{-3}$ e variamos a energia de corte em 1,0, 1,25, 1,50, 1,75, 2,0, 2,25 e

2,50 vezes a energia de corte (E_{cut}). A energia de corte é sugerida como a energia ENMAX pelo VASP, assim, para Pd utilizamos 250,925 eV e para Au 248,344 eV. Na Figura A.2, é possível observar alguns testes realizados para os *bulks* fcc de Pd e Au. Os primeiros gráficos (parte superior), mostram os erros relativos do parâmetro de rede (Δa_0) *versus* a energia de corte (E_{cut}) e a densidade de pontos \vec{k} . Os erros relativos do parâmetro de rede são obtidos da seguinte forma,

$$\Delta a_0 = \left(\frac{a_0^{\text{DFT}} - a_0^{\text{Exp}}}{a_0^{\text{Exp}}} \right) \cdot 100, \quad (\text{A.11})$$

onde a_0^{DFT} e a_0^{Exp} são os parâmetros de rede obtidos via DFT e os valores experimentais, respectivamente. Para o *bulk* de Pd, a partir de 500 eV o Δa_0 permanece constante, no entanto, para o *bulk* de Au passa a ser constante a partir de uma energia de corte menor, ou seja, 440 eV. Com isso, fixamos a energia de corte em $2xE_{\text{cut}}$, o que corresponde a 501,850 eV (Pd) e 496,688 eV (Au) e variamos a densidade de pontos \vec{k} de $20 \vec{k} \text{ \AA}^{-3}$ a $80 \vec{k} \text{ \AA}^{-3}$. Observando o gráfico Δa_0 *versus* densidade de pontos \vec{k} , em ambos os casos, observa-se que os valores permanecem constantes, com um desvio no a_0 de 1,28% (Pd) e 1,96% (Au), em relação aos dados experimentais.

Além disso, também calculamos o erro associado a energia relativa (ΔE) em relação a energia de corte e a densidade de pontos \vec{k} , parte inferior da Figura A.2, na qual a expressão utilizada para obter o erro associado a energia relativa é escrita da seguinte forma,

$$\Delta E = \left(\frac{E_{\text{tot}}^{nxE_{\text{cut}}} - E_{\text{tot}}^{2xE_{\text{cut}}}}{E_{\text{tot}}^{2xE_{\text{cut}}}} \right) \cdot 100, \quad (\text{A.12})$$

onde, n é o número multiplicado pela E_{cut} . Para o *bulk* de Pd podemos ver que a partir de 300 eV, as variações são mínimas, enquanto para Au, os valores são inconstantes e estabilizam em 550 eV. Em relação aos pontos \vec{k} , a maior variação para Au acontece quando a densidade de pontos \vec{k} é de $20 \vec{k} \text{ \AA}^{-3}$, em seguida mantém-se constante. No entanto, ao observar o gráfico de Pd, verificamos uma mínima variação na energia relativa para todos pontos \vec{k} . Dessa forma, finalizamos os testes para energia de corte e pontos \vec{k} , onde verificou-se que para cálculos de *bulk* de Pd e Au, a energia de corte a ser utilizada é de 501,85 eV e 496,688 eV, respectivamente, e densidade de pontos de $50 \vec{k} \text{ \AA}^{-3}$, pois ambos os valores são suficientes para a obtenção de bons resultados.

Para os NCs, realizamos testes considerando dois sistemas, com modelos estruturais diferentes, ou seja, a estrutura FCC obtida para Pd₅₅ (denominada de estrutura A) e a estrutura DRC obtida para Pt₅₅ (denominada de estrutura B). As propriedades destacadas nas tabelas são: energia total (E_{tot}^A e E_{tot}^B), comprimento médio de ligação (d_{av}^A e d_{av}^B),

número de coordenação efetivo (ECN^A e ECN^B) e momento magnético total (m_T^A e m_T^B) para as configurações denominadas A e B.

Tabela A.1 - Testes de convergência em relação ao tamanho da caixa (Box): energia total da configuração A (E_{tot}^A) e da configuração B (E_{tot}^B), comprimento médio de ligação da configuração A (d_{av}^A) e da configuração B (d_{av}^B), número de coordenação efetivo da configuração A (ECN^A) e da configuração B (ECN^B), momento magnético total da configuração A (m_T^A) e da configuração B (m_T^B).

Box (Å)	E_{tot}^A (eV)	E_{tot}^B (eV)	d_{av}^A (Å)	d_{av}^B (Å)	ECN^A	ECN^B	m_T^A (μ_B)	m_T^B (μ_B)
16	-242,7578	-281,8021	2,71	2,68	7,92	6,84	20,00	0,00
18	-242,7228	-281,8021	2,71	2,68	7,92	6,84	22,00	0,00
20	-242,6462	-282,0626	2,71	2,68	7,92	6,84	12,00	0,00
22	-242,6789	-281,8091	2,71	2,68	7,92	6,84	20,00	0,00
24	-242,6448	-281,9790	2,71	2,68	7,92	6,84	22,00	0,00
26	-242,6872	-282,0768	2,71	2,68	7,92	6,84	22,00	0,00

Tabela A.2 - Testes de convergência em relação a energia de corte: energia total da configuração A (E_{tot}^A) e da configuração B (E_{tot}^B), comprimento médio de ligação da configuração A (d_{av}^A) e da configuração B (d_{av}^B), número de coordenação efetivo da configuração A (ECN^A) e da configuração B (ECN^B), momento magnético total da configuração A (m_T^A) e da configuração B (m_T^B). Os valores de ENMAX são 250,92 eV e 248,79 eV para Pd₅₅ e Pt₅₅, respectivamente.

Energia de corte (eV)	E_{tot}^A (eV)	E_{tot}^B (eV)	d_{av}^A (Å)	d_{av}^B (Å)	ECN^A	ECN^B	m_T^A (μ_B)	m_T^B (μ_B)
0,5xENMAX	413,5647	1576,0153	2,71	2,80	7,92	7,05	0,00	0,00
0,7xENMAX	-199,5232	-146,5658	2,71	2,64	7,92	6,84	15,93	0,00
0,9xENMAX	-240,0521	-272,6573	2,71	2,68	7,92	6,84	20,00	0,00
1,0xENMAX	-242,6794	-281,8091	2,71	2,68	7,92	6,84	20,00	0,00
1,1xENMAX	-242,9962	-283,3365	2,71	2,68	7,92	6,84	20,00	0,00
1,3xENMAX	-242,8253	-283,2312	2,71	2,68	7,92	6,84	20,00	0,00
1,5xENMAX	-242,7432	-282,8969	2,71	2,68	7,92	6,84	20,00	0,00
2,0xENMAX	-242,8049	-283,0915	2,71	2,68	7,92	6,84	20,00	0,00

Tabela A.3 - Testes de convergência em relação ao critério de energia (convergência eletrônica): energia total da configuração A (E_{tot}^A) e da configuração B (E_{tot}^B), comprimento médio de ligação da configuração A (d_{av}^A) e da configuração B (d_{av}^B), número de coordenação efetivo da configuração A (ECN^A) e da configuração B (ECN^B), momento magnético total da configuração A (m_{T}^A) e da configuração B (m_{T}^B).

Diferença de energia (eV)	E_{tot}^A (eV)	E_{tot}^B (eV)	d_{av}^A (Å)	d_{av}^B (Å)	ECN^A	ECN^B	m_{T}^A (μ_{B})	m_{T}^B (μ_{B})
10^{-2}	-242,6800	-281,8087	2,71	2,68	7,92	6,84	20,00	0,00
10^{-3}	-242,6814	-281,8082	2,71	2,68	7,92	6,84	20,00	0,00
10^{-4}	-242,6790	-281,8090	2,71	2,68	7,92	6,84	20,00	0,01
10^{-5}	-242,6796	-281,8091	2,71	2,68	7,92	6,84	20,00	0,00
10^{-6}	-242,6800	-281,8091	2,71	2,68	7,92	6,84	20,00	0,00
10^{-7}	-242,6801	-281,8091	2,71	2,68	7,92	6,84	20,00	0,00

Tabela A.4 - Testes de convergência em relação ao critério de força (convergência iônica): energia total da configuração A (E_{tot}^A) e da configuração B (E_{tot}^B), comprimento médio de ligação da configuração A (d_{av}^A) e da configuração B (d_{av}^B), número de coordenação efetivo da configuração A (ECN^A) e da configuração B (ECN^B), momento magnético total da configuração A (m_{T}^A) e da configuração B (m_{T}^B).

Diferença de força (eV/Å)	E_{tot}^A (eV)	E_{tot}^B (eV)	d_{av}^A (Å)	d_{av}^B (Å)	ECN^A	ECN^B	m_{T}^A (μ_{B})	m_{T}^B (μ_{B})
0,005	-242,6451	-281,8095	2,71	2,68	7,92	6,84	14,00	0,00
0,010	-242,6453	-281,8093	2,71	2,68	2,92	6,84	14,00	0,00
0,025	-242,6790	-281,8091	2,71	2,68	7,92	6,84	20,00	0,01
0,050	-242,6790	-281,8091	2,71	2,68	7,92	6,84	20,00	0,00
0,100	-242,6096	-281,8091	2,71	2,68	7,92	6,84	17,00	0,00
0,250	-242,6096	-281,8091	2,71	2,68	7,92	6,84	17,00	0,00
0,500	-242,6096	-281,8091	2,71	2,68	7,92	6,84	17,00	0,00

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, 1xENMAX para a energia de corte e 10^{-4} eV e 0,025 eV/Å para as convergências eletrônicas e iônicas, são suficientes para uma boa razão custo/benefício na otimização dessas estruturas.

B APÊNDICE II

B.1 Frequência Vibracional

Tabela B.1 - Frequência vibracional (cm^{-1}) para CO_2 em fase gasosa e após a adsorção, obtida via FHI-aims e VASP entre parênteses.

Sistemas	Configurações	ν_a	ν_s	ν_b
CO_2	fase gasosa	2353 (2350)	1320 (1312)	641 (632)
$\text{CO}_2/\text{Ru}_{13}$	pGMC	1624 (1552)	1148 (1084)	730 (704)
$\text{CO}_2/\text{Ru}_{13}$	ICO	1303 (1188)	1103 (1007)	690 (664)
$\text{CO}_2/\text{Rh}_{13}$	pGMC	1654 (1565)	1144 (1070)	709 (690)
$\text{CO}_2/\text{Rh}_{13}$	ICO	1643 (1587)	1099 (1031)	743 (727)
$\text{CO}_2/\text{Pd}_{13}$	pGMC	1726 (1706)	1149 (1139)	719 (706)
$\text{CO}_2/\text{Pd}_{13}$	ICO	1733 (1746)	1145 (1156)	712 (716)
$\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$	pGMC	2341 (2268)	1317 (1272)	626 (650)
$\text{CO}_2/\text{Ag}_{13}$	ICO	2340 (2312)	1317 (1287)	625 (622)

C APÊNDICE III

C.1 Propriedades Energéticas e Estruturais - 6CO/Ru₁₃

Tabela C.1 - Propriedades: Energia relativa total, ΔE_{tot} ; energia de adsorção, E_{ad} ; momento magnético total, m_T ; número de coordenação efetivo do NC, ECN_{av}^{MT} , e do NC desprotegido, ECN_{av} ; desvio, ΔECN_{av}^{MT} ; comprimento médio de ligação do NC, d_{av}^{MT} , e do NC desprotegido, Δd_{av}^{MT} ; comprimento de ligação, d_{C-O} e distância entre C-MT, d_{C-MT} para as configurações otimizadas de 6CO/Ru₁₃.

ΔE_{tot} (eV)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)	ECN_{av}^{MT}	ECN_{av}	ΔECN_{av}^{MT} (%)	d_{av}^{MT} (Å)	d_{av} (Å)	Δd_{av}^{MT} (%)	d_{C-O} (Å)	d_{C-MT} (Å)
2,2704	-2,2996	4,0	6,0101	6,3965	-6,0	2,6105	2,5789	1,2	1,1784	1,9049
1,8970	-2,3618	4,0	6,0969	6,3965	-4,7	2,6028	2,5789	0,9	1,1834	1,9544
1,8931	-1,9717	4,0	4,1512	4,3815	-5,3	2,4781	2,4325	1,9	1,1767	1,9018
1,8613	-2,3678	2,0	6,1511	6,3965	-3,8	2,6017	2,5789	0,9	1,1854	1,9665
1,7787	-2,3815	2,0	5,9857	6,3965	-6,4	2,5910	2,5789	0,5	1,1876	1,9778
1,7593	-2,3848	6,0	6,1718	6,3965	-3,5	2,6030	2,5789	0,9	1,1858	1,9774
1,7290	-2,1319	2,0	5,1137	5,1811	-1,3	2,5347	2,4957	1,6	1,1731	1,8764
1,6527	-1,7962	0,0	3,4644	3,8341	-9,6	2,4311	2,4036	1,1	1,1951	1,9215
1,6447	-2,0547	2,0	3,6060	3,9026	-7,6	2,4437	2,4114	1,3	1,1853	1,9770
1,5574	-2,4184	4,0	6,2222	6,3965	-2,7	2,6040	2,5789	1,0	1,1958	2,0376
1,5470	-2,4201	0,0	6,1562	6,3965	-3,8	2,6021	2,5789	0,9	1,1925	1,9855
1,5159	-2,1675	4,0	5,0961	5,1811	-1,6	2,5308	2,4957	1,4	1,1739	1,8832
1,4514	-2,0453	2,0	4,1905	4,3815	-4,4	2,4737	2,4325	1,7	1,1821	1,9105
1,4333	-2,1812	2,0	4,9636	5,1811	-4,2	2,5256	2,4957	1,2	1,1748	1,8665
1,3877	-2,4467	0,0	6,2207	6,3965	-2,7	2,5994	2,5789	0,8	1,1942	2,0557
1,3311	-2,0654	2,0	4,1606	4,3815	-5,0	2,4733	2,4325	1,7	1,1773	1,9016
1,3297	-2,0656	4,0	4,1223	4,3815	-5,9	2,4887	2,4325	2,3	1,1797	1,9532
1,3282	-2,1075	0,0	3,5068	3,9026	-10,1	2,4301	2,4114	0,8	1,1891	1,9993
1,3124	-2,2014	2,0	4,9305	5,1811	-4,8	2,5286	2,4957	1,3	1,1824	1,9317
1,2994	-2,0706	2,0	3,7601	4,3815	-14,2	2,4507	2,4325	0,7	1,1855	1,9302
1,2706	-2,2083	4,0	4,6361	5,1811	-10,5	2,5129	2,4957	0,7	1,1803	1,9244
1,2448	-2,4705	4,0	5,4632	6,3965	-14,6	2,5738	2,5789	-0,2	1,1852	1,9309
1,0690	-1,8935	0,0	3,8515	3,8341	0,5	2,4463	2,4036	1,8	1,1745	1,9080
1,0196	-2,2502	2,0	4,6496	5,1811	-10,3	2,5133	2,4957	0,7	1,1772	1,8967
0,9723	-1,9096	2,0	3,5838	3,8341	-6,5	2,4255	2,4036	0,9	1,1785	1,9362
0,9368	-1,9155	0,0	3,6863	3,8341	-3,9	2,4347	2,4036	1,3	1,1860	1,9759
0,9173	-2,1760	0,0	3,8037	3,9026	-2,5	2,4504	2,4114	1,6	1,1874	1,9654
0,7823	-2,1985	2,0	3,7785	3,9026	-3,2	2,4592	2,4114	2,0	1,1906	1,9290
0,7465	-1,9473	0,0	3,6767	3,8341	-4,1	2,4295	2,4036	1,1	1,1730	1,9170
0,7344	-2,1648	0,0	3,9641	4,3815	-9,5	2,4510	2,4325	0,8	1,1745	1,9056
0,7227	-1,9512	0,0	3,7708	3,8341	-1,7	2,4331	2,4036	1,2	1,1849	1,9464
0,5329	-2,2400	0,9	3,7315	3,9026	-4,4	2,4412	2,4114	1,2	1,1831	1,9135
0,0000	-2,3289	2,0	3,7832	3,9026	-3,1	2,4517	2,4114	1,7	1,1893	1,9581

C.2 Propriedades Energéticas e Estruturais - 6CO/Rh₁₃

Tabela C.2 - Propriedades: Energia relativa total, ΔE_{tot} ; energia de adsorção, E_{ad} ; momento magnético total, m_T ; número de coordenação efetivo do NC, ECN_{av}^{MT} , e do NC desprotegido, ECN_{av} ; desvio, ΔECN_{av}^{MT} ; comprimento médio de ligação do NC, d_{av}^{MT} , e do NC desprotegido, Δd_{av}^{MT} ; comprimento de ligação, d_{C-O} e distância entre C-MT, d_{C-MT} para as configurações otimizadas de 6CO/Rh₁₃.

ΔE_{tot} (eV)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)	ECN_{av}^{MT}	ECN_{av}	ΔECN_{av}^{MT} (%)	d_{av}^{MT} (Å)	d_{av} (Å)	Δd_{av}^{MT} (%)	d_{C-O} (Å)	d_{C-MT} (Å)
3,2116	-1,6598	5,0	3,6323	3,6578	-0,7	2,4948	2,4262	2,8	1,1839	1,9726
1,8927	-1,8797	5,0	3,8904	3,6578	6,4	2,5084	2,4262	3,4	1,1767	1,8835
1,8828	-2,0450	5,0	4,3573	4,3833	-0,6	2,5497	2,4988	2,0	1,1794	1,9146
1,8147	-2,0564	3,0	4,3452	4,3833	-0,9	2,5342	2,4988	1,4	1,1722	1,8635
1,8046	-2,0580	5,0	4,6531	4,3833	6,2	2,5599	2,4988	2,4	1,1748	1,8751
1,7132	-1,9096	3,0	3,6277	3,6578	-0,8	2,4602	2,4262	1,4	1,2741	1,8535
1,7043	-2,1959	7,0	6,2693	6,3899	-1,9	2,6513	2,6381	0,5	1,1681	1,8395
1,5809	-2,2703	7,0	4,9669	4,4376	11,9	2,5851	2,5040	3,2	1,1760	1,8826
1,4970	-2,2842	3,0	4,5229	4,4376	1,9	2,5542	2,5040	2,0	1,1796	1,9274
1,3999	-1,9618	3,0	4,2503	3,6578	16,2	2,5385	2,4262	4,6	1,1848	1,9561
1,3637	-2,1800	5,0	5,0662	5,6025	-9,6	2,5951	2,5556	1,5	1,1797	1,8977
1,2989	-2,1423	3,0	4,3540	4,3833	-0,7	2,5366	2,4988	1,5	1,1807	1,9375
1,2874	-1,9805	3,0	3,9117	3,6578	6,9	2,4987	2,4262	3,0	1,1742	1,8987
1,2787	-2,3206	3,0	4,4916	4,4376	1,2	2,5544	2,5040	2,0	1,1796	1,9006
1,2207	-1,9917	3,0	3,6143	3,6578	-1,2	2,4800	2,4262	2,2	1,1778	1,9151
1,1470	-2,1677	5,0	4,7964	4,3833	9,4	2,5886	2,4988	3,6	1,1883	1,9560
1,1457	-2,1679	5,0	4,7912	4,3833	9,3	2,5886	2,4988	3,6	1,1884	1,9555
1,1245	-2,2199	5,0	5,0425	5,6025	-10,0	2,5948	2,5556	1,5	1,1811	1,6153
1,0266	-2,3627	3,0	4,4391	4,4376	0,0	2,5430	2,5040	1,6	1,1781	1,9224
0,9497	-2,3217	5,0	6,1275	6,3899	-4,1	2,6473	2,6381	0,3	1,1741	1,8905
0,9342	-2,3243	7,0	6,0809	6,3899	-4,8	2,6524	2,6381	0,5	1,1781	1,9178
0,8676	-2,3354	5,0	6,1680	6,3899	-3,5	2,6573	2,6381	0,7	1,1855	1,9733
0,8596	-2,3367	5,0	6,2405	6,3899	-2,3	2,6487	2,6381	0,4	1,1787	1,9168
0,8186	-2,3973	3,0	4,6617	4,4376	5,1	2,5659	2,5040	2,5	1,1853	1,9427
0,7745	-2,4047	5,0	4,8865	4,4376	10,1	2,5739	2,5040	2,8	1,1790	1,9095
0,6560	-2,2979	5,0	5,5507	5,6025	-0,9	2,6195	2,5556	2,5	1,1836	1,9138
0,6278	-2,3026	5,0	5,4573	5,6025	-2,6	2,6035	2,5556	1,9	1,1807	1,9419
0,5897	-2,3090	5,0	5,4406	5,6025	-2,9	2,6059	2,5556	2,0	1,1815	1,9392
0,3197	-2,3540	5,0	5,5915	5,6025	-0,2	2,6201	2,5556	2,5	1,1860	1,9543
0,2636	-2,4361	9,0	6,2473	6,3899	-2,2	2,6718	2,6381	1,3	1,1926	1,9929
0,1102	-2,4616	3,0	6,2259	6,3899	-2,6	2,6493	2,6381	0,4	1,1821	1,9344
0,1056	-2,4624	3,0	6,2303	6,3899	-2,5	2,6491	2,6381	0,4	1,1820	1,9343
0,0000	-2,4800	5,0	6,2753	6,3899	-1,8	2,6644	2,6381	1,0	1,1946	2,0169

C.3 Propriedades Energéticas e Estruturais - 6CO/Pd₁₃

Tabela C.3 - Propriedades: Energia relativa total, ΔE_{tot} ; energia de adsorção, E_{ad} ; momento magnético total, m_T ; número de coordenação efetivo do NC, ECN_{av}^{MT} , e do NC desprotegido, ECN_{av} ; desvio, ΔECN_{av}^{MT} ; comprimento médio de ligação do NC, d_{av}^{MT} , e do NC desprotegido, Δd_{av}^{MT} ; comprimento de ligação, d_{C-O} e distância entre C-MT, d_{C-MT} para as configurações otimizadas de 6CO/Pd₁₃.

ΔE_{tot} (eV)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)	ECN_{av}^{MT}	ECN_{av}	ΔECN_{av}^{MT} (%)	d_{av}^{MT} (Å)	d_{av} (Å)	Δd_{av}^{MT} (%)	d_{C-O} (Å)	d_{C-MT} (Å)
2,4016	-2,1140	2,0	4,8035	4,6141	4,1	2,6869	2,6146	2,8	1,1716	1,9138
2,3491	-2,0467	2,0	5,1121	5,0344	1,5	2,7032	2,6574	1,7	1,1679	1,8938
1,9873	-2,1830	2,0	5,3972	4,6141	17,0	2,7242	2,6146	4,2	1,1741	1,9260
1,9743	-2,1092	2,0	5,3141	5,0344	5,6	2,7140	2,6574	2,1	1,1701	1,9262
1,9511	-2,0586	2,0	5,6940	5,6776	0,3	2,7214	2,6806	1,5	1,1700	1,9228
1,8478	-2,0569	2,0	5,5103	5,6367	-2,2	2,7200	2,6709	1,8	1,1721	1,9450
1,6881	-2,1024	0,0	5,6777	5,6776	0,0	2,7313	2,6806	1,9	1,1737	1,9312
1,6815	-2,0847	0,0	5,6179	5,6367	-0,3	2,7347	2,6709	2,4	1,1749	1,9199
1,4125	-2,1295	0,0	5,4261	5,6367	-3,7	2,7361	2,6709	2,4	1,1784	1,9382
1,3274	-2,1625	0,0	5,5928	5,6776	-1,5	2,7325	2,6806	1,9	1,1741	1,9392
1,0945	-2,2013	0,0	5,5933	5,6776	-1,5	2,7623	2,6806	3,0	1,1851	2,0135
1,0079	-2,3462	0,0	5,4251	4,6141	17,6	2,7331	2,6146	4,5	1,1824	1,9959
0,9983	-2,3479	0,0	5,5525	4,6141	20,3	2,7442	2,6146	5,0	1,1821	1,9575
0,9391	-2,2639	0,0	6,3083	6,3556	-0,7	2,7721	2,7338	1,4	1,1748	1,9074
0,9370	-2,2821	2,0	5,5131	5,0344	9,5	2,7451	2,6574	3,3	1,1776	1,9430
0,8661	-2,2206	0,0	5,6370	5,6367	0,0	2,7522	2,6709	3,0	1,1794	1,9432
0,8661	-2,3699	0,0	5,2155	4,6141	13,0	2,7474	2,6146	5,1	1,1878	1,9450
0,7893	-2,2334	0,0	5,4911	5,6367	-2,6	2,7232	2,6709	2,0	1,1778	1,9470
0,7438	-2,3143	0,0	5,4619	5,0344	8,5	2,7397	2,6574	3,1	1,1814	1,6450
0,6632	-2,2732	0,0	5,7041	5,6776	0,5	2,7626	2,6806	3,1	1,1851	1,9578
0,4904	-2,3565	0,0	5,0335	5,0344	0,0	2,7384	2,6574	3,0	1,1861	1,9733
0,4849	-2,3396	0,0	6,2048	6,3556	-2,4	2,7674	2,7338	1,2	1,1789	1,9711
0,4772	-2,4347	0,0	5,5656	4,6141	20,6	2,7498	2,6146	5,2	1,1851	1,9695
0,1569	-2,3388	0,0	5,6929	5,6367	1,0	2,7590	2,6709	3,3	1,1856	1,9700
0,1547	-2,3580	0,0	5,5296	5,6776	-2,6	2,7466	2,6806	2,5	1,1860	2,0070
0,0590	-2,4106	0,0	6,2717	6,3556	-1,3	2,7735	2,7338	1,5	1,1824	1,9791
0,0431	-2,4132	0,0	6,2560	6,3556	-1,6	2,7772	2,7338	1,6	1,1809	1,9578
0,0261	-2,4339	0,0	5,5118	5,0344	9,5	2,7689	2,6574	4,2	1,1904	2,0102
0,0043	-2,4197	0,0	6,3404	6,3556	-0,2	2,7830	2,7338	1,8	1,1818	1,9505
0,0000	-2,4204	0,0	6,3344	6,3556	-0,3	2,7829	2,7338	1,8	1,1819	1,9508

C.4 Propriedades Energéticas e Estruturais - 6CO/Ag₁₃

Tabela C.4 - Propriedades: Energia relativa total, ΔE_{tot} ; energia de adsorção, E_{ad} ; momento magnético total, m_T ; número de coordenação efetivo do NC, ECN_{av}^{MT} , e do NC desprotegido, ECN_{av} ; desvio, ΔECN_{av}^{MT} ; comprimento médio de ligação do NC, d_{av}^{MT} , e do NC desprotegido, Δd_{av}^{MT} ; comprimento de ligação, d_{C-O} e distância entre C-MT, d_{C-MT} para as configurações otimizadas de 6CO/Ag₁₃.

ΔE_{tot} (eV)	E_{ad} (eV)	m_T (μ_B)	ECN_{av}^{MT}	ECN_{av}	ΔECN_{av}^{MT} (%)	d_{av}^{MT} (Å)	d_{av} (Å)	Δd_{av}^{MT} (%)	d_{C-O} (Å)	d_{C-MT} (Å)
1,6017	-0,5745	1,0	5,0772	4,2928	18,3	2,8320	2,7603	2,6	1,1575	2,1482
1,5504	-0,4475	1,0	4,7980	5,1420	-6,7	2,8211	2,8064	0,5	1,1581	2,1120
1,3334	-0,4837	1,0	5,0839	5,1420	-1,1	2,8190	2,8064	0,4	1,1560	2,0778
1,2321	-0,6361	1,0	5,2583	4,2928	22,5	2,8337	2,7603	2,7	1,1536	2,0836
1,2023	-0,5055	1,0	4,8421	5,1420	-5,8	2,8116	2,8064	0,2	1,1557	2,0971
1,1630	-0,5121	1,0	5,0808	5,1420	-1,2	2,8255	2,8064	0,7	1,1557	2,1071
1,1036	-0,6575	1,0	5,2232	4,2928	21,7	2,8329	2,7603	2,6	1,1566	2,0907
1,0996	-0,6582	1,0	5,0171	4,2928	16,9	2,8216	2,7603	2,2	1,1572	2,1147
1,0827	-0,6610	1,0	5,1051	4,2928	18,9	2,8185	2,7603	2,1	1,1550	2,0786
1,0809	-0,5258	1,0	5,2356	4,2928	22,0	2,8346	2,7603	2,7	1,1530	2,0775
1,0561	-0,7079	1,0	6,0035	6,3965	-6,1	2,8935	2,8784	0,5	1,1638	2,1861
1,0488	-0,5112	1,0	5,5304	5,5625	-0,6	2,8442	2,8251	0,7	1,1537	2,0998
1,0286	-0,5146	1,0	5,5536	5,5625	-0,2	2,8483	2,8251	0,8	1,1566	2,1168
1,0058	-0,5184	1,0	5,0989	5,5625	-8,3	2,8223	2,8251	-0,1	1,1561	2,1153
0,9763	-0,5233	1,0	5,0529	5,5625	-9,2	2,8230	2,8251	-0,1	1,1579	2,1126
0,9377	-0,5298	1,0	5,4358	5,5625	-2,3	2,8400	2,8251	0,5	1,1562	2,1157
0,9130	-0,5538	1,0	4,8089	5,1420	-6,5	2,8150	2,8064	0,3	1,1603	2,1355
0,9124	-0,6154	1,0	5,6234	5,6393	-0,3	2,8476	2,8309	0,6	1,1534	2,0776
0,8898	-0,6192	1,0	5,3671	5,6393	-4,8	2,8347	2,8309	0,1	1,1554	2,1075
0,8292	-0,6293	1,0	5,3838	5,6393	-4,5	2,8384	2,8309	0,3	1,1549	2,0953
0,8129	-0,5506	1,0	5,6857	5,5625	2,2	2,8553	2,8064	1,7	1,1529	2,0799
0,7981	-0,6345	1,0	4,8831	5,6393	-13,4	2,8043	2,8309	-0,9	1,1572	2,1004
0,7648	-0,6400	1,0	5,4929	5,6393	-2,6	2,8382	2,8309	0,3	1,1533	2,0838
0,5250	-0,7540	1,0	5,6298	4,2928	31,1	2,8513	2,7603	3,3	1,1544	2,0887
0,4351	-0,8114	1,0	5,6522	6,3965	-11,6	2,8519	2,8784	-0,9	1,1572	2,1936
0,1558	-0,8579	1,0	6,2165	6,3965	-2,8	2,8825	2,8784	0,1	1,1543	2,0874
0,1432	-0,8600	1,0	6,2181	6,3965	-2,8	2,8824	2,8784	0,1	1,1544	2,0859
0,0550	-0,8747	1,0	6,2635	6,3965	-2,1	2,8801	2,8784	0,1	1,1521	2,0501
0,0192	-0,8807	1,0	6,2584	6,3965	-2,2	2,8788	2,8784	0,0	1,1521	2,0464
0,0166	-0,8811	1,0	6,2639	6,3965	-2,1	2,8796	2,8784	0,0	1,1521	2,0468
0,0064	-0,8828	1,0	6,2589	6,3965	-2,2	2,8794	2,8784	0,0	1,1521	2,0458
0,0000	-0,7675	1,0	6,2713	5,6393	11,2	2,8787	2,8309	1,7	1,1522	2,0445

C.5 Propriedades Energéticas e Estruturais - $n\text{CO}/\text{MT}_{13}$ (pGMC)

Tabela C.5 - Propriedades: Energia de adsorção, E_{ad} ; energia de interação, E_{int} ; momento magnético total, m_T ; número de coordenação efetivo do NC, $\text{ECN}_{av}^{\text{MT}}$, e do NC desprotegido, ECN_{av} ; desvio, $\Delta\text{ECN}_{av}^{\text{MT}}$; comprimento médio de ligação do NC, d_{av}^{MT} , e do NC desprotegido, $\Delta d_{av}^{\text{MT}}$; comprimento de ligação, d_{C-O} e distância entre C-MT, d_{C-MT} para as pGMCs de $n\text{CO}/\text{MT}_{13}$.

MT_{13}		E_{ad} (eV)	E_{int} (eV)	m_T (μ_B)	$\text{ECN}_{av}^{\text{MT}}$	ECN_{av}	$\Delta\text{ECN}_{av}^{\text{MT}}$ (%)	d_{av}^{MT} (Å)	d_{av} (Å)	$\Delta d_{av}^{\text{MT}}$ (%)	d_{C-O} (Å)	d_{C-MT} (Å)
Ru_{13}	1CO	-1,9976	-2,1776	2,0	3,8372	3,8341	0,1	2,4001	2,4036	-0,1	1,1748	1,8796
	2CO	-1,9554	-2,1981	2,0	3,7617	3,8341	-1,9	2,3801	2,4004	-0,1	1,1721	1,8926
	3CO	-1,9596	-2,0906	2,0	3,8599	3,8341	0,7	2,3818	2,4106	0,3	1,1709	1,8945
	4CO	-2,0551	-2,3182	0,0	3,7246	3,8341	-2,9	2,3550	2,4136	0,4	1,1785	1,9090
	5CO	-1,9946	-2,3102	0,0	3,7900	3,8341	-1,2	2,3623	2,4371	1,4	1,1814	1,9342
	6CO	-1,9512	-2,2676	0,0	3,7708	3,8341	-1,7	2,3435	2,4331	1,2	1,1849	1,9464
Rh_{13}	1CO	-2,3452	-2,7968	7,0	3,5554	3,6578	-2,8	2,4307	2,4262	0,2	1,1936	1,9680
	2CO	-1,9343	-2,2667	5,0	3,5498	3,6578	-3,0	2,4391	2,4262	0,5	1,1900	1,9922
	3CO	-1,8490	-2,5338	5,0	3,5796	3,6578	-2,1	2,4623	2,4262	1,5	1,1921	1,9675
	4CO	-1,8984	-2,4431	5,0	3,6065	3,6578	-1,4	2,4725	2,4262	1,9	1,1860	1,9346
	5CO	-1,9237	-2,3942	3,0	3,6253	3,6578	-0,9	2,4747	2,4262	2,0	1,1803	1,9300
	6CO	-1,9917	-2,4150	3,0	3,6100	3,6578	-1,3	2,4800	2,4262	2,2	1,1778	1,9151
Pd_{13}	1CO	-2,3739	-2,7288	6,0	5,6658	5,6367	0,5	2,6919	2,6709	0,8	1,2028	2,0293
	2CO	-2,3155	-2,6824	4,0	5,6129	5,6367	-0,4	2,7104	2,6709	1,5	1,2032	2,0248
	3CO	-2,3540	-2,6912	2,0	5,6755	5,6367	0,7	2,7335	2,6709	2,3	1,1981	1,9954
	4CO	-2,4239	-2,7089	0,0	5,7138	5,6367	1,4	2,7440	2,6709	2,7	1,1952	1,9828
	5CO	-2,3908	-2,6426	0,0	5,7171	5,6367	1,4	2,7557	2,6709	3,2	1,1910	1,9926
	6CO	-2,3388	-2,5633	0,0	5,6900	5,6367	0,9	2,7600	2,6709	3,3	1,1856	1,9700
Ag_{13}	1CO	-0,6049	-0,6504	1,0	5,5356	5,5625	-0,5	2,8289	2,8064	0,8	1,1519	2,0761
	2CO	-0,5627	-0,6033	1,0	5,6284	5,5625	1,2	2,8356	2,8064	1,0	1,1531	2,0937
	3CO	-0,5865	-0,6246	1,0	5,6995	5,5625	2,5	2,8415	2,8064	1,3	1,1529	2,0840
	4CO	-0,5942	-0,6411	1,0	5,6795	5,5625	2,1	2,8447	2,8064	1,4	1,1528	2,0826
	5CO	-0,5770	-0,6152	1,0	5,7137	5,5625	2,7	2,8496	2,8064	1,5	1,1530	2,0854
	6CO	-0,5506	-0,5917	1,0	5,6900	5,5625	2,3	2,8500	2,8064	1,6	1,1529	2,0799

C.6 Energia Relativa Total para $n\text{CO}/\text{Ru}_{13}$

Para verificar se ocorre a mudança estrutural para Ru_{13} protegido por ligantes, calculamos a energia relativa total, ΔE_{tot} para $n\text{CO}$ ($n = 1$ a 12) e os NCs de Ru_{13} em fase gasosa. Nesta análise consideramos a configuração mais estável (LOW), pGMC e o ICO, assim temos,

$$\Delta E_{\text{tot}}^1 = E_{\text{tot}}^{\text{LOW}} - E_{\text{tot}}^{\text{ICO}}, \quad (\text{C.1})$$

$$\Delta E_{\text{tot}}^2 = E_{\text{tot}}^{\text{LOW}} - E_{\text{tot}}^{\text{pGMC}} \quad (\text{C.2})$$

e

$$\Delta E_{\text{tot}}^3 = E_{\text{tot}}^{\text{ICO}} - E_{\text{tot}}^{\text{pGMC}}. \quad (\text{C.3})$$

A partir da Tabela C.6, verificamos que não ocorre a mudança de estabilidade para

Tabela C.6 - Energia relativa total, ΔE_{tot}^1 , ΔE_{tot}^2 e ΔE_{tot}^3 , como uma função do número de ligantes de $n\text{CO}$ ($n = 1$ a 12) para Ru_{13} , onde consideramos a configuração mais estável (LOW), pGMC e o ICO.

Sistema	ΔE_{tot}^1 (eV)	ΔE_{tot}^2 (eV)	ΔE_{tot}^3 (eV)
Ru_{13}	2,105533	3,646773	-1,5412
1CO	1,583584	2,126946	-0,5433
2CO	1,173183	1,441752	-0,2685
3CO	1,713502	1,574582	0,1389
4CO	1,362974	1,445003	-0,0820
5CO	1,418881	1,052664	0,3662
6CO	1,244874	0,522167	0,7227
7CO	1,272347	0,704812	0,5675
8CO	0,757940	0,454295	0,3036
9CO	0,993082	0,877302	0,1157
10CO	0,680480	0,006218	0,6742
11CO	0,156451	-0,387025	0,5434
12CO	0,167191	0,155248	0,0119

$n\text{CO}/\text{Ru}_{13}$. Com 11CO, a configuração ICO é mais estável que a LOW, no entanto, quando é adicionado mais um ligante a estabilidade se inverte novamente. Se considerarmos a ΔE_{tot} do ICO com a pGMC, observamos que com 1, 2 e 4 moléculas de CO, a pGMC é mais estável, onde 1 ou 2 moléculas não são suficientes para mudar a estrutura obtida em fase gasosa. No caso de 4CO, temos uma pequena mudança energética, no entanto, o aumento no número de ligantes muda a estabilidade novamente e a configuração LOW continua sendo a mais estável.

D APÊNDICE IV

D.1 Bulk de Pd e Au

Ao estudar os sistemas em sua fase cristalina, é possível obtermos uma noção do comportamento desses sistemas, ou seja, em qual modelo estrutural cristaliza e quais propriedades podem ser obtidas. Apesar de existirem inúmeros trabalhos na literatura que consolidam os resultados obtidos para *bulks* de Pd e Au, nesta seção vamos abordar esses cálculos com seus respectivos resultados e análises. Nosso objetivo é obter as principais propriedades para os *bulks* e compará-los com a literatura, com a finalidade de verificar se a metodologia utilizada é adequada para esses sistemas, além de comparar as principais tendências na fase *bulk* e na constituição de NCs.

Nos cálculos de *bulk*, utilizamos ondas planas com energias de corte iguais aos valores de ENMAX, assim como recomendado pelo VASP nos respectivos projetores PAW, com os valores 250,92 eV e 248,34 eV para Pd e Au, respectivamente. Para obter o volume de equilíbrio para os *bulks*, realizamos a minimização do tensor de *stress* e, também, a minimização das forças atômicas, para isso, empregamos uma energia de corte igual a duas vezes o valor de ENMAX, devido a lenta convergência do tensor de *stress* como função do número de ondas planas. Além disso, nos cálculos de *bulk* com tensor de *stress*, obtivemos o equilíbrio geométrico com as forças atômicas sobre cada átomo menores que 0,010 eV/Å e a convergência em energia: 10^{-7} eV. Para descrever a ZB usamos uma densidade de pontos \vec{k} de 50 \AA^{-3} , o que resulta em um \vec{k} -*mesh* de, no mínimo, 21x21x21 para as estruturas cúbica simples (sc), cúbica de corpo centrado (bcc) e cúbica de face centrada (fcc) e 21x21x10 para a estrutura hexagonal compacta (hcp). Aplicamos esses critérios para encontrar a estrutura mais estável dos cristais de Pd e Au, onde calculamos as estruturas sc, bcc, fcc e hcp, como demonstrado na Figura D.1.

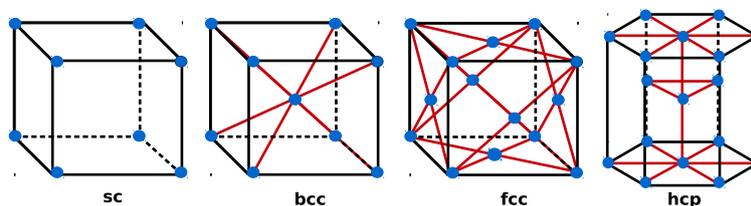


Figura D.1 - Estruturas cristalinas: cúbica simples (sc), cúbica de corpo centrado (bcc), cúbica de face centrada (fcc) e hexagonal compacta (hcp). Adaptada de [183].

Tabela D.1 - Propriedades de *bulk*: parâmetros de rede (a_0 e c_0), comprimento médio de ligação (d_{av}), raio atômico R , número de coordenação efetivo (ECN), momento magnético total (m_T) e energia de coesão por átomo (E_{coe}).

		a_0 (Å)	c_0 (Å)	d_{av} (Å)	R (Å)	ECN	m_T (μ_B)	E_{coe} (eV)
Pd	sc	5,22	-	2,61	1,30	6,0	0,00	-3,26
	bcc	3,13	-	2,79	1,40	11,6	0,01	-3,72
	fcc	3,94 (1,3%)	-	2,78 (1,1%)	1,39 (0,7%)	12,0 (0,0%)	0,43	-3,76 (4,5%)
	hcp	2,39	4,65	2,79	1,39	11,9	0,80	-3,73
Au	sc	5,49	-	2,75	1,37	6,0	0,00	-2,85
	bcc	3,30	-	2,94	1,47	11,6	0,00	-3,03
	fcc	4,15 (1,7%)	-	2,94 (2,1%)	1,47 (2,1%)	12,0 (0,0%)	0,00 (0,0%)	-3,05 (19,9%)
	hcp	2,53	4,87	2,94	1,47	12,0	0,00	-3,04

D.1.1 Estrutura Cristalina e Parâmetros Estruturais

Definidos os parâmetros de convergência, as propriedades cristalinas de Pd e Au foram estudadas considerando os quatro principais modelos estruturais, ou seja, sc, bcc, fcc e hcp. O propósito desse teste, é comparar os resultados com a literatura e comprovar a adequada aplicação da teoria. Dessa forma, comprovamos que as estruturas mais estáveis para o *bulk* de Pd e Au estão de acordo com a literatura [183], ou seja, obtivemos as estruturas fcc para ambos os casos. Na Tabela D.1, podemos ver as propriedades calculadas para os sistemas cristalinos de Pd e Au, onde os valores entre parênteses são as porcentagens de erro em relação aos valores experimentais [183]. Os parâmetros de rede apresentam valores maiores comparados com o resultado experimental, 3,94 Å (Pd) e 4,15 Å (Au), enquanto experimentalmente temos 3,89 Å (Pd) e 4,08 Å (Au). Esses valores representam um desvio de 1,28% para Pd e 1,72% para Au, no entanto, apresentam excelente concordância com cálculos teóricos, obtidos via DFT [184].

O tamanho dos átomos é outra informação importante que pode ser estabelecida para cada sistema, conseqüentemente, calculamos o raio atômico (R) diretamente de nossos cálculos DFT-PBE, empregando o modelo de esferas rígidas, onde pode-se representar os átomos como esferas que possuem diâmetro fixo [164], e considerando a distância entre os vizinhos mais próximos [122, 123]. Essa abordagem funciona perfeitamente para sistemas cúbicos, porém, pode apresentar diferenças para a estrutura hexagonal com uma grande proporção $c_0/a_0 = 1,95$ e $1,92$ para Pd e Au, respectivamente. A solução deste problema, vem através do conceito do número de coordenação efetivo [123], onde são obtidos valores de comprimentos médios de ligação entre os átomos, d_{av} , e uma média do número de coordenação efetivo (ECN).

Considerando o modelo de esferas rígidas e ECN, podemos estimar o raio atômico por $R = d_{av}/2$, onde na Tabela D.1 são mostrados os valores para cada tipo estrutural. Para as estruturas de menor energia encontramos raio atômico de 1,39 Å para Pd e 1,47 Å

para Au. Os valores de R obtidos para os *bulks* de Pd e Au, apresentam desvios de 0,7% (Pd) e 2,1% (Au) em relação aos dados experimentais [183]. Esta propriedade será muito importante, pois contribuirá na compreensão da formação das nanoligas [14, 17, 22].

No ECN, encontramos 12 para Pd e Au, o que era esperado pois esses *bulks* são fcc e, quanto ao d_{av} , obtivemos 2,78 Å e 2,94 Å para Pd e Au, respectivamente. Por outro lado, através da Tabela D.1, pode-se obter uma relação entre o R e ECN, verificando a coordenação efetiva para cada sítio atômico. Por exemplo, quando o raio atômico diminui a coordenação também diminui, isso acontece porque o mesmo número de elétrons são compartilhados em um menor número de ligações, tornando as ligações mais fortes e de menor comprimento. Portanto, verificamos que o raio atômico é menor para sistemas de menor coordenação, essa informação pode colaborar no entendimento da estrutura atômica dos NCs. Cabe destacar que o raio atômico é quase o mesmo para o ECN de 11,6 a 12,0, com isso, constatamos que para que ocorra mudanças consideráveis no raio atômico, são necessárias diferenças muito grandes de ECN.

Em relação a energia de coesão (E_{coe}), de maneira geral, segue o padrão determinado pela ocupação dos estados d , o modelo de ocupação de estados d ligantes e anti-ligantes. Neste modelo a ocupação dos estados d ligantes e antiligantes determina a magnitude da energia de ligação do sistema, ou seja a magnitude do comprimento de ligação [185]. Assim, a ocupação dos estados ligantes aumenta até a metade da ocupação dos estados d , isto é, o comprimento da ligação tende a diminuir, enquanto que, ao aumentar a ocupação dos estados antiligantes, conseqüentemente, há um aumento no comprimento de ligação. Com isso, a energia de coesão é obtida para os cristais, através da expressão:

$$E_{coe} = E_{tot}^{bulk} - E_{tot}^{átomo livre}, \quad (D.1)$$

onde E_{tot}^{bulk} é a energia total da fase cristalina por átomo e $E_{tot}^{átomo livre}$ é a energia total do átomo livre.

Observando os valores da Tabela D.1, o maior desvio na energia de coesão ocorre para Au, 19,9%, enquanto para Pd o desvio é de 4,5%. Esses desvios, são maiores que os desvios para os parâmetros de rede e podem ser justificados através do funcional utilizado. O PBE, em alguns casos, apresenta melhor descrição das propriedades estruturais, quando comparado com as propriedades energéticas.

D.1.2 Propriedades Eletrônicas

No cálculo de momento magnético total (m_T), encontramos m_T somente para Pd (0,43 μ_B), enquanto para Au o momento magnético é 0,00 μ_B , porém, na literatura o m_T para

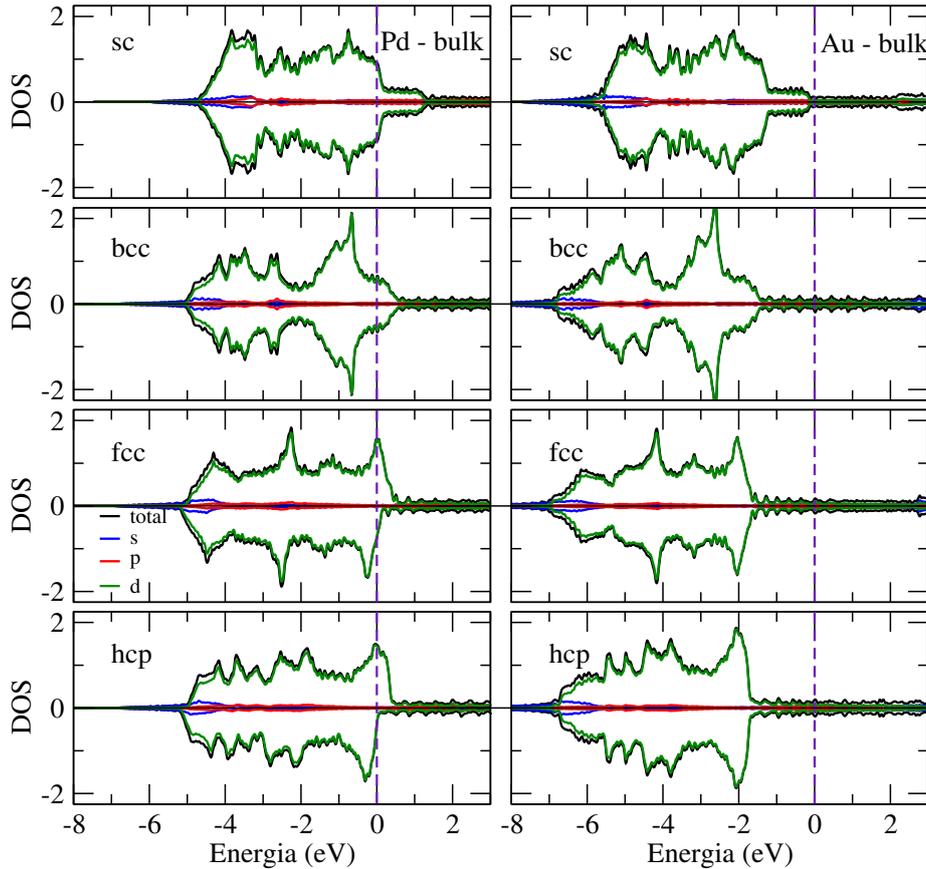


Figura D.2 - Densidade de estados (DOS) para o bulk de Pd e Au, com a DOS total e as contribuições s , p e d .

Pd e Au é nulo [183]. Dessa forma, o surgimento do momento magnético em Pd está relacionado a diversos fatores que, por sua vez, podem contribuir para este efeito, pois o momento magnético do Pd é dependente da separação interatômica e está próximo a transição entre materiais não magnéticos e magnéticos. As pequenas diferenças energéticas entre as configurações com momento magnético muito diferentes e a limitação dos funcionais de troca e correlação, também contribuem na indução de momento magnético não-nulo. Neste caso, dependendo da aproximação utilizada para o funcional, haverá variação no a_0 , induzindo a um momento magnético inesperado [186, 187].

Em termos eletrônicos, calculamos a densidade de estados (DOS), essa propriedade é calculada somente para os elétrons de valência, pois o caroço está confinado na região das esferas atômicas. Para cada estrutura sc, bcc, fcc e hcp projetamos a DOS e destacamos a DOS total, s , p e d , além da linha tracejada que representa a energia de Fermi. Essas informações podem ser encontradas na Figura D.2. Como é característico dos metais de transição, a DOS é majoritariamente composta pelos elétrons d , formando o que chamamos de banda- d .

Correlacionando a DOS com a estrutura cristalina, verificamos uma relação direta, pois apesar de serem *bulks* diferentes, apresentam semelhanças na projeção da DOS quando refere-se a mesma estrutura. Agora, analisando a DOS total, é possível observar a forte contribuição próximo a energia de Fermi para Pd, enquanto para Au, em todas as estruturas, essa contribuição acontece com menor intensidade. Além disso, Pd apresenta maior contribuição dos elétrons *d* próximos à energia de Fermi, enquanto para Au, a contribuição é menor. Isto está relacionado ao fato de Au possuir um caráter de metal nobre, com as camadas eletrônicas completas.

De maneira geral, as contribuições de *spins up* e *down*, apresentam uma certa simetria, com algumas exceções, comprovando que esses *bulks* possuem momentos magnéticos nulos. Porém, as estruturas fcc e hcp de Pd não apresentam simetria entre *spins up* e *down*, representando a existência de um momento magnético pequeno ou quase insignificante para essas estruturas.

D.2 Moléculas de CO, NO e H₂

Para o estudo da adsorção molecular sobre NCs e nanoligas de PdAu, selecionamos as moléculas monóxido de carbono (CO), monóxido de nitrogênio (NO) e hidrogênio molecular (H₂). O CO é um gás tóxico e, portanto, muito estudado em processo de adsorção molecular por sistemas metálicos. A maioria dos estudos foca em questões relacionadas ao processo catalítico de CO com os metais envolvidos [57, 72, 77, 188–192]. Na natureza, o CO vem das reservas carbonadas básicas (carvão ou gás natural) e possuem uma estrutura básica, além disso, atua como um agente redutor, pois retira oxigênio de compostos formando CO₂.

O NO, assim como o CO, é um gás tóxico que surge da combinação do azoto molecular e oxigênio em altas temperaturas e, faz parte do processo de combustão que ocorre em dispositivos de conversão como, os catalisadores de 3 vias. Nesses dispositivos as interações acontecem entre partículas macroscópicas ou microscópicas de MTs como Pd, Pt e Rh, depositadas sobre superfícies e substratos óxidos, interagindo com diferentes sistemas. Dessa forma, acontece a combustão dando origem as moléculas nocivas (CO, HC, e NO_x), que através dos conversores catalíticos são convertidas em moléculas não nocivas ao meio ambiente (N₂, CO₂ e H₂O). A molécula de NO, quando adsorvida em sistemas metálicos, por exemplo, possui aplicações em catálise [27], sensores de spintrônica [193], nanotubos de nitreto de boro [194, 195], entre outras.

Por outro lado, o hidrogênio molecular é uma molécula não poluente, pequena, leve e abundante (na forma de compostos). A molécula de H₂ é considerada não poluente porque

Tabela D.2 - Propriedades das moléculas: Energia de ligação por átomo (E_b); comprimento médio de ligação (d_0) e frequência vibracional (ν) para as moléculas CO, NO e H₂, onde entre parênteses encontram-se os valores experimentais.

	E_b (eV)	d_0 (Å)	ν (cm ⁻¹)
CO	-5,77 (-5,54)	1,14 (1,13)	2023 (2170)
NO	-3,62 (-3,25)	1,17 (1,15)	1916 (1904)
H ₂	-2,26 (-2,24)	0,75 (0,74)	4062 (4401)

a água é o único elemento da sua combustão, porém, para obter H₂ são necessários métodos de elevado custo como a eletrólise da água, por exemplo. Além disso, H₂ vem sendo muito empregada em células combustíveis [71, 196–200], onde essas células são alimentadas com o combustível H juntamente com a substância (oxigênio) que entra em contato com o combustível, permitindo a combustão. Isto acontece através de um processo eletroquímico, gerando eletricidade e movimentando veículos automotores, por exemplo.

Considerando tais características, realizamos o estudo para essas moléculas, onde determinamos a energia de ligação, comprimentos das ligações e frequência vibracional (ν), esses valores são destacados na Tabela D.2 e discutidos no Capítulo 5.

D.3 Nanoclusters Monometálicos - Pd₅₅ e Au₅₅

Para o estudo do NCs, consideramos os MTs Pd e Au com 55 átomos. A escolha por 55 átomos vem do fato deste número ser considerado um número mágico e, assim, apresentar alta estabilidade e a possibilidade de obtermos configurações do tipo *core-shell*. Além disso, sistemas com 55 átomos possuem aproximadamente de 1,4 nm a 1,5 nm, ou seja, é um tamanho que pode ser obtido experimentalmente, e é um tamanho razoável para cálculos de DFT. Assim, podemos comparar os resultados obtidos via DFT com dados obtidos experimentalmente e, por fim, nesse tamanho verifica-se o surgimento de novas propriedades ou propriedades que se alteram em relação aos sistemas cristalinos. Dessa forma, primeiramente construímos um conjunto estrutural a fim de determinar as respectivas estruturas de menor energia e, com isso, obter as principais propriedades para este conjunto de configurações.

Na Figura D.3, destacamos algumas propriedades como energia relativa total (ΔE_{tot}), m_T , d_{av} e ECN para todas as configurações geradas. Ressaltamos o intervalo energético dos conjuntos estruturais obtidos e calculados, a diversidade estrutural do nosso conjunto e o fato de termos considerado configurações variadas em termos de propriedades magnéticas para Pd e Au. No entanto, Au apresenta pouca diversidade em relação as propriedades magnéticas, porém, não significa que no conjunto não há configurações magnéticas, esse fato somente confirma que Au não possui momento magnético.

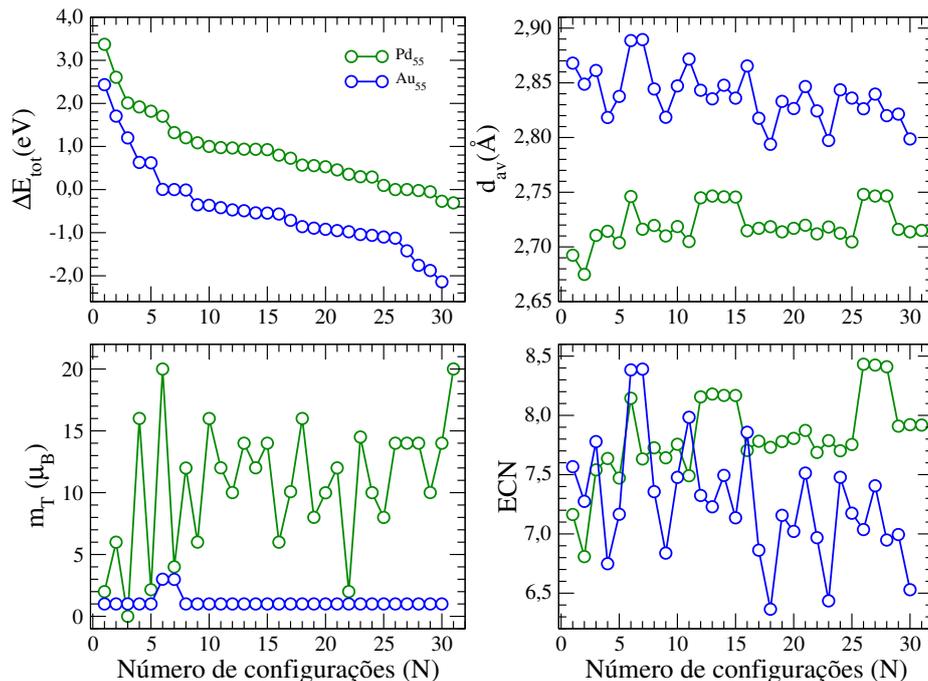


Figura D.3 - Energia relativa total (ΔE_{tot}), momento magnético total (m_T), comprimento médio de ligação (d_{av}) e número de coordenação efetivo (ECN) em relação ao número de configurações (N), geradas para os NCs Pd₅₅ e Au₅₅.

D.3.1 Propriedades Energéticas

Definidas as estruturas mais estáveis, realizamos a análise das propriedades energéticas e estruturais dos NCs que podem ser encontradas na Tabela D.3, destacadas em negrito. Além disso, acrescentamos o modelo ICO e algumas estruturas obtidas da literatura, para assim compararmos com os resultados obtidos.

Com isso, para Pd₅₅, Piotrowski *et. al* [16] (FCC¹) e Li *et. al* [158], obtiveram como configuração mais estável a estrutura FCC, corroborando com nosso resultado, sendo que, em ambos os casos foram utilizados cálculos DFT. No entanto, Rapps *et. al* [157] obteve como estrutura mais estável o modelo ICO. Essa estrutura foi obtida através da técnica *trapped-ion electron diffraction* (TIED), combinada com simulação computacional. Na Tabela D.3, podemos ver que nossa estrutura é 0,31 eV mais estável que a estrutura ICO reportada por Rapps.

Para Au₅₅, podemos citar diferentes tipos estruturais, obtidos por diferentes métodos. Em sua maioria, as estruturas obtidas como mais estáveis são DRCs reportadas por Piotrowski *et. al* [16], Guedes-Sobrinho *et. al* [56], Da Silva [13] e Garzón *et. al* [153]. Garzón *et. al* [153], obteve a estrutura DRC utilizando o potencial de n-corpos de Gupta. No entanto, Li *et. al* [158], obteve a estrutura denominada de ICO distorcido através de cálculos DFT.

Tabela D.3 - Propriedades dos NCs: energia relativa total (ΔE_{tot}); energia de ligação por átomo (E_b); comprimento médio de ligação (d_{av}) para átomos de caroço (d_{av}^c) e de superfície (d_{av}^s); número de coordenação efetivo (ECN) para átomos de caroço (ECN^c) e superfície (ECN^s); número de átomos de caroço (N^c) e de superfície (N^s); momento magnético total (m_T), para as estruturas FCC, DRC e ICO e em negrito destacamos as configurações mais estáveis obtidas através de nossos cálculos DFT-PBE.

		ΔE_{tot} (eV)	E_b (eV)	d_{av} (Å)	d_{av}^c (Å)	d_{av}^s (Å)	ECN	ECN ^c	ECN ^s	N^c/N^s	m_T (μ_B)
Pd ₅₅	ICO	0,00	-2,93	2,75	2,70	2,76	8,42	11,86	7,36	13/42	14
	FCC	-0,31	-2,94	2,71	2,75	2,71	7,92	11,89	7,03	10/45	20
	FCC ¹	0,04	-2,94	2,74	2,64	2,71	7,92	11,89	7,04	10/45	14
Au ₅₅	ICO	0,00	-2,52	2,89	2,85	2,90	8,39	11,81	7,33	13/42	3
	DRC	-2,14	-2,56	2,80	2,89	2,79	6,53	8,39	6,26	7/48	1

Do ponto de vista experimental, podemos citar Wang e Palmer [156], que obtiveram como estrutura mais estável um modelo quiral, ao contrário do que é obtido por meio de cálculos teóricos (DRC). Essa estrutura foi obtida da combinação da técnica experimental *aberration-corrected scanning transmission electron microscopy* (STEM), juntamente com simulação computacional. As estruturas reportadas por Li *et al.* e Wang e Palmer estão incluídas em nosso conjunto, com isso, verificamos que nossa estrutura DRC é 1,57 eV e 0,72 eV mais estável que as estruturas ICO distorcida e quiral (reportada por Wang e Palmer). Cabe ressaltar que na Tabela D.3, os diversos modelos estruturais foram obtidos e calculados com a nossa metodologia (DFT-PBE), para efeitos de comparação.

D.3.2 Propriedades Eletrônicas

Quanto as propriedades eletrônicas, calculamos o momento magnético total. Com isso, o momento magnético obtido para Pd₅₅ é 20 μ_B , quando dividimos esse valor pelo número de átomos, encontramos 0,36 $\mu_B/\text{átomo}$, que é próximo ao que temos para o *bulk* de Pd (0,43 μ_B). Sabemos da literatura [183] que o *bulk* de Pd não possui momento magnético, no entanto, usando a nossa metodologia, DFT-PBE, encontramos um momento magnético diferente de zero, ou seja, 0,43 μ_B . Acredita-se que o momento magnético para Pd₅₅ pode ocorrer devido ao funcional de troca e correlação PBE, pois Pd é um metal sensível a mudanças em seu parâmetro de rede. Esse fato pode ser confirmado nos trabalhos de Fritsche *et. al* [186] e Moruzzi e Marcus [187], onde os mesmos comprovaram que dependendo da aproximação teórica utilizada, a mesma pode originar diferentes valores de parâmetros de rede. Dessa forma, induzindo o surgimento de momento magnético, ou seja, quanto menor (maior) o parâmetro de rede, maior (menor) o momento magnético. Para Au₅₅, o momento magnético total é 1 μ_B , ou seja, quase inexistente, o que era esperado, pois o *bulk* de Au, também não apresenta momento magnético. Nossos resultados estão consistentes com a literatura, pois Piotrowski *et. al*, obteve os mesmos valores de momento

¹Piotrowski *et. al.* J. Phys. Chem. C, **120**, 28844 (2016).

magnético total para Pd_{55} e Au_{55} [16]. Podemos ver que Pd_{55} apresenta um comportamento diferente (momento magnético) em relação a Au_{55} que pode estar relacionado ao funcional que adotamos (PBE).

Em relação as demais propriedades como DOS e análise de cargas (Bader), por exemplo, calculadas para Pd_{55} e Au_{55} , serão abordadas dentro do contexto de sistemas bimetálicos, como forma de comparação.

D.4 Nanoligas de $\text{Pd}_n\text{Au}_{55-n}$

D.4.1 Estruturas mais estáveis e isômeros para $\text{Pd}_n\text{Au}_{55-n}$

Au_{55} : Obtivemos que a estrutura mais estável para Au_{55} é a estrutura DRC [13,16,61,153], com as estruturas ICO e FCC mais estáveis para este sistema sendo 1,72 eV (ICO) e 1,08 eV (FCC) menos estáveis que a DRC. No entanto, quando adicionamos 6 átomos de Pd ($n = 6$), a configuração de menor energia passa a ser a configuração ICO com os átomos de Pd no caroço da estrutura. A segunda configuração mais estável para essa composição é 0,04 eV menos estável, essa estrutura é uma FCC com os átomos de Pd no caroço. A configuração mais estável para a DRC é 1,12 eV menos estável, além disso, é a 5^o configuração mais estável com os átomos de Pd no caroço.

$\text{Pd}_{13}\text{Au}_{42}$: Para $n = 13$, permanece o padrão ICO, com os átomos de Pd no caroço. A segunda mais estável é FCC sendo 0,79 eV menos estável, com 10 átomos de Pd no caroço e 3 na superfície formando sub-clusters. A estrutura DRC mais estável é 3,24 eV menos estável que a configuração ICO, no entanto, os átomos de Pd encontram-se no caroço (4 átomos) e na superfície (9 átomos), onde na superfície esses átomos estão distribuídos homogeneamente.

$\text{Pd}_{20}\text{Au}_{35}$: Com $n = 20$, a configuração mais estável segue o modelo ICO, com o caroço composto por Pd e os demais átomos na superfície distribuídos de forma homogênea. A terceira estrutura mais estável é uma FCC, sendo 1,68 eV menos estável, essa configuração possui as mesmas características citadas para o ICO, no entanto, é uma FCC. A DRC mais estável é 3,16 eV menos estável que o ICO e, como nas configurações anteriores, os átomos de Pd encontram-se no caroço e na superfície.

$\text{Pd}_{28}\text{Au}_{27}$: Para $n = 28$, a estrutura mais estável é uma FCC com o caroço composto por Pd (10 átomos) e os demais átomos na superfície formando sub-clusters. A segunda estrutura mais estável é um ICO, sendo 0,66 eV menos estável, essa configuração possui 13 átomos de Pd no caroço e na superfície temos a formação de um cluster composto por 15 átomos de Pd. Em relação a DRC, a mesma é 2,28 eV menos estável e possui as

Tabela D.4 - Diferenças energéticas (eV) para cada composição $\text{Pd}_n\text{Au}_{55-n}$, entre as estruturas mais estáveis, destacadas em negrito, e os principais modelos estruturais.

Diferenças energéticas em eV:								
Au_{55}	$\text{Pd}_6\text{Au}_{49}$	$\text{Pd}_{13}\text{Au}_{42}$	$\text{Pd}_{20}\text{Au}_{35}$	$\text{Pd}_{28}\text{Au}_{27}$	$\text{Pd}_{35}\text{Au}_{20}$	$\text{Pd}_{42}\text{Au}_{13}$	$\text{Pd}_{49}\text{Au}_6$	Pd_{55}
DRC	DRC	DRC	DRC	DRC	DRC	DRC	DRC	DRC
0,00	1,12	3,24	3,16	2,28	2,78	3,51	2,17	0,60
ICO	ICO	ICO	ICO	ICO	ICO	ICO	ICO	ICO
1,72	0,00	0,00	0,00	0,66	0,00	0,00	0,12	0,28
FCC	FCC	FCC	FCC	FCC	FCC	FCC	FCC	FCC
1,08	0,04	0,79	1,68	0,00	0,54	0,76	0,00	0,00

mesmas características que a estrutura FCC.

$\text{Pd}_{35}\text{Au}_{20}$: Para $n = 35$, novamente obtemos o modelo ICO como configuração mais estável, com o caroço composto por Pd e 20 átomos de Au na superfície formando sub-clusters. A FCC mais estável é 0,54 eV menos estável e os átomos de Pd encontram-se no caroço e Au na superfície, também formando sub-clusters. A DRC mais estável é 2,78 eV menos estável, com as mesmas características das anteriores para esta composição.

$\text{Pd}_{42}\text{Au}_{13}$: Com $n = 42$, o modelo ICO é a estrutura mais estável, com o caroço composto por Pd e 13 átomos de Au na superfície (sendo 12 deles, pontos de pressão). A segunda mais estável é uma FCC, sendo 0,76 eV menos estável, essa configuração possui o caroço de Pd e Au na superfície distribuídos homogêaneamente. Quanto a DRC, a mesma é 3,51 eV menos estável e, assim como na anterior, os átomos de Pd encontram-se no caroço e os átomos de Au na superfície (homogêneos).

$\text{Pd}_{49}\text{Au}_6$: Para $n = 49$, a estrutura mais estável é uma FCC com os átomos de Au distribuídos de maneira homogênea na superfície. O modelo ICO mais estável é 0,12 eV menos estável, com as mesmas características que a FCC. A DRC mais estável é 2,17 eV menos estável e, neste caso, os átomos de Au encontram-se segregados na superfície.

Pd_{55} : Para Pd_{55} , onde sua estrutura mais estável é FCC [16, 158], enquanto o ICO e a DRC mais estáveis são 0,28 eV (ICO) e 0,60 eV (DRC) menos estáveis que a FCC.

Na Tabela D.4, podemos observar as diferenças energéticas obtidas para as nanoligas de PdAu com seus respectivos valores.

D.4.2 Propriedades Eletrônicas

Em busca do entendimento sobre a estrutura eletrônica, calculamos a Densidade Local de Estados (LDOS) para os sistemas mais estáveis, em relação a composição de Pd (n). Na Figura D.4, temos a LDOS total e para os átomos de caroço (*core*) e superfície (*shell*),

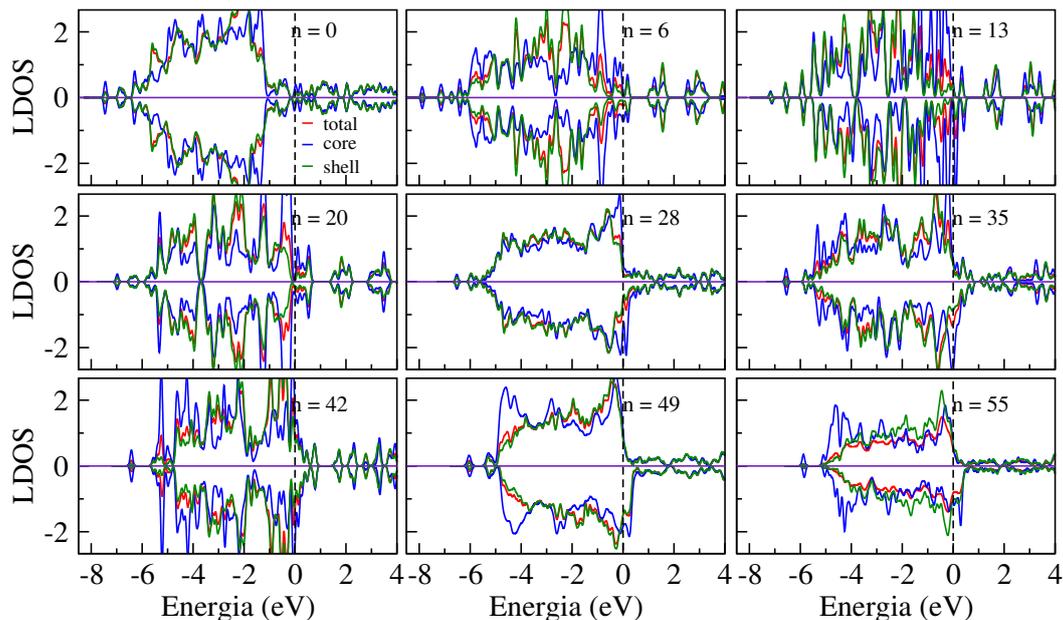


Figura D.4 - Densidade local de estados (LDOS) total e para os átomos de caroço (*core*) e superfície (*shell*), em relação a composição de Pd (n) para as nanoligas $\text{Pd}_n\text{Au}_{55-n}$.

onde a LDOS são valores médios por átomo e a linha vertical pontilhada representa a energia de Fermi.

A maior contribuição para a DOS na região da energia de Fermi é proveniente dos átomos de superfície e, em alguns casos, das contribuições dos átomos de caroço e superfície. Além disso, a DOS da região de superfície, define a maioria das características da DOS total, devido ao maior número de átomos. Para Au_{55} , podemos ver uma contribuição menor próxima a energia de Fermi, quando comparamos com Pd_{55} , esses dois sistemas apresentam uma DOS compacta e com poucos picos. Para $n = 28$ e 49 , podemos afirmar que essas configurações são uma média dos respectivos NCs unários. No entanto, para $n = 6, 13, 20, 35$ e 42 , temos a DOS característica do modelo ICO (*core-shell*), nessas composições podemos ver picos intensos e elevados, isso acontece porque há degenerescência dos estados eletrônicos devido à simetria da estrutura, originando muitos picos na DOS. Além disso, é importante ressaltar que o aumento da composição de Pd leva a um aumento da DOS na região de valência. Ao realizarmos uma análise geral da DOS para as nanoligas observamos que a mesma não pode ser aproximada por uma média das densidades de estado dos NCs unários. A principal razão é devido às mudanças de padrões estruturais que ocorrem com o aumento da composição de Pd e, principalmente, por se tratarem de sistemas em nanoescala, onde os átomos de superfície são predominantes e aparecem em diferentes quantidades para diferentes composições.

D.5 Adsorção de CO, NO e H₂ sobre PdAu

D.5.1 Sistemas Adsorvidos Mais Estáveis

Para Au₅₅(CO), observamos que o sistema prefere fazer ligação *top*, ou seja, ligar com um átomo. Neste caso, a maioria das configurações testadas apresentam esse comportamento, com exceção de 3 configurações, onde uma faz ligação *bridge* e duas *hollow*. Além disso, a molécula está mais distante do NC em relação as outras configurações e são as menos estáveis (0,80 eV, 0,81 eV e 0,81 eV) desse conjunto. No caso de Pd₂₀Au₃₅(CO), a configuração mais estável também está na posição *top* e liga com o átomo de Pd, localizado no ponto de pressão. Na segunda configuração mais estável, a molécula está adsorvida na posição *bridge*, interagindo com átomos de Pd e Au, sendo 0,40 eV menos estável que a *top* e com Pd localizado no ponto de pressão. A terceira configuração mais estável está na posição *hollow* (0,54 eV menos estável que a *top*) e a molécula está interagindo com 2 átomos de Au e um de Pd, localizado no ponto de pressão. Para Pd₅₅(CO), a configuração mais estável está interagindo com a molécula na posição *bridge*, além disso, dentre as configurações testadas, esta é a única em que a molécula permaneceu na posição *bridge*. A segunda mais estável está interagindo na posição *hollow*, sendo 0,04 eV menos estável e, a *top* mais estável deste sistema é 0,63 eV menos estável que a *bridge*.

A molécula adsorvida na configuração mais estável para Au₅₅(NO) está na posição *top*, onde este comportamento é observado para todas as configurações deste sistema. Porém, em nosso conjunto inicial tínhamos configurações com moléculas adsorvidas nas posições *top*, *bridge* e *hollow*, no entanto, após a otimização, todas passaram a ser *top*. Pd₂₀Au₃₅(NO) é similar a Pd₂₀Au₃₅(CO), onde na configuração mais estável a molécula está localizada na posição *top* e ligando com Pd, que por sua vez, está localizado no ponto de pressão. As configurações mais estáveis para as posições *hollow* e *bridge* são 0,76 eV e 1,13 eV menos estáveis que a configuração *top*. Na configuração mais estável para Pd₅₅(NO), a molécula está na posição *hollow*, onde a segunda configuração mais estável está na posição *bridge*, sendo 0,01 eV menos estável que a *hollow*. No entanto, a *top* mais estável é 0,55 eV menos estável que a configuração *hollow*.

Na configuração mais estável para Au₅₅(H₂), a molécula está sendo adsorvida na posição *top*. As configurações *bridge* e *hollow* mais estáveis são 0,03 eV e 0,04 eV menos estáveis que a *top*. No caso de Pd₂₀Au₃₅(H₂), a configuração adsorvida mais estável está na posição *top*, ligando com Pd, que está no ponto de pressão. No entanto, cada átomo de H liga com Pd formando duas ligações com Pd. As configurações *bridge* e *hollow* mais estáveis são 0,52 eV e 0,53 eV menos estáveis que a configuração *top*. Em ambos os sistemas (Au₅₅(H₂) e Pd₂₀Au₃₅(H₂)), as moléculas que interagem com Au apresentam uma distância consi-

Tabela D.5 - 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:									
Posição	Au ₅₅	Pd ₂₀ Au ₃₅	Pd ₅₅	Au ₅₅	Pd ₂₀ Au ₃₅	Pd ₅₅	Au ₅₅	Pd ₂₀ Au ₃₅	Pd ₅₅
	CO	CO	CO	NO	NO	NO	H ₂	H ₂	H ₂
<i>top</i>	0,00	0,00	0,63	0,00	0,00	0,55	0,00	0,00	0,00
<i>bri</i>	0,80	0,40	0,00	-	1,13	0,01	0,03	0,52	0,41
<i>hol</i>	0,81	0,54	0,04	-	0,76	0,00	0,04	0,53	0,40

derável para os NCs ($\sim 3,0 \text{ \AA}$ a $4,0 \text{ \AA}$), fato que não acontece nos sistemas anteriores. Em Pd₅₅(H₂) a configuração mais estável adsorve a molécula na posição *top* e os átomos de H ligam com Pd, formando duas ligações. A configuração *hollow* mais estável é 0,40 eV menos estável que a *top*, no entanto, a configuração *bridge* mais estável é 0,41 eV menos estável que a mesma. Neste sistema, os átomos de H também apresentam uma distância considerável ao NC ($\sim 3,0 \text{ \AA}$ a $4,0 \text{ \AA}$), onde somente os sistemas que fazem ligação na posição *top* apresentam distâncias menores.

Na Tabela D.5 temos os valores das diferenças energéticas para os sistemas com as moléculas CO, NO e H₂ adsorvidas nas posições *top*, *bridge* e *hollow*.

D.5.2 Propriedades Estruturais

Considerando o d_{av} e o ECN total para os átomos de caroço (d_{av}^c e ECN^c) e superfície (d_{av}^s e ECN^s) dos NCs antes e após a adsorção, obtivemos os seguintes valores destacados na Tabela D.6.

Tabela D.6 - Comprimento médio de ligação (d_{av}) para os átomos do caroço (d_{av}^c) e superfície (d_{av}^s), e número de coordenação efetivo (ECN) para os átomos do caroço (ECN^c) e superfície (ECN^s), para os sistemas mais estáveis sem molécula e com molécula adsorvida, sem considerar a molécula.

	d_{av} (Å)	d_{av}^c (Å)	d_{av}^s (Å)	ECN	ECN ^c	ECN ^s
Au ₅₅	2,80	2,89	2,79	6,53	8,39	6,26
Pd ₂₀ Au ₃₅	2,82	2,77	2,84	8,41	11,83	7,35
Pd ₅₅	2,71	2,75	2,71	7,92	11,89	7,03
Au ₅₅ (CO)	2,80	2,88	2,78	6,51	7,92	6,31
Pd ₂₀ Au ₃₅ (CO)	2,82	2,77	2,84	8,44	12,31	7,24
Pd ₅₅ (CO)	2,71	2,75	2,70	7,90	11,68	7,06
Au ₅₅ (NO)	2,80	2,87	2,78	6,53	7,93	6,32
Pd ₂₀ Au ₃₅ (NO)	2,82	2,77	2,84	8,43	12,31	7,23
Pd ₅₅ (NO)	2,71	2,75	2,70	7,86	11,60	7,03
Au ₅₅ (H ₂)	2,80	2,87	2,79	6,55	7,87	6,35
Pd ₂₀ Au ₃₅ (H ₂)	2,82	2,77	2,83	8,42	12,30	7,22
Pd ₅₅ (H ₂)	2,71	2,75	2,70	7,90	11,72	7,06

Tabela D.7 - Distância de ligação da molécula para os NCs de Au₅₅, Pd₂₀Au₃₅ e Pd₅₅, quando interagindo com CO (d^{C-MT}), NO (d^{N-MT}) e H₂ (d^{H-MT}).

	d^{C-MT} (Å)	d^{N-MT} (Å)	d^{H-MT} (Å)
Au ₅₅	1,95	2,01	2,51
Pd ₂₀ Au ₃₅	1,89	1,84	1,77
Pd ₅₅	1,98	2,02	1,75

O d_{av} dos NCs em fase gasosa e após a adsorção são iguais, 2,80 Å, 2,82 Å e 2,71 Å para Au₅₅, Pd₂₀Au₃₅ e Pd₅₅, respectivamente. Dessa forma, observamos que a adição de CO, NO e H₂ aos NCs não produzem mudanças significativas no d_{av} . No entanto, para os sistemas após a adsorção os valores de d_{av}^c são menores para os NCs de Au₅₅ e iguais para os demais NCs, quando comparados com os sistemas em fase gasosa. Considerando os átomos de superfície, o d_{av}^s dos NCs adsorvidos também são menores ou iguais ao NCs sem molécula.

No ECN, para os sistemas adsorvido verificamos pequenas mudanças na coordenação em relação aos sistemas em fase gasosa. Contudo, temos três situações envolvendo o ECN para os átomos de caroço, ECN^c, (i) na primeira os valores de ECN^c nos NCs de Au₅₅ com as moléculas CO, NO e H₂ adsorvidas, são menores que para os NCs sem molécula, indo de 8,39 para 7,87. (ii) Porém, para Pd₂₀Au₃₅ os valores de ECN^c são maiores quando estes NCs possuem moléculas adsorvidas, 11,86 (fase gasosa) e 12,31 (com molécula). (iii) Por fim, para Pd₅₅ com molécula, o ECN^c sofre pequenas variações entre 11,89 a 11,60 em relação a Pd₅₅ em fase gasosa. Quanto a coordenação dos átomos de superfície, o ECN^s sofre pequenas mudanças quando comparamos os sistemas sem molécula e adsorvidos, como acontece com o ECN.

Dessa forma, a redução no d_{av} para os NCs adsorvidos pode estar relacionado a interação com a molécula, pois observamos que o d_{av} para os átomos de caroço, mantém-se constante na maioria dos casos, no entanto, a coordenação desses átomos pode aumentar, diminuir ou manter-se constante, dependendo do sistema. Assim, comprovamos que a coordenação que predomina nos sistemas com molécula, é a coordenação da superfície, pois, apresenta maior número de átomos em relação ao caroço.

Além disso, destacamos nas Tabelas D.7 e D.8 os valores obtidos para o comprimento de ligação da molécula interagindo com o NC (d^{mol-MT}) e o comprimento de ligação (d_0). Esses dados foram discutidos na sessão de resultados (Capítulo 5).

Tabela D.8 - Comprimento de ligação das moléculas CO, NO e H₂ em fase gasosa (d_0), após a interação com os sistemas: Au₅₅ ($d_0^{Au_{55}}$), Pd₂₀Au₃₅ (d_0^{PdAu}) e Pd₅₅ ($d_0^{Pd_{55}}$).

	d_0 (Å)	$d_0^{Au_{55}}$ (Å)	d_0^{PdAu} (Å)	$d_0^{Pd_{55}}$ (Å)
CO	1,14	1,15	1,16	1,18
NO	1,17	1,18	1,18	1,22
H ₂	0,75	0,76	0,84	0,85

D.5.3 Estrutura Eletrônica

Para entender o comportamento em termos de propriedades eletrônicas, calculamos a Densidade Local de Estados (LDOS), considerando os sistemas mais estáveis sem molécula e com molécula. Na Figura D.5, projetamos a LDOS total e para os átomos de caroço (*core*), superfície (*shell*) e molécula (*mol*), com a LDOS sendo os valores médios por átomo e a linha vertical pontilhada representa a energia de Fermi.

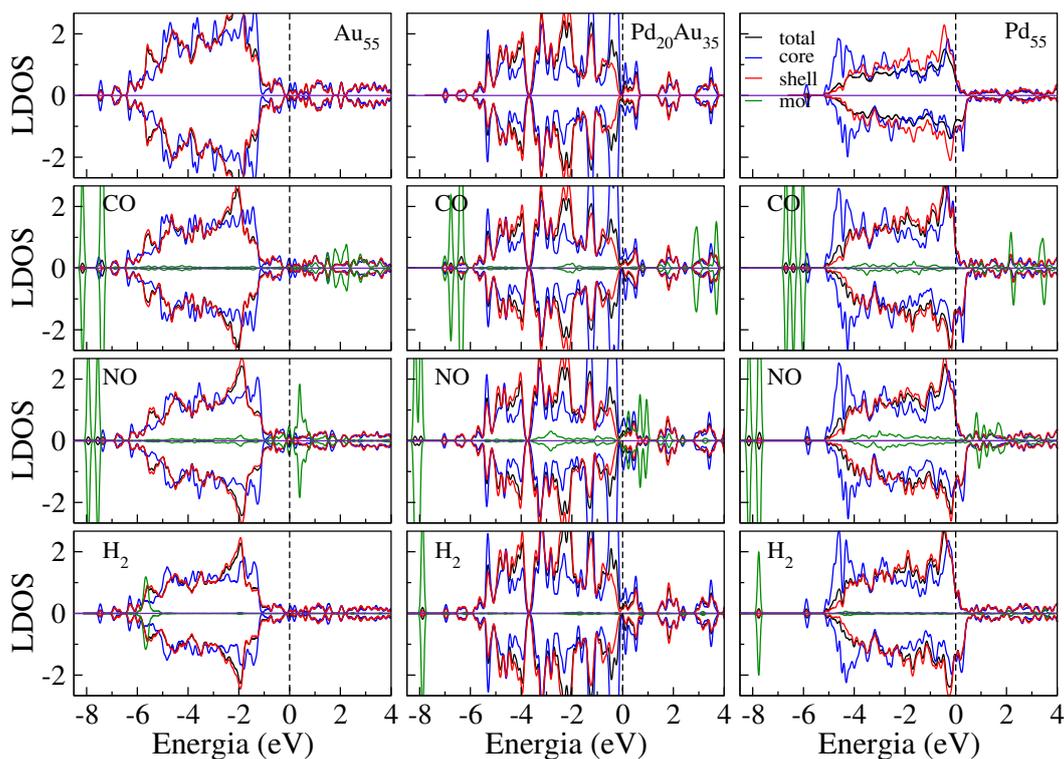


Figura D.5 - Densidade local de estados (LDOS) total e para os átomos de caroço (*core*), superfície (*shell*) e molécula (*mol*) para os sistemas sem molécula e com as moléculas de CO, NO e H₂ adsorvidas. A primeira linha de gráficos representa a DOS para os sistemas sem moléculas e as seguintes, identificadas por CO, NO e H₂ representam a DOS para os sistemas com moléculas.

Observamos que ambos os átomos de caroço e superfície possuem contribuições relevantes para a DOS na região próxima a energia de Fermi, o que não ocorre para as moléculas,

que ficam mais distantes. Com isso, a DOS da região de superfície, por possuir um maior número de átomos, determina muitas das características da DOS total. Dessa forma, para Au_{55} sem molécula e com moléculas ($\text{Au}_{55}(\text{CO})$, $\text{Au}_{55}(\text{NO})$ e $\text{Au}_{55}(\text{H}_2)$), verificamos uma contribuição menor próxima a energia de Fermi, onde esses sistemas apresentam uma DOS compacta e com poucos picos. Com exceção dos sistemas em que as moléculas CO e NO estão adsorvidas, onde na DOS das moléculas temos alguns picos elevados. Além disso, Au_{55} sem molécula apresenta uma DOS ampliada, enquanto nos sistemas com molécula, observamos que a DOS é reduzida, principalmente para $\text{Au}_{55}(\text{H}_2)$. Para $\text{Pd}_{20}\text{Au}_{35}$, tanto sem molécula quanto com moléculas ($\text{Pd}_{20}\text{Au}_{35}(\text{CO})$, $\text{Pd}_{20}\text{Au}_{35}(\text{NO})$ e $\text{Pd}_{20}\text{Au}_{35}(\text{H}_2)$), a DOS é característica do modelo ICO (*core-shell*), onde apresenta picos elevados e intensos. Esses picos surgem da degenerescência dos estados eletrônicos, ocasionados pela simetria da estrutura, além disso, nesses sistemas (com e sem molécula) verificamos uma maior contribuição próximo a energia de Fermi. A DOS para os sistemas com as moléculas CO, NO e H_2 não sofrem muitas alterações em relação ao sistema sem molécula, somente para $\text{Pd}_{20}\text{Au}_{35}(\text{H}_2)$ que observamos uma ampliação na DOS. Para Pd_{55} sem molécula e com moléculas ($\text{Pd}_{55}(\text{CO})$, $\text{Pd}_{55}(\text{NO})$ e $\text{Pd}_{55}(\text{H}_2)$), a DOS é compacta, com poucos picos (com exceção da DOS para as moléculas) e maior contribuição próximo a energia de Fermi. Neste caso, ao contrário do que ocorre para Au_{55} , a região de DOS aumenta com a adição das moléculas, principalmente para $\text{Pd}_{55}(\text{CO})$. Vimos anteriormente que o aumento da composição de Pd leva a um aumento da DOS na região de valência. Agora, nos sistemas com moléculas adsorvidas, verificamos que a adsorção pode alterar a região da DOS reduzindo (Au_{55}) ou ampliando ($\text{Pd}_{20}\text{Au}_{35}$ e Pd_{55}), onde a DOS para as moléculas apresentam picos elevados, com exceção de $\text{Au}_{55}(\text{H}_2)$, e distantes da energia de Fermi. Com isso, observamos que os átomos de superfície podem provocar diversas alterações na DOS e, assim, determinar suas características.

Além da DOS, calculamos o ε_d , a fim de obtermos uma noção do comportamento catalítico dos sistemas com molécula e, assim, compará-los com os sistemas sem molécula. Na Figura D.6, podemos ver o ε_d calculado para os sistemas sem molécula e com molécula, onde destacamos as contribuições total, caroço (*core*) e superfície (*shell*). Neste caso, o ε_d é representado como uma média das contribuições de *spin up* e *spin down*, uma vez que os valores são similares.

Com o ε_d para os sistemas sem molécula e com molécula, observamos que os sistemas com molécula apresentam o mesmo comportamento dos sistemas sem molécula, onde o ε_d total e de superfície seguem a mesma tendência. Para $\text{PdAu}(\text{CO})$, $\text{PdAu}(\text{NO})$ e $\text{PdAu}(\text{H}_2)$ os átomos de caroço estão mais próximos da energia de Fermi para Au_{55} e $\text{Pd}_{20}\text{Au}_{35}$, com exceção de Au_{55} com a molécula H_2 , onde o ε_d dos átomos de superfície é um pouco maior.

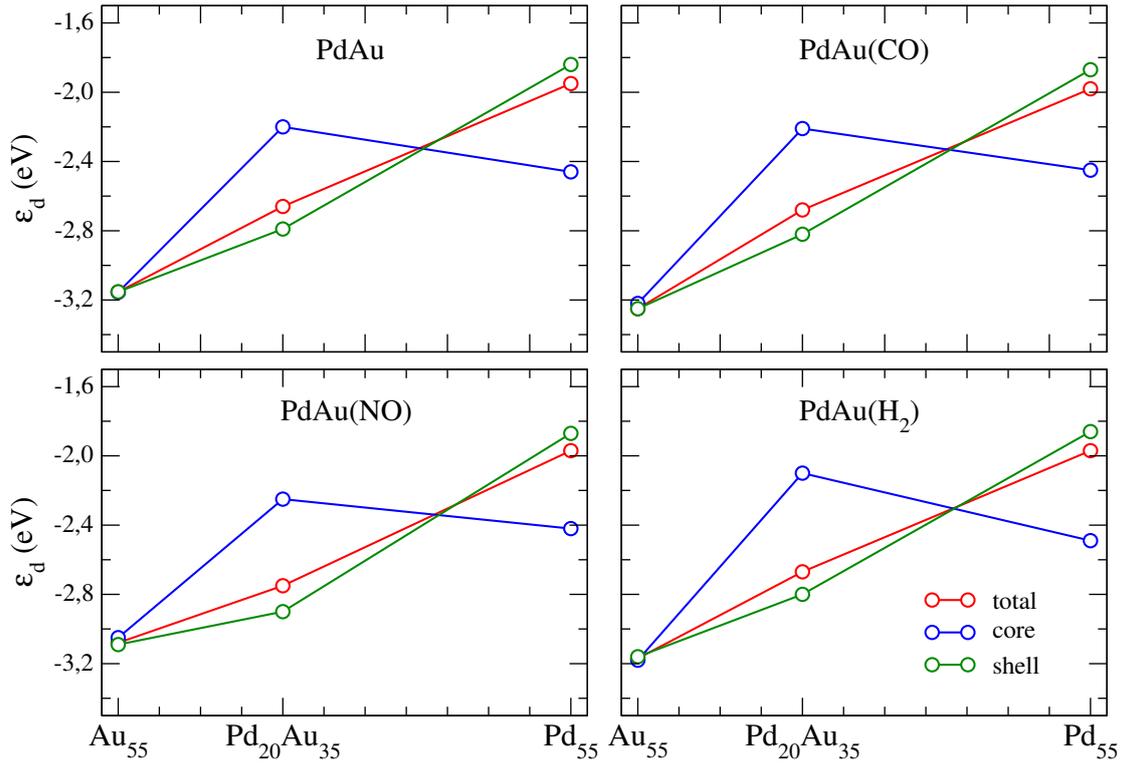


Figura D.6 - Centro de gravidade dos estados d ocupados (ϵ_d) total e para os átomos de caroço (*core*) e superfície (*shell*) para os sistemas sem molécula e com as moléculas CO, NO e H₂ adsorvidas.

Nos casos de Au_{55} e $\text{Pd}_{20}\text{Au}_{35}$ com as moléculas CO e NO, a diferença entre total, *core* e *shell* é mínima para Au_{55} , no entanto, para $\text{Pd}_{20}\text{Au}_{35}$ a diferença entre o ϵ_d total, *core* e *shell* é maior em todos os casos. Nesta composição os átomos de Pd estão localizados na região de caroço, aumentando o ϵ_d dessa região, -2,21 eV, -2,25 eV e -2,10 eV para PdAu(CO), PdAu(NO) e PdAu(H₂), respectivamente. A única composição em que o ϵ_d dos átomos de superfície são, consideravelmente, maiores que dos átomos de caroço é para Pd_{55} . Com isso, verificamos que os sistemas com molécula também possuem uma dependência com a composição de Pd, pois obtivemos comportamento similar aos sistemas sem molécula.

Em relação as propriedades magnéticas, calculamos o momento magnético total, m_T , destacado na Figura D.7, onde temos o momento magnético para os sistemas sem molécula e com molécula. Os valores de momento magnético para os sistemas sem molécula e com as moléculas CO e NO adsorvidas são $1,0 \mu_B$ (Au_{55}), $1,0 \mu_B$ ($\text{Pd}_{20}\text{Au}_{35}$) e $20,0 \mu_B$ (Pd_{55}), enquanto para os sistemas com a molécula NO temos $0,0 \mu_B$ (Au_{55}), $2,0 \mu_B$ ($\text{Pd}_{20}\text{Au}_{35}$) e $19,0 \mu_B$ (Pd_{55}). Assim, a interação com as moléculas CO, NO e H₂ não altera (significativamente) o momento magnético total desses sistemas.

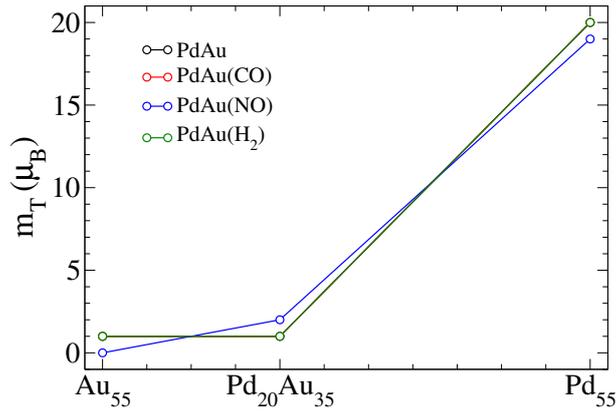


Figura D.7 - Momento magnético total (m_T) para os sistemas sem molécula e com as moléculas CO, NO e H₂ adsorvidas.

D.5.4 Carga Efetiva de Bader

Realizamos o cálculo de carga efetiva de Bader, Q_{eff}^B , empregando o conceito de carga de Bader, onde estudamos a transferência de carga e a contribuição da interação de Coulomb entre as regiões de caroço e superfície. Dessa forma, na Figura D.8, temos a soma das

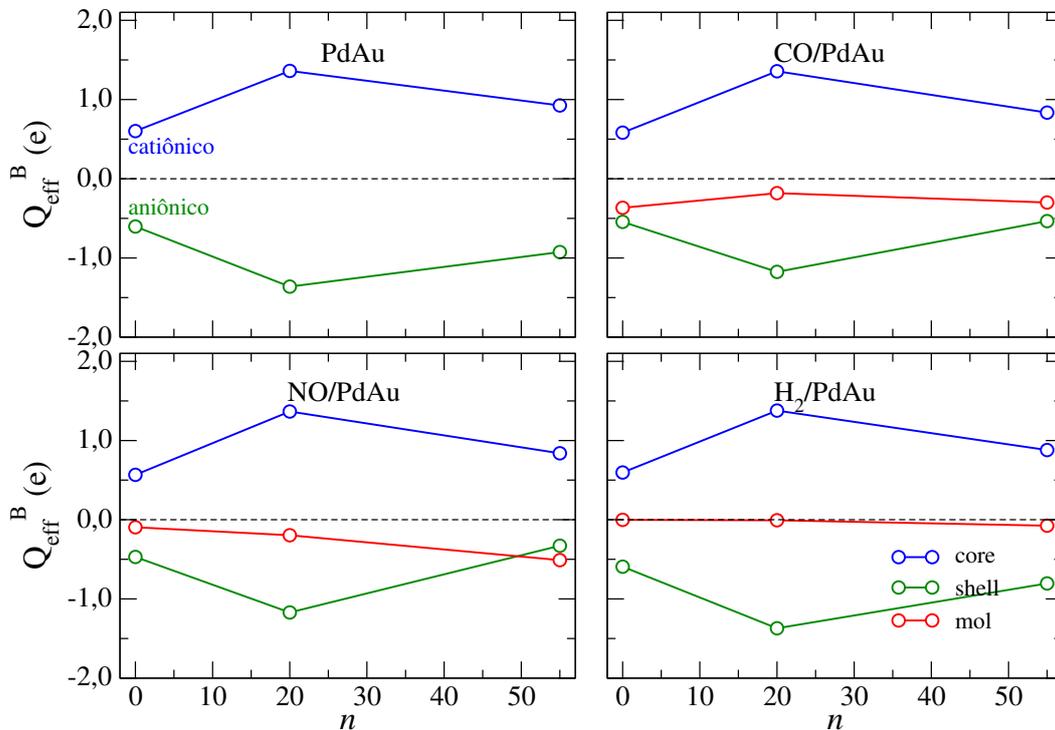


Figura D.8 - Soma das cargas efetivas de Bader para caroço (*core*), superfície (*shell*) e molécula (*mol*) para os sistemas sem molécula e com as moléculas CO, NO e H₂ adsorvidas.

cargas para os átomos de caroço (*core*) e superfície (*shell*) para os sistemas sem molécula e com as moléculas CO, NO e H₂ adsorvidas, além da carga da molécula.

A interação dos NCs com as moléculas não provoca alterações significativas na carga efetiva de Bader em relação aos sistemas sem molécula, onde uma molécula não é suficiente para modificar ou alterar significativamente a carga efetiva de Bader. Agora, ao analisar a carga das moléculas, verificamos que os NCs com as moléculas CO e NO transferem elétrons para a molécula, onde a mesma vem dos átomos de superfície, ou seja, a molécula ganha carga da superfície. Com isso, CO, NO e H₂ apresentam caráter aniônico. No caso dos NCs com a molécula H₂ adsorvida, há uma mínima transferência de carga entre os NCs e molécula, porém, prevalece o caráter aniônico da superfície, como ocorre com CO e NO. Além disso, para Pd₅₅(NO) a carga da molécula é maior (-0,51 e) que a carga da superfície (-0,33 e). Assim, em todos os sistemas, considerando *core*, *shell* e moléculas, verificamos uma interação de Coulomb entre regiões de caroço e superfície, com caroço catiônico e superfície aniônica em todos os sistemas e, dessa forma, com os átomos do caroço perdendo elétrons para os átomos de superfície que, por sua vez, perdem elétrons para as moléculas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] WHITESIDES, G. M. Nanoscience, Nanotechnology, and Chemistry. **Small**, v. 1, n. 2, p. 172, 2005. 25
- [2] BALETTO, F.; FERRANDO, R. Structural Properties of Nanoclusters: Energetic, Thermodynamic, and Kinetic Effects. **Rev. Mod. Phys.**, v. 77, p. 371, 2005. 25, 26, 88
- [3] FERNANDO, A.; WEERAWARDENE, K. L. D. M.; KARIMOVA, N. V.; AIKENS, C. M. Quantum Mechanical Studies of Large Metal, Metal Oxide, and Metal Chalcogenide Nanoparticles and Clusters. **Chem. Rev.**, v. 115, n. 12, p. 6112, 2015. 25, 26, 88
- [4] DE HEER, W. A. The Physics of Simple Metal Clusters: Experimental Aspects and Simple Models. **Rev. Mod. Phys.**, v. 65, p. 611, 1993. 25, 26
- [5] ALONSO, J. A. Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters. **Chem. Rev.**, v. 100, n. 2, p. 637, 2000. 25, 26
- [6] SCHMID, G. The Relevance of Shape and Size of Au₅₅ Clusters. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, n. 9, p. 1909, 2008. 25, 27, 30, 31, 88
- [7] FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. **Chem. Rev.**, v. 108, n. 3, p. 845, 2008. 25, 26, 27, 31, 32
- [8] SCHMID, G.; FENSKE, D. Metal Clusters and Nanoparticles. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 368, n. 1915, p. 1207, 2010. 25
- [9] MENG, X.; SETON, H. C.; LU, L. T.; PRIOR, I. A.; THANH, N. T. K.; SONG, B. Magnetic CoPt Nanoparticles as MRI Contrast Agent for Transplanted Neural Stem Cells Detection. **Nanoscale**, v. 3, p. 977, 2011. 25
- [10] SAKURAI, M.; WATANABE, K.; SUMIYAMA, K.; SUZUKI, K. Magic Numbers in Transition Metal (Fe, Ti, Zr, Nb, and Ta) Clusters Observed by Time-of-Flight Mass Spectrometry. **J. Chem. Phys.**, v. 111, n. 1, p. 235, 1999. 26
- [11] KNIGHT, W. D.; CLEMENGER, K.; DE HEER, W. A.; SAUNDERS, W. A.; CHOU, M. Y.; COHEN, M. L. Electronic Shell Structure and Abundances of Sodium Clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 52, p. 2141, 1984. 26
- [12] BRACK, M. The Physics of Simple Metal Clusters: Self-Consistent Jellium Model and Semiclassical Approaches. **Rev. Mod. Phys.**, v. 65, p. 677, 1993. 26

- [13] DA SILVA, J. L. F.; KIM, H. G.; PIOTROWSKI, M. J.; PRIETO, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G. Reconstruction of Core and Surface Nanoparticles: The Example of Pt₅₅ and Au₅₅. **Phys. Rev. B**, v. 82, p. 205424, 2010. 26, 59, 88, 89, 135, 137
- [14] PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; DA SILVA, J. L. F. Platinum-Based Nanoalloys Pt_nTM_{55-n} (TM = Co, Rh, Au): A Density Functional Theory Investigation. **J. Phys. Chem. C**, American Chemical Society (ACS), v. 116, n. 34, p. 18432–18439, ago. 2012. ISSN 1932-7455. 26, 27, 91, 96, 98, 131
- [15] BATISTA, K. E.; PIOTROWSKI, M. J.; CHAVES, A. S.; DA SILVA, J. L. F. A Theoretical Investigation of the Structural and Electronic Properties of 55-atom Nanoclusters: The Examples of Y–Tc and Pt. **J. Chem. Phys.**, v. 144, n. 5, p. 054310, 2016. 26
- [16] PIOTROWSKI, M. J.; UNGUREANU, C. G.; TERESHCHUK, P.; BATISTA, K. E.; CHAVES, A. S.; GUEDES-SOBRINHO, D.; DA SILVA, J. L. F. 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 System. **J. Phys. Chem. C**, v. 120, n. 50, p. 28844, 2016. 26, 88, 89, 90, 91, 135, 137, 138
- [17] BATISTA, K. E. A.; DA SILVA, J. L. F.; PIOTROWSKI, M. J. Ab Initio Investigation of the Role of the Atomic Radius in the Structural Formation of the Pt_nTM_{55-n} (TM = Y, Zr, Nb, Mo, and Tc) Nanoclusters. **J. Phys. Chem. C**, v. 122, n. 13, p. 7444, 2018. 26, 91, 96, 99, 131
- [18] TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic Nanoparticles–Novel Materials for Chemical and Physical Applications. **New J. Chem.**, v. 22, p. 1179, 1998. 26, 27, 31
- [19] WILSON, N. T.; JOHNSTON, R. L. Passivated Clusters: A Theoretical Investigation of the Effect of Surface Ligation on Cluster Geometry. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 4, p. 4168, 2002. 27, 30
- [20] SOUZA, D. G. D.; CEZAR, H. M.; RONDINA, G. G.; OLIVEIRA, M. F. de; SILVA, J. L. D. A Basin-Hopping Monte Carlo Investigation of the Structural and Energetic Properties of 55- and 561-atom Bimetallic Nanoclusters: the Examples of the ZrCu, ZrAl, and CuAl Systems. **J. Phys. Condens. Matter**, v. 28, n. 17, p. 175302, 2016. 27

- [21] CHAVES, A. S.; RONDINA, G. G.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. Structural Formation of Binary PtCu Clusters: A Density Functional Theory Investigation. **Comput. Mater. Sci.**, v. 98, p. 278, 2015. 27
- [22] GUEDES-SOBRINHO, D.; NOMIYAMA, R. K.; CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. F. Structure, Electronic, and Magnetic Properties of Binary Pt_nTM_{55-n} (TM = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) Nanoclusters: A Density Functional Theory Investigation. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 27, p. 15669, 2015. 27, 28, 96, 98, 131
- [23] IYEMPERUMAL, S. K.; DESKINS, N. A. Activation of CO₂ by Supported Cu Clusters. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 42, p. 28788–28807, 2017. 27, 28
- [24] GÁLVEZ-GONZÁLEZ, L. E.; JUÁREZ-SÁNCHEZ, J. O.; PACHECO-CONTRERAS, R.; GARZÓN, I. L.; PAZ-BORBÓN, L. O.; POSADA-AMARILLAS, A. CO₂ Adsorption on Gas-Phase Cu_{4-x}Pt_x ($x = 0 - 4$) Clusters: a DFT Study. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 25, p. 17071–17080, 2018. 27, 28
- [25] GAN, L.-Y.; TIAN, R.-Y.; YANG, X.-B.; PENG, S.-L.; ZHAO, Y.-J. Interaction between NO and Na, O, S, Cl on Au and Pd(111) Surfaces. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, n. 32, p. 14466–14475, 2011. 28, 103
- [26] PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; ZENG, Z.; DA SILVA, J. L. F. Adsorption of NO on the Rh₁₃, Pd₁₃, Ir₁₃, and Pt₁₃ clusters: A density functional theory investigation. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, n. 38, p. 20540–20549, 2012. 28, 32
- [27] LIU, X.; TIAN, D.; REN, S.; MENG, C. Structure Sensitivity of NO Adsorption–Dissociation on Pd_n (n= 8, 13, 19, 25) Clusters. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 23, p. 12941–12948, 2015. 28, 32, 133
- [28] LÓPEZ, M. J.; BLANCO-REY, M.; JUARISTI, J. I.; ALDUCIN, M.; ALONSO, J. A. Manipulating the Magnetic Moment of Palladium Clusters by Adsorption and Dissociation of Molecular Hydrogen. **J. Phys. Chem. C**, v. 121, n. 38, p. 20756–20762, 2017. 28, 32
- [29] GARCÍA-DÍEZ, K.; FERNÁNDEZ-FERNÁNDEZ, J.; ALONSO, J. A.; LÓPEZ, M. J. Theoretical Study of the Adsorption of Hydrogen on Cobalt Clusters. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 32, p. 21163–21176, 2018. 28, 32

- [30] WIJZENBROEK, M.; HELSTONE, D.; MEYER, J.; KROES, G.-J. Dynamics of H₂ Dissociation on the Close-Packed (111) Surface of the Noblest Metal: H₂+Au(111). **J. Chem. Phys.**, AIP Publishing, v. 145, n. 14, p. 144701, 2016. 28, 32
- [31] ZHANG, L.; FILOT, I. A.; SU, Y.-Q.; LIU, J.-X.; HENSEN, E. J. Transition Metal Doping of Pd(111) for the NO+CO Reaction. **J. Catal.**, Elsevier, v. 363, p. 154–163, 2018. 28, 32
- [32] LIANG, L.; LIU, C.; JIANG, F.; CHEN, Q.; ZHANG, L.; XUE, H.; JIANG, H.-L.; QIAN, J.; YUAN, D.; HONG, M. Carbon Dioxide Capture and Conversion by an Acid-Base Resistant Metal-Organic Framework. **Nat. Commun.**, Nature Publishing Group, v. 8, n. 1, p. 1233, 2017. 28
- [33] GREEN, A. E.; JUSTEN, J.; SCHÖLLKOPF, W.; GENTLEMAN, A. S.; FIELICKE, A.; MACKENZIE, S. R. IR Signature of Size-Selective CO₂ Activation on Small Platinum Cluster Anions, Pt_n⁻ (n= 4–7). **Angew. Chem. Int. Ed.**, Wiley Online Library, v. 57, n. 45, p. 14822–14826, 2018. 28, 29, 63
- [34] LIU, C.; HE, H.; ZAPOL, P.; CURTISS, L. A. Computational Studies of Electrochemical CO₂ Reduction on Subnanometer Transition Metal Clusters. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 48, p. 26584–26599, 2014. 28
- [35] AVANESIAN, T.; GUSMÃO, G. S.; CHRISTOPHER, P. Mechanism of CO₂ Reduction by H₂ on Ru (0001) and General Selectivity Descriptors for Late-Transition Metal Catalysts. **J. Catal.**, Elsevier, v. 343, p. 86–96, 2016. 28
- [36] LIU, L.; LIU, Z.; SUN, H.; ZHAO, X. Morphological Effects of Au₁₃ Clusters on the Adsorption of CO₂ over Anatase TiO₂(101). **Appl. Surf. Sci.**, Elsevier, v. 399, p. 469–479, 2017. 28, 29
- [37] SHI, C.; CHAN, K.; YOO, J. S.; NØRSKOV, J. K. Barriers of Electrochemical CO₂ Reduction on Transition Metals. **Org. Proc. Res. Dev.**, ACS Publications, v. 20, n. 8, p. 1424–1430, 2016. 28
- [38] SCHLEXER, P.; CHEN, H.-Y. T.; PACCHIONI, G. CO₂ Activation and Hydrogenation: A Comparative DFT Study of Ru₁₀/TiO₂ and Cu₁₀/TiO₂ Model Catalysts. **Catal. Lett.**, Springer, v. 147, n. 8, p. 1871–1881, 2017. 28, 29
- [39] WANG, Y.; ZHAO, J.; LI, Y.; WANG, C. Selective Photocatalytic CO₂ Reduction to CH₄ over Pt/In₂O₃: Significant Role of Hydrogen Adatom. **Appl. Catal. B**, Elsevier, v. 226, p. 544–553, 2018. 28

- [40] 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. 146, 2017. 28
- [41] LIU, X.; SUN, L.; DENG, W.-Q. Theoretical Investigation of CO₂ Adsorption and Dissociation on Low Index Surfaces of Transition Metals. **J. Phys. Chem. C**, ACS Publications, v. 122, n. 15, p. 8306–8314, 2018. 28
- [42] CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. F. 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. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 19, n. 23, p. 15484–15502, 2017. 28, 63, 64
- [43] YU, H.; CAO, D.; FISHER, A.; JOHNSTON, R. L.; CHENG, D. Size Effect on the Adsorption and Dissociation of CO₂ on Co Nanoclusters. **Appl. Surf. Sci.**, Elsevier, v. 396, p. 539–546, 2017. 28
- [44] CHAVES, A. S.; RONDINA, G. G.; PIOTROWSKI, M. J.; TERESHCHUK, P.; DA SILVA, J. L. F. The Role of Charge States in the Atomic Structure of Cu_n and Pt_n (n = 2 – 14 Atoms) Clusters: A DFT Investigation. **J. Phys. Chem. A**, American Chemical Society (ACS), v. 118, n. 45, p. 10813–10821. 28
- [45] YANAGIMACHI, A.; KOYASU, K.; VALDIVIELSO, D. Y.; GEWINNER, S.; SCHÖLLKOPF, W.; FIELICKE, A.; TSUKUDA, T. Size-specific, Dissociative Activation of Carbon Dioxide by Cobalt Cluster Anions. **J. Phys. Chem. C**, ACS Publications, v. 120, n. 26, p. 14209–14215, 2016. 28
- [46] HIGAKI, T.; LIU, C.; ZENG, C.; JIN, R.; CHEN, Y.; ROSI, N. L.; JIN, R. Controlling the Atomic Structure of Au₃₀ Nanoclusters by a Ligand-Based Strategy. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v. 55, n. 23, p. 6694–6697, 2016. 29, 30
- [47] RYU, J. H.; HAN, S. S.; KIM, D. H.; HENKELMAN, G.; LEE, H. M. Ligand-Induced Structural Evolution of Pt₅₅ Nanoparticles: Amine versus Thiol. **ACS Nano**, v. 5, p. 8515, 2011. 29
- [48] SPERLING, R. A.; GIL, P. R.; ZHANG, F.; ZANELLA, M.; PARAK, W. J. Biological Applications of Gold Nanoparticles. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, p. 1896, 2008. 30
- [49] SEN, F.; GÖKAGAÇ, G. Activity of Carbon-Supported Platinum Nanoparticles Toward Methanol Oxidation Reaction: Role of Metal Precursor and a New Surfactant, Tert-Octanethiol. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 1467, 2007. 30

- [50] YANG, J.; LEE, J. Y.; TOO, H.-P. Size Effect in Thiol and Amine Binding to Small Pt Nanoparticles. **Anal. Chim. Acta**, v. 571, p. 206, 2006. 30
- [51] JADZINSKY, P. D.; CALERO, G.; ACKERSON, C. J.; BUSHNELL, D. A.; KORNBERG, R. D. Structure of a Thiol Monolayer-Protected Gold Nanoparticle at 1.1 Å Resolution. **Science**, p. 430, 2007. 30
- [52] JIANG, D.; TIAGO, M. L.; LUO, W.; DAI, S. The “Staple” Motif: a key to Stability of Thiolate-Protected Gold Nanoclusters. **J. Am. Chem. Soc.**, p. 2777, 2008. 30
- [53] RODRIGUEZ, A.; AMIENS, C.; CHAUDRET, B.; CASANOVE, M.-J.; LECANTE, P.; BRADLEY, J. S. Synthesis and Isolation of Cuboctahedral and Icosahedral Platinum Nanoparticles. Ligand-Dependent Structures. **Chem. Mater.**, p. 1978, 1996. 30
- [54] AMIENS, C.; CARO, D. de; CHAUDRET, B.; BRADLEY, J. S.; MAZEL, R.; ROUCAU, C. Selective Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Studies on a Novel Class of Reduced Platinum and Palladium Particles Stabilized by Carbonyl and Phosphine Ligands. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 115, p. 11638, 1993. 30
- [55] DUTEIL, A.; SCHMID, G.; MEYER-ZAIKA, W. Ligand Stabilized Nickel Colloids. **J. Chem. Soc.**, p. 31, 1995. 30
- [56] GUEDES-SOBRINHO, D.; CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. F. Density Functional Investigation of the Adsorption Effects of PH₃ and SH₂ on the Structure Stability of the Au₅₅ and Pt₅₅ Nanoclusters. **J. Chem. Phys.**, v. 146, n. 16, p. 164304, 2017. 30, 135
- [57] ELY, T. et al. Platinum Nanoparticles Stabilized by CO and Octanethiol Ligands or Polymers: FT-IR, NMR, HREM and WAXS Studies. **New J. Chem.**, v. 22, p. 703, 1998. 30, 133
- [58] JIN, R. Quantum Sized, Thiolate-Protected Gold Nanoclusters. **Nanoscale**, v. 2, p. 343, 2010. 30
- [59] GAN, Z.; LIN, Y.; LUO, L.; HAN, G.; LIU, W.; LIU, Z.; YAO, C.; WENG, L.; LIAO, L.; CHEN, J. et al. Fluorescent Gold Nanoclusters with Interlocked Staples and a Fully Thiolate-Bound Kernel. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 55, n. 38, p. 11567–11571, 2016. 30
- [60] WU, Z.; JIANG, D.-e.; MANN, A. K.; MULLINS, D. R.; QIAO, Z.-A.; ALLARD, L. F.; ZENG, C.; JIN, R.; OVERBURY, S. H. Thiolate Ligands as a Double-Edged

- Sword for CO Oxidation on CeO₂ Supported Au₂₅ (SCH₂CH₂Ph)₁₈ Nanoclusters. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 136, n. 16, p. 6111–6122, 2014. 30
- [61] GUEDES-SOBRINHO, D.; FREIRE, R. L.; CHAVES, A. S.; DA SILVA, J. L. F. Ab Initio Investigation of the Role of CO Adsorption on the Physical Properties of 55-Atom PtCo Nanoalloys. **J. Phys. Chem. C**, v. 121, n. 49, p. 27721–27732, 2017. 30, 61, 89, 137
- [62] AUSTIN, N.; JOHNSON, J. K.; MPOURMPAKIS, G. Au₁₃: CO Adsorbs, Nanoparticle Responds. **J. Phys. Chem. C**, ACS Publications, v. 119, n. 32, p. 18196–18202, 2015. 30
- [63] CHAUHAN, V.; REBER, A. C.; KHANNA, S. N. CO Ligands Stabilize Metal Chalcogenide Co₆Se₈(CO)_n Clusters via Demagnetization. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 47, p. 31940–31948, 2017. 31
- [64] EREN, B.; ZHEREBETSKYY, D.; PATERA, L. L.; WU, C. H.; BLUHM, H.; AFRICH, C.; WANG, L.-W.; SOMORJAI, G. A.; SALMERON, M. Activation of Cu (111) Surface by Decomposition Into Nanoclusters Driven by CO Adsorption. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 351, n. 6272, p. 475–478, 2016. 31
- [65] HA, H.; AN, H.; YOO, M.; LEE, J.; KIM, H. Y. Catalytic CO Oxidation by CO-saturated Au Nanoparticles Supported on CeO₂: Effect of CO Coverage. **J. Phys. Chem. C**, ACS Publications, v. 121, n. 48, p. 26895–26902, 2017. 31
- [66] TOYOSHIMA, R.; HIRAMATSU, N.; YOSHIDA, M.; AMEMIYA, K.; MASE, K.; MUN, B. S.; KONDOH, H. CO Adsorption on Pd–Au Alloy Surface: Reversible Adsorption Site Switching Induced by High-Pressure CO. **J. Phys. Chem. C**, ACS Publications, v. 120, n. 1, p. 416–421, 2015. 32
- [67] WEST, P. S.; JOHNSTON, R. L.; BARCARO, G.; FORTUNELLI, A. Effect of CO and H Adsorption on the Compositional Structure of Binary Nanoalloys via DFT Modeling. **Eur. Phys. J. D**, v. 67, n. 8, p. 1–9, 2013. 32
- [68] CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; GUEDES-SOBRINHO, D.; DA SILVA, J. L. F. Theoretical Investigation of the Adsorption Properties of CO, NO, and OH on Monometallic and Bimetallic 13–Atom Clusters: The Example of Cu₁₃, Pt₇Cu₆, and Pt₁₃. **J. Phys. Chem. A**, ACS Publications, v. 119, n. 47, p. 11565–11573, 2015. 32, 77, 88
- [69] GAO, G.; KANG, H. S. C₆₀ as a Chemical Faraday Cage for Three Ferromagnetic Fe Atoms. **Chem. Phys. Lett.**, v. 462, p. 72, 2008. 32

- [70] JIMÉNEZ-DÍAZ, L. M.; PÉREZ, L. A. Molecular Oxygen Adsorption and Dissociation on Au₁₂M clusters with M= Cu, Ag or Ir. **Eur. Phys. J. D**, Springer, v. 72, n. 3, p. 51, 2018. 32
- [71] KOROTKIKH, O.; FARRAUTO, R. Selective Catalytic Oxidation of CO in H₂: Fuel Cell Applications. **Catal. Today**, v. 62, n. 2-3, p. 249–254, 2000. 32, 134
- [72] MAHMOODINIA, M.; ÅSTRAND, P.-O.; CHEN, D. Influence of Carbon Support on Electronic Structure and Catalytic Activity of Pt Catalysts: Binding to the CO Molecule. **J. Phys. Chem. C**, v. 120, n. 23, p. 12452–12462, 2016. 32, 133
- [73] CHEN, A.; OSTROM, C. Palladium-Based Nanomaterials: Synthesis and Electrochemical Applications. **Chem. Rev.**, ACS Publications, v. 115, n. 21, p. 11999–12044, 2015. 32
- [74] FREAKLEY, S. J.; HE, Q.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Gold Catalysis: A Reflection on Where we Are Now. **Catal. Lett.**, Springer, v. 145, n. 1, p. 71–79, 2015. 32
- [75] VILLA, A.; WANG, D.; SU, D. S.; PRATI, L. New Challenges in Gold Catalysis: Bimetallic Systems. **Catal. Sci. Technol.**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 1, p. 55–68, 2015. 32
- [76] WANG, H.; WANG, C.; YAN, H.; YI, H.; LU, J. Precisely-Controlled Synthesis of Au@Pd Core–Shell Bimetallic Catalyst via Atomic Layer Deposition for Selective Oxidation of Benzyl Alcohol. **J. Catal.**, Elsevier, v. 324, p. 59–68, 2015. 32
- [77] CHENG, D.; XU, H.; FORTUNELLI, A. Tuning the Catalytic Activity of Au–Pd Nanoalloys in CO Oxidation via Composition. **J. Catal.**, v. 314, p. 47–55, 2014. 32, 133
- [78] PALAGIN, D.; DOYE, J. P. CO Oxidation Catalysed by Pd-Based Bimetallic Nanoalloys. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 42, p. 28010–28021, 2015. 32
- [79] ZHAO, S.; TIAN, X.; LIU, J.; REN, Y.; WANG, J. Interaction of H₂ with Gold–Palladium Binary Clusters: Molecular and Dissociative Adsorption. **Comput. Theor. Chem.**, Elsevier, v. 1055, p. 1–7, 2015. 32
- [80] ZENG, W.; TANG, J.; WANG, P.; PEI, Y. Density Functional Theory (DFT) Studies of CO Oxidation Reaction on M₁₃ and Au₁₈M Clusters (M= Au, Ag, Cu, Pt and Pd): the Role of co-adsorbed CO Molecule. **RSC Adv.**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 61, p. 55867–55877, 2016. 32

- [81] SANDOVAL, M. G.; LUNA, R.; BRIZUELA, G.; PEREIRA, A. O.; MIRANDA, C. R.; JASEN, P. Theoretical Study of Hydrogen Adsorption on Au@Pd Icosahedral Nanoparticle. **J. Phys. Chem. C**, v. 121, n. 15, p. 8613–8622, 2017. 32
- [82] BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Ann. Phys.**, v. 389, n. 20, p. 457, 1927. 36
- [83] CAPELLE, K. A Bird’s-Eye View of Density-Functional Theory. **Braz. J. Phys.**, v. 36, n. 4A, p. 1318, 2006. 38
- [84] JONES, R. O. Density Functional Theory: Its Origins, Rise to Prominence, and Future. **Rev. Mod. Phys.**, v. 87, n. 3, p. 897, 2015. 38
- [85] HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, v. 136, p. B864, 1964. 39, 45, 63, 77, 87
- [86] KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133, 1965. 41, 45, 63, 77, 87
- [87] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. 45, 46, 63, 77, 87
- [88] PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-gas Correlation Energy. **Phys. Rev. B**, v. 45, n. 23, p. 13244, 1992. 45, 46, 112
- [89] LANGRETH, D. C.; PERDEW, J. P. Theory of Nonuniform Electronic Systems. I. Analysis of the Gradient Approximation and a Generalization that Works. **Phys. Rev. B**, v. 21, n. 12, p. 5469, 1980. 46
- [90] PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; CSONKA, G. I.; VYDROV, O. A.; SCUSERIA, G. E.; CONSTANTIN, L. A.; ZHOU, X.; BURKE, K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. **Phys. Rev. Lett.**, v. 100, n. 13, p. 136406, 2008. 46
- [91] TAO, J.; PERDEW, J. P.; STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. **Phys. Rev. Lett.**, v. 91, n. 14, p. 146401, 2003. 47
- [92] PERDEW, J. P.; RUZSINSZKY, A.; CSONKA, G. I.; CONSTANTIN, L. A.; SUN, J. Workhorse Semilocal Density Functional for Condensed Matter Physics and Quantum Chemistry. **Phys. Rev. Lett.**, v. 103, n. 2, p. 026403, 2009. 47

- [93] ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. A New Local Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Transition Metal Bonding, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions. **J. Chem. Phys.**, v. 125, n. 19, p. 194101, 2006. 47
- [94] PEVERATI, R.; TRUHLAR, D. G. M11-L: A Local Density Functional that Provides Improved Accuracy for Electronic Structure Calculations in Chemistry and Physics. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 3, n. 1, p. 117, 2011. 47
- [95] BECKE, A. D. Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange. **J. Chem. Phys.**, v. 98, p. 5648, 1993. 47
- [96] STEPHENS, P.; DEVLIN, F.; CHABALOWSKI, C.; FRISCH, M. J. Ab initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra using Density Functional Force Fields. **J. Phys. Chem.**, v. 98, n. 45, p. 11623, 1994. 47
- [97] PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for Mixing Exact Exchange with Density Functional Approximations. **J. Chem. Phys.**, v. 105, n. 22, p. 9982, 1996. 47
- [98] HEYD, J.; SCUSERIA, G. E.; ERNZERHOF, M. Hybrid Functionals based on a Screened Coulomb Potential. **J. Chem. Phys.**, v. 118, n. 18, p. 8207, 2003. 47
- [99] ROTH, C. M.; NEAL, B. L.; LENHOFF, A. M. van der Waals Interactions Involving Proteins. **Biophys. J.**, v. 70, n. 2, p. 977–987, 1996. 47
- [100] TERESHCHUK, P.; DA SILVA, J. L. F. Ethanol and Water Adsorption on Close-Packed 3d, 4d, and 5d Transition-Metal Surfaces: A Density Functional Theory Investigation with van der Waals Correction. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, n. 46, p. 24695–24705, 2012. 47
- [101] GANESH, P.; KIM, J.; PARK, C.; YOON, M.; REBOREDO, F. A.; KENT, P. R. Binding and Diffusion of Lithium in Graphite: Quantum Monte Carlo Benchmarks and Validation of van der Waals Density Functional Methods. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 10, n. 12, p. 5318–5323, 2014. 47
- [102] GOBRE, V. V.; TKATCHENKO, A. Scaling Laws for van der Waals Interactions in Nanostructured Materials. **Nat. Commun.**, v. 4, p. 2341, 2013. 47
- [103] 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**, v. 5, n. 12, p. 5602–5610, 2013. 47

- [104] YASUI, K.; KATO, K. Oriented Attachment of Cubic or Spherical BaTiO₃ Nanocrystals by van der Waals Torque. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 43, p. 24597–24605, 2015. 47
- [105] FREIRE, R. L. H.; GUEDES-SOBRINHO, D.; KIEJNA, A.; DA SILVA, J. L. F. Comparison of Performance of van der Waals Dispersion Functionals in Description of Water and Ethanol on Transition Metal Surfaces. **J. Phys. Chem. C**, v. 122, n. 3, p. 1577–1588, 2018. 47
- [106] 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. **J. Chem. Phys.**, v. 132, p. 154104, 2010. 48, 63, 77, 87
- [107] GRIMME, S.; HANSEN, A.; BRANDENBURG, J. G.; BANNWARTH, C. Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods. **Chem. Rev.**, v. 116, p. 5105–5154, 2016. 48
- [108] KRESSE, G.; LEBACQ, O. VASP Manual. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>, 2013. 48, 55
- [109] BECKE, A. D. Numerical Hartree–Fock–Slater Calculations on Diatomic Molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 76, n. 12, p. 6037, 1982. 48
- [110] BECKE, A. Numerical Hartree–Fock–Slater Calculations on Diatomic Molecules: Addendum. **J. Chem. Phys.**, v. 78, n. 7, p. 4787, 1983. 48
- [111] PICKETT, W. E. Pseudopotential Methods in Condensed Matter Applications. **Comp. Phys. Rep.**, v. 9, n. 3, p. 115, 1989. 48, 49
- [112] PAYNE, M. C.; TETER, M. P.; ALLAN, D. C.; ARIAS, T.; JOANNOPOULOS, J. Iterative Minimization Techniques for Ab initio Total-Energy Calculations: Molecular Dynamics and Conjugate Gradients. **Rev. Mod. Phys.**, v. 64, n. 4, p. 1045, 1992. 48, 49
- [113] SINGH, D. J. **Plane Waves Pseudopotentials and the LAPW Method**. Boston: Kluwer Academic, 1994. 48
- [114] BLÖCHL, P. E. Projector Augmented-Wave Method. **Phys. Rev. B**, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994. 48, 63, 77, 87
- [115] SLATER, J. Wave Functions in a Periodic Potential. **Phys. Rev.**, v. 51, n. 10, p. 846, 1937. 48

- [116] PIOTROWSKI, M. J. **Propriedades Estruturais e Eletrônicas de Partículas de 13 e 55 Átomos de Metais de Transição**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2012. 49, 50
- [117] KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal-Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. **Phys. Rev. B**, v. 49, n. 20, p. 14251, 1994. 55
- [118] KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations using a Plane-Wave Basis Set. **Phys. Rev. B**, v. 54, n. 16, p. 11169, 1996. 55, 63, 77, 87
- [119] JAIN, A. K. Data Clustering: 50 Years Beyond K-means. **Pattern Recognit. Lett.**, Elsevier, v. 31, n. 8, p. 651–666, 2010. 57, 65, 78
- [120] HANSEN, K.; MONTAVON, G.; BIEGLER, F.; FAZLI, S.; RUPP, M.; SCHEFFLER, M.; LILIENFELD, O. A. V.; TKATCHENKO, A.; MULLER, K.-R. Assessment and Validation of Machine Learning Methods for Predicting Molecular Atomization Energies. **J. Chem. Theory Comput.**, ACS Publications, v. 9, n. 8, p. 3404–3419, 2013. 57
- [121] RUPP, M.; TKATCHENKO, A.; MÜLLER, K.-R.; LILIENFELD, O. A. V. Fast and Accurate Modeling of Molecular Atomization Energies with Machine Learning. **Phys. Rev. Lett.**, APS, v. 108, n. 5, p. 058301, 2012. 57, 65
- [122] HOPPE, R. The Coordination Number—an “Inorganic Chameleon”. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 9, n. 1, p. 25–34, 1970. 59, 130
- [123] DA SILVA, J. L. F. Effective Coordination Concept Applied for Phase Change $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ Compounds. **J. Appl. Phys.**, v. 109, n. 2, p. 023502, 2011. 59, 130
- [124] BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. [S.l.]: International Ser. of Monogr. on Chem; Clarendon Press, 1994. 61
- [125] HENKELMAN, G.; ARNALDSSON, A.; JÓNSSON, H. A Fast and Robust Algorithm for Bader Decomposition of Charge Density. **Comput. Mater. Sci.**, Elsevier, v. 36, n. 3, p. 354, 2006. 61
- [126] SANVILLE, E.; KENNY, S. D.; SMITH, R.; HENKELMAN, G. Improved Grid-Based Algorithm for Bader Charge Allocation. **J. Comput. Chem.**, Wiley Online Library, v. 28, n. 5, p. 899, 2007. 61

- [127] TANG, W.; SANVILLE, E.; HENKELMAN, G. A Grid-Based Bader Analysis Algorithm without Lattice Bias. **J. Phys.: Condens. Matter**, IOP Publishing, v. 21, n. 8, p. 084204, 2009. 61
- [128] HAMMER, B.; HANSEN, L. B.; NØRSKOV, J. K. Improved Adsorption Energetics within Density-Functional Theory using Revised Perdew-Burke-Ernzerhof Functionals. **Phys. Rev. B**, v. 59, p. 7413, 1999. 61, 64
- [129] FREIRE, R. L.; KIEJNA, A.; DA SILVA, J. L. F. Adsorption of Water and Ethanol on Noble and Transition-Metal Substrates: A Density Functional Investigation within van der Waals Corrections. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, n. 42, p. 29526–29536, 2016. 61
- [130] ZIBORDI-BESSE, L.; TERESHCHUK, P.; CHAVES, A. S.; DA SILVA, J. L. F. Ethanol and Water Adsorption on Transition-Metal 13-atom clusters: A Density Functional Theory Investigation within van der Waals Corrections. **J. Phys. Chem. A**, ACS Publications, v. 120, n. 24, p. 4231–4240, 2016. 61, 65
- [131] SPEARMAN, C. The Proof and Measurement of Association Between two Things. **Am. J. Psychol.**, JSTOR, v. 100, n. 3/4, p. 441–471, 1987. 61
- [132] CORDER, G. W.; FOREMAN, D. I. **Nonparametric Statistics for Non-Statisticians: A Step-by-Step Approach**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011. 61, 62
- [133] KRESSE, G.; JOUBERT, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. **Phys. Rev. B**, v. 59, p. 1758, 1999. 63, 77, 87
- [134] KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab Initio Molecular Dynamics for Open-Shell Transition Metals. **Phys. Rev. B**, v. 48, n. 17, p. 13115, 1993. 63, 77, 87
- [135] NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Databas. Acessado: 14 out. 2017. Disponível em: <http://cccbdb.nist.gov/>. Acesso em: 14 out. 2017. 63, 77, 88, 103
- [136] LUO, Y.-R. **Comprehensive Handbook of Chemical Bond Energies**. [S.l.]: CRC press, 2007. 63
- [137] SHIMANOUCI, T.; SHIMANOUCI, T. **Tables of Molecular Vibrational Frequencies**. [S.l.]: National Bureau of Standards Washington, DC, 1980. 63
- [138] PERSON, W. B.; ZERBI, G. **Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy**. [S.l.]: Elsevier Science Ltd, 1982. 63

- [139] PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; DA SILVA, J. L. F. Density Functional Theory Investigation of 3d, 4d, and 5d 13-atom Metal Clusters. **Phys. Rev. B**, v. 81, p. 155446, 2010. 63, 64
- [140] PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; CÂNDIDO, L.; DA SILVA, J. L. F. The Role of Electron Localization in the Atomic Structure of Transition-Metal 13-Atom Clusters: The Example of Co₁₃, Rh₁₃, and Hf₁₃. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, p. 17242–17248, 2011. 64
- [141] ZIBORDI-BESSE, L.; SEMINOVSKI, Y.; ROSALINO, I.; GUEDES-SOBRINHO, D.; DA SILVA, J. L. F. Physical and Chemical Properties of Unsupported (MO₂)_n Clusters for M= Ti, Zr, or Ce and n= 1–15: A Density Functional Theory Study Combined with the Tree-Growth Scheme and Euclidean Similarity Distance Algorithm. **J. Phys. Chem. C**, ACS Publications, v. 122, n. 48, p. 27702–27712, 2018. 65
- [142] 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. **Comput. Phys. Commun.**, Elsevier BV, v. 180, n. 11, p. 2175–2196, 2009. ISSN 0010-4655. 72
- [143] HAVU, V.; BLUM, V.; HAVU, P.; SCHEFFLER, M. Efficient Integration for All-Electron Electronic Structure Calculation using Numeric Basis Functions. **J. Comput. Phys.**, Elsevier BV, v. 228, n. 22, p. 8367–8379, 2009. ISSN 0021-9991. 72
- [144] HUBER, K.-P. **Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. 77, 88
- [145] HODGMAN, C. D. **Handbook of Chemistry and Physics**. [S.l.]: LWW, 1951. 77, 88
- [146] BATISTA, K. E. A.; OCAMPO-RESTREPO, V. K.; SOARES, M. D.; QUILES, M. G.; PIOTROWSKI, M. J.; SILVA, J. L. D. Ab Initio Investigation of CO₂ Adsorption on 13-atom 4d Clusters. **J. Chem. Inf. Model.**, v. 60, n. 2, p. 537–545, 2020. 80
- [147] LÓPEZ-CORRAL, I.; GERMÁN, E.; JUAN, A.; VOLPE, M. A.; BRIZUELA, G. P. DFT Study of Hydrogen Adsorption on Palladium Decorated Graphene. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, n. 10, p. 4315–4323, 2011. 88
- [148] AO, Z.; PEETERS, F. High-Capacity Hydrogen Storage in Al-Adsorbed Graphene. **Phys. Rev. B**, APS, v. 81, n. 20, p. 205406, 2010. 88

- [149] DYKSTRA, C.; FRENKING, G.; KIM, K.; SCUSERIA, G. **Theory and Applications of Computational Chemistry: the first forty years**. [S.l.]: Elsevier, 2011. 88
- [150] FOWE, E. P.; BANDRAUK, A. D. Nonlinear Time-Dependent Density-Functional-Theory Study of Ionization and Harmonic Generation in CO₂ by Ultrashort Intense Laser Pulses: Orientational Effects. **Phys. Rev. A**, APS, v. 81, n. 2, p. 023411, 2010. 88
- [151] HUANG, Y.-W.; LEE, S.-L. Hybrid DFT and Hyper-GGA DFT Studies of the CO Adsorption on Pt Nanoclusters: Effects of the Cluster Size and Better CO LUMO Description. **Chem. Phys. Lett.**, v. 492, n. 1, p. 98–102, 2010. 88
- [152] 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. **J. Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 341, n. 1, p. 28–34, 2011. 88
- [153] GARZÓN, I.; MICHAELIAN, K.; BELTRÁN, M.; POSADA-AMARILLAS, A.; ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; SOLER, J. Lowest Energy Structures of Gold Nanoclusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 81, n. 8, p. 1600, 1998. 88, 89, 135, 137
- [154] GARZÓN, I. L.; POSADA-AMARILLAS, A. Structural and Vibrational Analysis of Amorphous Au₅₅ Clusters. **Phys. Rev. B**, v. 54, n. 16, p. 11796, 1996. 88
- [155] APRA, E.; BALETTO, F.; FERRANDO, R.; FORTUNELLI, A. Amorphization Mechanism of Icosahedral Metal Nanoclusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 93, n. 6, p. 065502, 2004. 88
- [156] WANG, Z.; PALMER, R. Experimental Evidence for Fluctuating, Chiral-type Au₅₅ Clusters by Direct Atomic Imaging. **Nano Lett.**, v. 12, n. 11, p. 5510, 2012. 88, 136
- [157] RAPPS, T.; AHLRICHS, R.; WALDT, E.; KAPPES, M. M.; SCHOSS, D. On the Structures of 55-Atom Transition-Metal Clusters and Their Relationship to the Crystalline Bulk. **Angew. Chem. Inter. Ed.**, v. 52, n. 23, p. 6102, 2013. 88, 89, 135
- [158] LI, S.; ZHAO, X.; XU, X.; GAO, Y.; ZHANG, Z. Stacking Principle and Magic Sizes of Transition Metal Nanoclusters based on Generalized Wulff Construction. **Phys. Rev. Lett.**, v. 111, n. 11, p. 115501, 2013. 88, 89, 135, 138
- [159] MACKAY, A. L. A dense Non-Crystallographic Packing of Equal Spheres. **Acta Crystallographica**, v. 15, n. 9, p. 916, 1962. 88

- [160] DOYE, J. P.; WALES, D. J. Polytetrahedral clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 86, n. 25, p. 5719, 2001. 88
- [161] KANG, J.; KIM, Y.-H. Half-Solidity of Tetrahedral-like Al₅₅ Clusters. **ACS Nano**, v. 4, n. 2, p. 1092, 2010. 88
- [162] RAPALLO, A.; ROSSI, G.; FERRANDO, R.; FORTUNELLI, A.; CURLEY, B. C.; LLOYD, L. D.; TARBUCK, G. M.; JOHNSTON, R. L. Global Optimization of Bimetallic Cluster Structures. I. Size-Mismatched Ag–Cu, Ag–Ni, and Au–Cu Systems. **J. Chem. Phys.**, v. 122, n. 19, p. 194308, 2005. 90
- [163] ROSSI, G.; FERRANDO, R.; RAPALLO, A.; FORTUNELLI, A.; CURLEY, B. C.; LLOYD, L. D.; JOHNSTON, R. L. Global Optimization of Bimetallic Cluster Structures. II. Size-Matched Ag–Pd, Ag–Au, and Pd–Pt Systems. **J. Chem. Phys.**, v. 122, n. 19, p. 194309, 2005. 90
- [164] HOLBROW, C. H.; LLOYD, J. N.; AMATO, J. C.; GALVEZ, E.; PARKS, M. E. Hard-Sphere Atoms. In: **Modern Introductory Physics**. [S.l.]: Springer New York, 2010. p. 109–149. 92, 130
- [165] RAPETTI, D.; FERRANDO, R. Density Functional Theory Global Optimization of Chemical Ordering in AgAu Nanoalloys. **J. Alloys Compd.**, Elsevier, v. 779, p. 582–589, 2019. 92
- [166] WEAST, R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 65th ed, CRC Press, Boca Raton, FL, 1984. 93
- [167] EFREMENKO, I.; SHEINTUCH, M. Quantum Chemical Study of Small Palladium Clusters. **Surf. Sci.**, v. 414, n. 1-2, p. 148–158, 1998. 93
- [168] LIDE, D. et al. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press, Boca Raton, FL. 2005. 93
- [169] DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard's Law. **Phys. Rev. A**, v. 43, n. 6, p. 3161, 1991. 96
- [170] PAULING, L. The Nature of the Chemical Bond. **Cornell University, Ithaca**, 1960. 97
- [171] WANG, L.-L.; JOHNSON, D. D. Predicted Trends of Core-Shell Preferences for 132 Late Transition-Metal Binary-Alloy Nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.**, ACS Publications, v. 131, n. 39, p. 14023–14029, 2009. 98

- [172] FERRANDO, R. Symmetry Breaking and Morphological Instabilities in Core-Shell Metallic Nanoparticles. **J. Phys.: Condens. Matter**, IOP Publishing, v. 27, n. 1, p. 013003, 2014. 98
- [173] HUSSEIN, H. A.; DEMIROGLU, I.; JOHNSTON, R. L. Application of a Parallel Genetic Algorithm to the Global Optimization of Medium-Sized Au–Pd Sub-Nanometre Clusters. **Eur. Phys. J. B**, v. 91, n. 2, p. 34, 2018. 99
- [174] SHUBINA, T. E.; HARTNIG, C.; KOPER, M. T. Density Functional Theory Study of the Oxidation of CO by OH on Au(110) and Pt(111) Surfaces. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 6, n. 16, p. 4215–4221, 2004. 103
- [175] YUDANOV, I. V.; SAHNOUN, R.; NEYMAN, K. M.; RÖSCH, N. Metal Nanoparticles as Models of Single Crystal Surfaces and Supported Catalysts: Density Functional Study of Size Effects for CO/Pd(111). **J. Chem. Phys.**, v. 117, n. 21, p. 9887–9896, 2002. 103
- [176] LOFFREDA, D.; SIMON, D.; SAUTET, P. Vibrational Frequency and Chemisorption Site: a DFT-periodic Study of NO on Pd(111) and Rh (111) Surfaces. **Chem. Phys. Lett.**, v. 291, p. 15, 1998. 103
- [177] HARTREE, D. R. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. In: CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS. **Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**. [S.l.], 1928. v. 24, n. 1, p. 89. 109
- [178] FOCK, V. Selfconsistent Field mit Austausch für Natrium. **Z. Phys.**, v. 62, n. 11, p. 795, 1930. 109
- [179] THOMAS, L. H. The Calculation of Atomic Fields. **Proc. Camb. Phil. Soc.**, v. 23, n. 05, p. 542, 1927. 110
- [180] FERMI, E. Eine Statistische Methode zur Bestimmung Einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des Periodischen Systems der Elemente. **Z. Phys.**, v. 48, p. 73, 1928. 110
- [181] VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: a Critical Analysis. **Can. J. Phys.**, v. 58, n. 8, p. 1200, 1980. 112
- [182] PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-Interaction Correction to Density-Functional Approximations for Many-Electron Systems. **Phys. Rev. B**, v. 23, n. 10, p. 5048, 1981. 112

- [183] KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. 7. ed. New York: Wiley & Sons, 1996. 116, 129, 130, 131, 132, 136
- [184] HAAS, P.; TRAN, F.; BLAHA, P. Calculation of the Lattice Constant of Solids with Semilocal Functionals. **Phys. Rev. B**, v. 79, n. 8, p. 085104, 2009. 130
- [185] HARRISON, W. A. **Electronic Structure and the Properties of Solids: the Physics of the Chemical Bond**. [S.l.: s.n.], 1980. 131
- [186] FRITSCHÉ, L.; NOFFKE, J.; ECKARDT, H. A Relativistic Treatment of Interacting Spin-Aligned Electron Systems: Application to Ferromagnetic Iron, Nickel and Palladium Metal. **J. Physics F. Met. Phys.**, v. 17, n. 4, p. 943, 1987. 132, 136
- [187] MORUZZI, V.; MARCUS, P. Magnetism in fcc Rhodium and Palladium. **Phys. Rev. B**, APS, v. 39, n. 1, p. 471, 1989. 132, 136
- [188] QIAO, B.; LIU, J.; WANG, Y.-G.; LIN, Q.; LIU, X.; WANG, A.; LI, J.; ZHANG, T.; LIU, J. Highly Efficient Catalysis of Preferential Oxidation of CO in H₂-rich Stream by Gold Single-Atom Catalysts. **ACS Catal.**, v. 5, n. 11, p. 6249–6254, 2015. 133
- [189] COSTENTIN, C.; ROBERT, M.; SAVÉANT, J.-M. Current Issues in Molecular Catalysis Illustrated by Iron Porphyrins as Catalysts of the CO₂ to CO Electrochemical Conversion. **Acc. Chem. Res.**, v. 48, n. 12, p. 2996–3006, 2015. 133
- [190] AZCARATE, I.; COSTENTIN, C.; ROBERT, M.; SAVÉANT, J.-M. Through-Space Charge Interaction Substituent Effects in Molecular Catalysis Leading to the Design of the Most Efficient Catalyst of CO₂ to CO Electrochemical Conversion. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 138, n. 51, p. 16639–16644, 2016. 133
- [191] LI, W.; LIU, C.; ABROSHAN, H.; GE, Q.; YANG, X.; XU, H.; LI, G. Catalytic CO Oxidation Using Bimetallic M_xAu_{25-x} Clusters: A Combined Experimental and Computational Study on Doping Effects. **J. Phys. Chem. C**, v. 120, n. 19, p. 10261–10267, 2016. 133
- [192] LI, Q.; FU, J.; ZHU, W.; CHEN, Z.; SHEN, B.; WU, L.; XI, Z.; WANG, T.; LU, G.; ZHU, J.-j. et al. Tuning Sn-Catalysis for Electrochemical Reduction of CO₂ to CO via the Core/Shell Cu/SnO₂ Structure. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 139, n. 12, p. 4290–4293, 2017. 133
- [193] WANG, Y.; SHANG, X.; WANG, X.; TONG, J.; XU, J. Density Functional Theory Calculations of NO Molecule Adsorption on Monolayer MoS₂ Doped by Fe Atom. **Mod. Phys. Lett. B**, v. 29, n. 27, p. 1550160, 2015. 133

- [194] ZAHEDI, E.; BABAIE, M.; BAHMANPOUR, H. Adsorption Properties of Boroxol Ring Doped Zigzag Boron Nitride Nanotube Toward NO Molecule using DFT. **Int. J. Mod. Phys. B**, v. 30, n. 17, p. 1650101, 2016. 133
- [195] ROOHI, H.; JAHANTAB, M. Sensitivity of Perfect and Stone-Wales Defective BNNTs Toward NO Molecule: A DFT/M06-2X Approach. **Phys. Chem. Res.**, v. 5, n. 1, p. 167–183, 2017. 133
- [196] SUN, J.; QIU, X.-P.; WU, F.; ZHU, W.-T. H₂ From Steam Reforming of Ethanol at Low Temperature over Ni/Y₂O₃, Ni/La₂O₃ and Ni/Al₂O₃ Catalysts for Fuel-Cell Application. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 30, n. 4, p. 437–445, 2005. 134
- [197] ROSSETTI, I.; COMPAGNONI, M.; TORLI, M. Process Simulation and Optimisation of H₂ Production from Ethanol Steam Reforming and its use in Fuel Cells. 1. Thermodynamic and Kinetic Analysis. **Chem. Eng. J.**, v. 281, p. 1024–1035, 2015. 134
- [198] _____. Process Simulation and Optimization of H₂ Production from Ethanol Steam Reforming and its use in Fuel Cells. 2. Process Analysis and Optimization. **Chemical Engineering Journal**, Elsevier, v. 281, p. 1036–1044, 2015. 134
- [199] GIL, M. V.; FERMOSO, J.; PEVIDA, C.; CHEN, D.; RUBIERA, F. Production of Fuel-Cell Grade H₂ by Sorption Enhanced Steam Reforming of Acetic Acid as a Model Compound of Biomass-Derived Bio-oil. **Appl. Catal., B**, v. 184, p. 64–76, 2016. 134
- [200] DASIREDDY, V. D.; VALAND, J.; LIKOZAR, B. PROX Reaction of CO in H₂/H₂O/CO₂ Water–Gas Shift (WGS) Feedstocks over Cu–Mn/Al₂O₃ and Cu–Ni/Al₂O₃ Catalysts for Fuel Cell Applications. **Renew. Energ.**, v. 116, p. 75–87, 2018. 134

