

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
ELETRÔNICAS E MAGNÉTICAS DE
CLUSTERS DE Rh₁₃, Pd₁₃ E Pt₁₃**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Maurício Jeomar Piotrowski

**Santa Maria, RS, Brasil
2009**

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
ELETRÔNICAS E MAGNÉTICAS DE
CLUSTERS DE Rh₁₃, Pd₁₃ E Pt₁₃**

por

Maurício Jeomar Piotrowski

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Concentração em Física da Matéria Condensada, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física

Orientador: Prof. Paulo Cesar Piquini

Santa Maria, RS, Brasil

2009

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
ELETRÔNICAS E MAGNÉTICAS DE
CLUSTERS DE Rh₁₃, Pd₁₃ E Pt₁₃**

elaborada por
Maurício Jeomar Piotrowski

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

Paulo Cesar Piquini, Dr.
(Presidente/Orientador)

Varlei Rodrigues, Dr. (Unicamp)

Gustavo Martini Dalpian, Dr. (UFABC)

Santa Maria, 11 de agosto de 2009.

Aos meus pais e irmão e à Jaque.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus.

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a minha formação e para a elaboração desta dissertação. Agradeço em especial:

- ao professor Dr. Paulo Piquini, orientador deste trabalho, pelo apoio, incentivo e ensinamentos que contribuíram para minha instrução pessoal;
- ao Dr. Juarez L. F. Da Silva pela colaboração, constante ajuda e pela disposição e profissionalismo;
- aos professores do curso de Física e do Programa de Pós-Graduação em Física;
- a todos os integrantes do LEEIMat (Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais);
- ao CNPq pelo apoio financeiro;
- ao CENAPAD-Unicamp pelo tempo computacional;
- aos meus pais Jorge e Irene, meu irmão Leonardo e à minha namorada e companheira Jaqueline pelo apoio, confiança e amor incondicional. Minha eterna gratidão, por serem a razão da minha existência e fontes únicas da minha persistência.

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

ESTUDO DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E MAGNÉTICAS DE CLUSTERS DE Rh₁₃, Pd₁₃ E Pt₁₃

AUTOR: MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI

ORIENTADOR: PAULO CESAR PIQUINI

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 11 de agosto de 2009.

Neste trabalho realizou-se o estudo de clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃, através de um estudo teórico utilizando métodos de primeiros princípios. Procurou-se entender aspectos relacionados à estabilidade e ao momento magnético desses sistemas. Um teste da metodologia adotada foi realizado calculando-se as propriedades estruturais e eletrônicas dos *bulk* de Rh, Pd e Pt, com o estudo do parâmetro de rede de equilíbrio, *bulk modulus*, energia de coesão e densidade de estados (DOS). Estes resultados serviram ainda de referência para o estudo dos clusters. Para o estudo das propriedades dos clusters buscou-se inicialmente as estruturas atômicas de mínima energia desses sistemas. Aplicou-se uma estratégia baseada em cálculos de dinâmica molecular de altas temperaturas, que foi complementada com a inclusão de estruturas de alta simetria ou que possuíssem similaridade às estruturas propostas na literatura. Obteve-se de 25 a 40 estruturas para cada um dos clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃. Para Rh₁₃ e Pd₁₃ encontrou-se como estruturas mais estáveis as mesmas reportadas como mais estáveis na literatura, mas para Pt₁₃ obteve-se uma nova estrutura, ainda não reportada. Observou-se padrões estruturais no conjunto total de clusters obtidos, incluindo estados fundamentais e os de mais alta energia, tais como: (i) estruturas mais empacotadas, (ii) estruturas cúbicas mais abertas, (iii) estruturas em camadas e (iv) estruturas de baixa simetria. As estruturas obtidas como sendo as mais estáveis para Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃ mostram que o aumento da importância dos estados *d* para as ligações dos clusters leva a estruturas de baixa simetria e menores fatores de empacotamento. Aplicou-se o conceito de número de coordenação efetivo (ECN) para obtenção do número de coordenação e do comprimento médio de ligação dos clusters. O estudo do momento magnético resultou em valores que possuem ótima concordância com trabalhos da literatura. Constatou-se também a dependência não-linear do momento magnético em relação ao comprimento de ligação médio. As altas densidades de estado no nível de Fermi obtidas mostraram, ao mesmo tempo, a existência de grandes valores de momento magnético e baixa estabilidade energética para os clusters, seguindo o Critério de Stoner. A decomposição da DOS auxiliou na constatação da maior contribuição dos estados *d*, confirmando assim uma característica bem estabelecida para metais de transição. Por fim, a obtenção de frequências vibracionais positivas para todo o conjunto de estruturas obtidas revelou que estas constituem mínimos locais. As análises de comprimento médio de ligação, momento magnético, frequências vibracionais, DOS e número de coordenação efetivo mostraram que as estruturas resultantes obtidas seguem um padrão estrutural que depende da ocupação dos estados *d* da camada de valência.

Palavras-chave: clusters; estabilidade energética; momento magnético

ABSTRACT

Master's Dissertation
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

STUDY OF STRUCTURAL, ELECTRONIC AND MAGNETIC PROPERTIES OF Rh₁₃, Pd₁₃ AND Pt₁₃ CLUSTERS

AUTHOR: MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI

ADVISER: PAULO CESAR PIQUINI

Santa Maria, August 11, 2009.

This work shows a theoretical study of Rh₁₃, Pd₁₃, and Pt₁₃ clusters, using first principles methods. We sought to understand aspects of stability and magnetic moment for these systems. The employed methodology was tested by calculating the structural and electronic properties of bulk Rh, Pd and Pt, by studying the equilibrium lattice constants, bulk modulus, cohesion energies and density of states (DOS). These bulk results also serve as a reference for the study of clusters. To study the properties of clusters we initially search for the atomic structures of minimum energy for these systems. We implement a strategy to obtain the clusters structures which is based on high-temperature molecular dynamics calculations. This search was complemented by the addition high-symmetry structures or structures with similarity to those already proposed in the literature. We obtained among 25 and 40 structures for each of the Rh₁₃, Pd₁₃ and Pt₁₃ clusters. For Rh₁₃ and Pd₁₃ we find for the ground state the same structures reported in the literature, but for Pt₁₃ a new lowest energy structure was found. The resulting set of clusters, including ground state and higher energy structures show characteristic patterns as: (i) packed structures, (ii) open cubic-like structures, (iii) layered structures and (iv) low symmetry structures. The structures obtained as the most stable for Rh₁₃, Pd₁₃ and Pt₁₃ show that the increasing importance of *d* states for the binding of clusters leads to structures with low symmetry and small packing factors. The obtained magnetic moment values are excellent agreement with literature, with a nonlinear dependence on the average bond length. The high density of states at the Fermi level shows both the large magnetic moments and low energetic stability for the clusters, following the Stoner criterion. The decomposition of the DOS shows the large contribution of *d* levels to the close to Fermi energy, thus confirming a well established feature for transition metals. Positive vibrational frequencies for the whole set of the studied clusters revealed that the obtained structures are local minimum. The analysis of the average bond length, magnetic moment, vibrational frequencies, and effective coordination number show that the obtained structures follow a structural pattern that depends on the occupation of *d* states valence shell.

Keywords: clusters; energetic stability; magnetic moment

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	09
2	METODOLOGIA.....	17
2.1	Introdução	17
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	19
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	20
2.4	Teoremas de Hohenberg e Kohn.....	21
2.5	As equações de Kohn-Sham	23
2.6	Funcional de energia de troca e correlação.....	25
2.7	Funções de base	28
2.8	Pseudopotenciais.....	29
2.9	PAW – <i>Projected Augmented Wave</i>	32
2.10	VASP – <i>Vienna Ab-initio Simulation Package</i>	37
3	PROPRIEDADES DOS <i>BULK</i> DE Rh, Pd E Pt	38
3.1	Introdução	38
3.2	Estrutura cristalina: estudo de propriedades selecionadas	39
3.2.1	Definições.....	39
3.2.2	Cálculo de primeiros princípios para os cristais de Rh, Pd e Pt.....	43
3.2.3	Densidade de estados	47

3.3 O problema do magnetismo no <i>bulk</i> de Pd	51
4 CLUSTERS DE Rh ₁₃ , Pd ₁₃ E Pt ₁₃ EM FASE GASOSA	54
4.1 Introdução	54
4.2 Métodos para obtenção de estruturas de mínimo local em clusters.....	56
4.3 Resultados obtidos para Rh ₁₃ , Pd ₁₃ e Pt ₁₃	66
4.3.1 Energias relativas	66
4.3.2 Tendência das estruturas	70
4.3.3 Número de coordenação efetivo e comprimento de ligação médio	74
4.3.4 Momento magnético.....	81
4.3.5 DOS.....	87
4.3.6 Frequências de vibração	90
5 CONCLUSÃO.....	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93
APÊNDICE A – Critério de Stoner.....	103
APÊNDICE B – Pontos k.....	107

1 INTRODUÇÃO

Nesta última década temos presenciado um crescente desenvolvimento de pesquisas em nanociência com aplicações nas mais variadas áreas do conhecimento. Sem sombra de dúvidas, a principal motivação para o crescente interesse dessas pesquisas provém das novas características que surgem e/ou se alteram quando os sistemas físicos são manipulados em escalas nanométricas.

Os nano-objetos (objetos com dimensões de 1-100 nanômetros) são sistemas intermediários entre o átomo e o *bulk*, possuindo propriedades peculiares que, geralmente, diferem qualitativamente das propriedades de suas partes constituintes, os átomos, e de seus pedaços macroscópicos de matéria, *bulk*. Essas propriedades variam com o tamanho dos nano-objetos, o que abre a possibilidade de serem controladas durante o processo de formação desses sistemas.

Nano clusters ocupam um importante lugar entre os nano-objetos, pois são considerados os “blocos de construção” da nanociência. Nano clusters, ou simplesmente clusters, são agregados de átomos ou moléculas de tamanho nanométrico, que contém um número de partículas que pode ir de poucas unidades (~10 átomos) até milhares de componentes (~ 10^6 átomos) (Castleman & Bowen, 1996). O estudo desses sistemas além de ter sido importante por possibilitar o entendimento dos mecanismos básicos da formação do *bulk* evoluiu, atualmente, para uma área de grande relevância, com estudos diretamente voltados ao entendimento das propriedades de clusters.

Algumas vezes clusters são confundidos com moléculas, mas diferentemente de moléculas, nano clusters não possuem um tamanho ou composição fixos, já que essas características podem ser alteradas com a mudança nas condições de produção dos mesmos. Além disso, moléculas, por natureza, são estáveis sob condições ambiente, já os clusters, que são produzidos em laboratório, podem ser metaestáveis. Quando aproximados uns dos outros, os clusters podem se agregar, além de poderem reagir com gases do ambiente. Assim, embora todas as moléculas possam ser a princípio identificadas como clusters, poucos clusters podem ser chamados de moléculas.

Os clusters podem ser compostos por um único tipo de átomo ou molécula, sendo chamados de homogêneos, ou compostos por mais de um tipo, os heterogêneos. Podem ser neutros ou carregados. A coesão e união entre/nos clusters se dá através de: interações iônicas (por exemplo, clusters de NaCl), interação de van der Waals (clusters de gases raros), ligações químicas covalentes (clusters de Si) ou ligações metálicas (clusters de metais nobre ou de metais alcalinos).

As propriedades de clusters possuem uma forte dependência em relação ao tamanho, ou seja, a quantidade de átomos que os constituem. Quando muito grandes, elas tendem ao comportamento limite do *bulk*. Em tamanhos pequenos e intermediários, as propriedades dos clusters são muito sensíveis à quantidade de átomos e podem ser facilmente alteradas com a variação do tamanho dos clusters, devido aos efeitos de confinamento quântico e pelo fato de existir uma grande fração de átomos em sua superfície, o que acarreta em uma alta razão superfície/volume.

O fato de serem objetos pequenos e finitos faz com que nano clusters não possuam invariância translacional. Por essa razão, clusters podem apresentar estruturas não-cristalinas. No entanto, também pode-se gerar clusters a partir de pedaços do *bulk*, ou seja, com estruturas cristalinas. Por exemplo, é possível construir clusters de 13 átomos com um ordenamento de curto alcance que é similar ao encontrado nas fases cristalinas, como o ordenamento cuboctaédrico (CUB). Tomando um determinado átomo de uma rede cúbica de face centrada (fcc – *face centered cubic*) vemos que este átomo e seus primeiros vizinhos formam uma estrutura cuboctaédrica.

Estudos experimentais empregando técnicas de espectrometria de massa por tempo de voo (*time-of-flight mass spectrometry*), de clusters gerados por vaporização a laser (*laser-vaporization*), mostram que clusters com certos números de átomos possuem maior estabilidade relativa, sendo tais números chamados de “números mágicos”. Por exemplo, clusters de metais de transição (MT) ocorrem com maior frequência para os números 13, 55, 147, 309, 561 (Sakurai *et al.*, 1999; Knight *et al.*, 1984; Brack, 1993).

As variações de comportamentos e propriedades que ocorrem nos clusters, devido às mudanças no tamanho e na forma (geometria) desses, abrem a possibilidade para novas aplicações tecnológicas. Por exemplo, o ouro quando em dimensões macroscópicas não é um bom catalisador (Bond, 2002). Todavia, partículas de ouro de tamanho nanoscópico (clusters de Au₅₅ com tamanho de 1,5 nm) mostram um excelente desempenho como catalisadores para várias reações químicas (Turner, 2008). Assim, o entendimento da origem dessa atividade

catalítica em nano clusters com poucos átomos, tem motivado um grande número de estudos (Hvolbaek *et al.*, 2007; Gruene *et al.*, 2008).

Na área biológica, por exemplo, foi constatado que nano partículas de ouro podem interagir com segmentos de DNA (Alivisatos *et al.*, 1996; Mirkin *et al.*, 1996), podendo formar a base de um teste de fácil leitura para seqüências genéticas. Nanopartículas de ouro também foram estudadas no contexto de liberação seletiva de múltiplas drogas, em combinação com terapias de tratamento de doenças (Wijaya *et al.*, 2009; Farokhzad & Langer, 2009).

Clusters altamente estáveis exibem características únicas. Estudos experimentais em combinação com estudos teóricos de Bergeron *et al.* (2004) mostraram que o cluster de Al (Alumínio) com 13 átomos, comporta-se como uma espécie de super-átomo. Outro trabalho para clusters de Al com poucos átomos (16-18 átomos) mostra que os mesmos atuam como catalisadores quebrando moléculas de água e gerando gás hidrogênio (H₂) (Roach *et al.*, 2009).

Outra importante motivação são os estudos de Pan *et al.* (2007), que mostram um aumento na produção de etanol com nanopartículas de Rh (Ródio) confinadas em um nanotubo de carbono (CNT), em comparação com o processo que envolve partículas de Rh sobre suportes óxidos. Isso comprova as vantagens de combinar nanopartículas de MT com outras estruturas, no caso os CNTs.

Um aspecto relevante em relação a clusters nanométricos de MT são as profundas alterações nas propriedades físicas e químicas devido à redução dimensional. O grande aumento na razão superfície/volume é muito importante no contexto de nanocatálise e constitui o foco principal das aplicações de clusters de MT (Henry, 1998).

Ródio (Rh), Paládio (Pd) e Platina (Pt) são os três principais componentes utilizados como catalisadores no processo de combustão de veículos automotores em TWC (*Three-Way-Catalysts*). Assim, o estudo de nanoclusters desses três MT, para aplicação em TWC, mostra-se muito importante para o entendimento das alterações na eficiência do processo de catálise, bem como nos custos envolvidos. Além disso, nanopartículas de Rh, Pd e Pt na forma de *core-shell*, são utilizadas em catalisadores que combinam as propriedades de dois ou mais desses sistemas (Toshima, 2000; Meunier, 2008).

Vajda *et al.* (2009) realizaram estudos experimentais de clusters de Pt de tamanho subnanométrico, estabilizados sobre suportes, e mostraram que esses clusters são de 40 a 100 vezes mais ativos no processo de dehidrogenação oxidativa do propano, quando comparados a

estudos anteriores para catalisadores de Pt e V (Vanádio). Nesses estudos propõem-se a troca de matérias-primas petroquímicas por alcanos (hidrocarbonetos alifáticos saturados).

Metais de transição que são não-magnéticos na fase *bulk* podem apresentar grandes valores de momento magnético quando na configuração de nano clusters, como é o caso, por exemplo, do Rh_n ($n=12-32$) (Cox *et al.*, 1993 e 1994; Reddy *et al.*, 1993; Jeon & Lee, 2008). Tal fato leva a um grande interesse no campo de aplicações de armazenagem magnética e spintrônica. Dessa forma, clusters metálicos com tamanhos nano e subnanométricos possuem um amplo leque de aplicações, representando uma “ponte” entre ciência dos materiais, Química e Biologia (Castleman & Jena, 2006).

Em nosso trabalho, realizamos o estudo dos metais de transição Rh, Pd e Pt, na configuração de clusters com 13 átomos. Esses elementos metálicos são amplamente utilizados como catalisadores na indústria química, possuindo também diversas aplicações que, vão desde contatos elétricos até utensílios cirúrgicos. Rh, Pd e Pt têm como números atômicos 45, 46 e 78, respectivamente, e ocupam os grupos 9 (Rh) e 10 (Pd e Pt) da tabela periódica. Mais especificamente, Rh, Pd e Pt são largamente utilizados em TWC, como já mencionado, onde participam da conversão de substâncias tóxicas (CO , NO_x e hidrocarbonetos) para não-tóxicas (N_2 , CO_2 e H_2O). Portanto, clusters de Rh, Pd e Pt desempenham um papel fundamental na redução da poluição emitida por veículos automotores. Contudo, o custo desses componentes é alto, sendo que o Rh é aproximadamente 10 vezes mais caro que o Ouro. Uma alternativa para a redução do custo de dispositivos catalíticos seria a utilização de nanopartículas de Rh, Pd e Pt suportadas sobre óxidos, no lugar das atuais partículas macroscópicas. Portanto, o estudo dessas nanopartículas é objeto de grande interesse nos últimos anos, principalmente devido ao surgimento de resultados experimentais que comprovam uma melhor performance das nanopartículas em relação aos seus respectivos *bulk*. A escolha de clusters com treze átomos possui uma justificativa bem fundamentada na constatação de que este é um número mágico para metais de transição, além do fato, de clusters com 13 átomos serem ativos quimicamente.

O ponto de partida para o entendimento das propriedades de clusters está na determinação de suas estruturas de equilíbrio. Todavia, a identificação direta da estrutura atômica de clusters por técnicas experimentais é muito difícil e os trabalhos experimentais conseguem contribuir apenas de forma indireta. Por exemplo, a investigação de propriedades magnéticas de clusters a partir de experimentos que são variações do experimento de Stern-Gerlach e usam a deflexão de um feixe molecular (Cox *et al.*, 1993 e 1994). Estes resultados experimentais auxiliam os estudos teóricos na medida em que fornecem dados, os quais

deveriam ser reproduzidos teoricamente. Por tais motivos, cálculos teóricos, via simulação computacional, têm um importante papel na busca do estabelecimento da estrutura atômica de clusters.

O aprimoramento da capacidade computacional e o aperfeiçoamento dos métodos de cálculo possibilitaram o estudo de problemas físicos relevantes, como os clusters de metais de transição com dimensões nanométricas. Estes estudos teóricos são uma alternativa muito mais econômica do que ensaios experimentais.

Por conseguinte, a primeira questão a ser respondida é: dado o tamanho e a composição de um cluster, qual é sua estrutura mais estável? Para responder essa questão, seria necessário encontrar o mínimo global sobre a superfície de energia potencial dos clusters (Wales, 2003). Entretanto, essa tarefa é muito complicada, já que a superfície de energia potencial é produto das interações elementares entre os constituintes dos clusters, sendo muito complexa, com um número muito grande de mínimos locais.

Na literatura pode-se encontrar algumas alternativas para a busca do mínimo global e, conseqüentemente de propriedades físicas decorrentes desta estrutura. Muitos estudos da estrutura de clusters baseiam-se em cálculos teóricos de primeiros princípios que, em sua maioria, empregam a DFT (*Density Functional Theory*). Por exemplo,

- Reddy *et al.* (1993) realizaram cálculos utilizando as geometrias icosaédricas e cuboctaédricas para clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Ru₁₃ e obtiveram, no caso dos clusters de Rh, um momento magnético gigante, com valor de 1,62 μ_B por átomo e para Pd o valor de 0,12 μ_B ;
- Li *et al.* (1995) realizaram cálculos para clusters de Rh com diferentes quantidades de átomos. Para os clusters com treze átomos utilizaram a estrutura icosaédrica e, obtiveram um momento magnético de 0,69 μ_B por átomo;
- Reddy *et al.* (1999) apontaram a estrutura icosaédrica como sendo a mais estável com um momento magnético de 1,15 μ_B por átomo, em clusters de Rh;
- Granja *et al.* (2002) encontraram a existência de um padrão de crescimento tipo icosaédrico para os clusters de Rh com um momento de 1,26 μ_B por átomo;
- Wang & Ge (2002) realizaram um estudo de clusters de Rh de 2 a 55 átomos e, mostraram que a estabilidade desses clusters aumenta, de estruturas lineares para planares e, só então, para estruturas tridimensionais fechadas, obtendo o valor de 1,30 μ_B por átomo para Rh₁₃;

- Zhang *et al.* (2003) realizou um extenso estudo da estabilidade de clusters de Pd₁₃ e encontraram o icosaedro como estrutura mais estável, com um momento magnético de 0,62 μ_B por átomo;
- Kumar & Kawazoe (2002) também encontraram a estrutura icosaédrica como sendo a mais estável e um momento magnético de 0,61 μ_B por átomo;
- Watari & Onishi (1998), por outro lado, encontraram o cuboctaedro como estrutura mais estável para clusters de Pd₁₃ e Pt₁₃;
- Apra & Fortunelli (2003) obtiveram o decaedro como sendo o estado fundamental para os clusters de Pt com 13 átomos;
- Chang & Chou (2004) realizaram cálculos para vários MT e, encontraram a estrutura BBP (*Buckled Bi-Planar*) como sendo a mais estável, obtendo um momento magnético de 1,31 μ_B por átomo para Rh₁₃ e 0,31 μ_B por átomo para Pd₁₃;
- Bae *et al.* (2004) estudaram o comportamento magnético de clusters de Rh com até quinze átomos e obtiveram um crescimento de estruturas não-icosaédricas, com clusters tipo gaiola (*cage*), como sendo os mais estáveis. Mostraram ainda, que clusters de Rh com treze átomos em geral preferem estruturas mais abertas, sem átomos no centro como até então era reportado, e encontrando um momento magnético de 1,31 μ_B por átomo;
- Xiao & Wang (2004) fizeram uma interessante discussão sobre a estrutura de clusters de Pt e encontraram que clusters acima de nove átomos possuem estruturas planares tão estáveis quanto estruturas tridimensionais e obtiveram um momento magnético por átomo de 0,61 μ_B ;
- Bae *et al.* (2005) encontraram estruturas cúbicas simples como sendo as mais favoráveis para clusters de Rh, obtendo para Rh₁₃ a estrutura DC (*double-cube*) com dois cubos empilhados e o décimo terceiro átomo na posição central de uma das faces laterais, realizando quatro ligações, sendo que 0,69 μ_B foi o momento magnético encontrado por átomo;
- Rogan *et al.* (2005) estudaram clusters de Pd com 13 átomos e obtiveram a estrutura icosaédrica como sendo a mais estável;
- Rogan *et al.* (2006), obtiveram a estrutura bi-planar como sendo a mais estável para clusters de Rh₁₃ e novamente, a estrutura icosaédrica como sendo a mais estável para os clusters de Pd₁₃;

- Kumar & Kawazoe (2008) realizaram cálculos para clusters de Pt, mostrando que estruturas planares são preferidas em clusters com até nove átomos, enquanto estruturas em camada e piramidais são preferidas para clusters com 10 – 20 átomos. Encontraram ainda um fraco ferromagnetismo com Pt₁₃ possuindo um momento magnético de 0,15 μ_B por átomo;
- Sun *et al.* (2008) realizaram um estudo de 26 metais de transição, buscando as estruturas de mais baixa energia e obtiveram: para o cluster de Rh₁₃ uma estrutura cúbica (formada por dois cubos empilhados e o décimo terceiro átomo ligado a uma das faces), para o cluster de Pd₁₃ a estrutura icosaédrica e para o cluster de Pt₁₃ uma estrutura na forma de um prisma trigonal;
- finalmente, Wang & Johnson (2007) realizaram o cálculo para os clusters de Rh, Pd e Pt com treze átomos encontrando as estruturas mais estáveis para esses sistemas reportadas até então.

Reportam-se também muitos trabalhos teóricos que utilizam outras metodologias de cálculo, diferentes da DFT. Como por exemplo,

- Stave & Depristo (1992) utilizaram a teoria *corrected effective medium* juntamente com otimizações estruturais via *simulated annealing* e obtiveram o icosaedro como a estrutura de mínima energia para Pd₁₃;
- Sachdev *et al.* (1992) através de cálculos de potencial atômico embebido, combinados com cálculos de *simulated annealing* encontraram isômeros de baixa simetria para clusters de Pt com 13 e com 55 átomos;
- Piveteau *et al.* (1996) utilizando modelos *tight-binding* realizaram o estudo de clusters de MT com treze átomos nas estruturas icosaédricas e cuboctaédricas, obtendo para os clusters Rh₁₃ e Pd₁₃ um fraco ferromagnetismo;
- Barreteau *et al.* (2000) realizaram cálculos para clusters de Rh e Pd a partir de um modelo *tight-binding spd*. Baseados em parâmetros obtidos dos respectivos *bulk* desses materiais, estudaram clusters de treze átomos com estruturas icosaédricas e cuboctaédricas, e obtiveram para ambos os clusters a estrutura icosaédrica como a mais estável e um momento magnético de 1,15 μ_B e 0,15 μ_B , respectivamente para Rh e Pd;
- Sun *et al.* (2001) usando potenciais empíricos e algoritmo genético, estudaram clusters de Rh₁₃, obtendo a estrutura do icosaédro distorcido como sendo a estrutura de mais baixa energia e obtiveram um momento magnético de 0,41 μ_B por átomo para esse cluster;

- Balleto *et al.* (2002) através de modelos semi-empíricos encontraram o icosaedro como estrutura preferencial para os clusters de Pt₁₃.

Existem também alguns trabalhos experimentais relacionados aos clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃ que são reportados. Como por exemplo,

- Liu *et al.* (2006) realizaram medidas de magnetização em clusters de Pt com 13 ± 2 átomos em zeolitas e confirmaram a polarização magnética, correspondente a um momento magnético de $0,65 \mu_B$ por átomo;
- Jeon & Lee (2008) produziram nanopartículas de Rh e Pd em solução química, com diâmetros de 3 e 4 nm e realizaram estudos obtendo que as nanopartículas desses metais de transição são ferromagnéticas.

Dessa forma, como vimos nos três conjuntos de referências acima, existem basicamente dois problemas relacionados a clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃ que são muito relevantes e que nos propusemos a estudar: a estabilidade e o momento magnético. Para isso, primeiramente, estudamos as propriedades estruturais para os *bulk* de Rh, Pd e Pt. Em seguida, determinamos as estruturas mais estáveis para os clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃. Finalmente, relacionamos e buscamos tendências das propriedades que explicassem a estabilidade desses clusters.

A dissertação organiza-se da seguinte maneira: no capítulo 2 descrevemos a metodologia adotada para os cálculos realizados nesse trabalho, onde descrevemos o método utilizado. No capítulo 3 realizamos os cálculos de propriedades estruturais para os *bulk* de Rh, Pd e Pt, que servem, não só de teste para a metodologia empregada, já que são cálculos que podem ser comparados com a literatura, mas também consiste na obtenção de uma referência para posterior comparação com os resultados para os nano clusters destes elementos. No capítulo 4 mostramos os resultados e discussões dos cálculos realizados para obtenção das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas para os nano clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃. O capítulo 5 contém nossas conclusões.

2 METODOLOGIA

2.1 Introdução

Com o surgimento da Mecânica Quântica foram desenvolvidos vários modelos capazes de prever e dar um entendimento satisfatório de propriedades físicas e químicas da matéria de um ponto de vista microscópico.

Através do estudo da estrutura eletrônica de um sólido pode-se determinar suas propriedades, sejam elas eletrônicas, óticas ou magnéticas. Embora a mecânica quântica possibilite o cálculo das propriedades de qualquer molécula ou cristal a partir da equação de Schroedinger, uma solução exata desta equação para sistemas multieletrônicos não é possível, devido principalmente ao acoplamento elétron-elétron via interação Coulombiana.

Assim, foram sendo introduzidos modelos para reduzir a complexidade matemática envolvida, a partir de aproximações que tornassem possíveis a determinação das propriedades eletrônicas nos sólidos. Vários métodos foram desenvolvidos, porém a efetivação dos mesmos só se deu graças ao avanço computacional que permitiu uma maior eficiência na utilização desses métodos.

Em Mecânica Quântica, resolver um sistema significa buscar uma solução para a equação de Schroedinger,

$$-i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = H\Psi(\vec{r}, t) \quad (1)$$

onde H é o operador Hamiltoniano. Devemos resolver a equação (1) e determinar a $\Psi(\vec{r}, t)$, chamada de função de onda, que descreve o estado físico deste sistema. A partir da solução da equação de Schroedinger (com a obtenção de $\Psi(\vec{r}, t)$) é possível determinar propriedades e obter as informações necessárias para caracterização do sistema. Limitando nossa abordagem a casos onde a energia potencial não depende do tempo, a técnica de separação de variáveis permite escrever a função de onda como um produto de uma função dependente só das coordenadas e uma função dependente do tempo,

$$\Psi(\vec{r}, t) = \Phi(\vec{r})T(t). \quad (2)$$

A substituição da expressão acima na equação de Schroedinger resulta em uma solução temporal que é relativamente simples e válida para qualquer sistema de interesse. Isto leva a uma equação que é denominada de equação de Schroedinger independente do tempo,

$$\hat{H}\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Phi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3)$$

que deve ser resolvida, onde o Hamiltoniano, \hat{H} , é dado por:

$$\hat{H}(\vec{r}, \vec{R}) = \hat{T}_n(\vec{R}) + \hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{n-e}(\vec{r}, \vec{R}) + \hat{V}_{e-e}(\vec{r}) + \hat{V}_{n-n}(\vec{R}). \quad (4)$$

O termo do lado esquerdo da equação (4) representa o Hamiltoniano de Schroedinger de muitos corpos independente do tempo. Ele é dado em termos das coordenadas eletrônicas (\vec{r}) e das coordenadas nucleares (\vec{R}). O primeiro termo do lado direito da expressão (4) é a energia cinética dos M núcleos do sistema,

$$\hat{T}_n(\vec{R}) = \sum_{\alpha=1}^M \frac{(-i\hbar\nabla_{\vec{R}\alpha})^2}{2M_\alpha} \quad (5)$$

com

$$\nabla_{\vec{R}\alpha} = \frac{\partial}{\partial \vec{R}\alpha}. \quad (6)$$

O segundo termo da expressão (4) é a energia cinética dos N elétrons,

$$\hat{T}_e(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \frac{(-i\hbar\nabla_i)^2}{2m} \quad (7)$$

com

$$\nabla_i = \nabla_{r_i} \quad (8)$$

e r_i sendo a posição do elétron i . O terceiro termo da expressão (4) representa a interação elétron-núcleo,

$$\hat{V}_{n-e}(\vec{r}, \vec{R}) = -\sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}. \quad (9)$$

O quarto termo da expressão (4) representa a interação elétron-elétron,

$$\hat{V}_{e-e}(\vec{r}) = \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}. \quad (10)$$

E o quinto termo da expressão (4) representa a interação núcleo-núcleo,

$$\hat{V}_{n-n}(\vec{R}) = \sum_{\alpha<\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}. \quad (11)$$

O Hamiltoniano da expressão (4) representa um problema de muitos corpos. Ele apresenta a descrição de um sistema de N elétrons interagindo entre si e com M núcleos, que também interagem entre si. A solução exata para esse problema acoplado é inexistente, logo devem ser feitas algumas aproximações.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A primeira aproximação realizada é justamente o desacoplamento entre a parte eletrônica e os núcleos atômicos, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer (aproximação adiabática) (Born & Oppenheimer, 1927; Born & Huang, 1954). Esta aproximação baseia-se no fato dos núcleos possuírem massas muito maiores que os elétrons. A razão (massa do próton)/(massa do elétron) é de 1836,1. Dessa forma, a velocidade dos elétrons é maior que a dos núcleos e pode-se então supor que os primeiros reagem instantaneamente aos movimentos dos segundos, ou seja, para cada configuração iônica particular temos os elétrons em seu estado fundamental. Baseando-se nesse fato, assume-se que o movimento dos dois subsistemas (elétrons e núcleos) é desacoplado, isto é, os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos. O problema da parte eletrônica é tratado considerando-se os núcleos como fixos e o Hamiltoniano dado pela expressão (4) é aproximado por um Hamiltoniano eletrônico dado pela expressão:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (12)$$

onde tomamos, $\hat{T}_n = 0$ e $\hat{V}_{n-n} = const.$

Matematicamente, a aproximação de Born-Oppenheimer permite escrever a função de onda de muitos corpos como um produto das funções de onda dos núcleos pela função de onda dos elétrons da seguinte forma:

$$\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi^n(\vec{R})\psi^e(\vec{r}, \vec{R}). \quad (13)$$

As coordenadas nucleares não são variáveis, mas sim parâmetros para a função de onda eletrônica.

A equação de Schroedinger para a parte eletrônica pode ser escrita como:

$$\hat{H}_e \psi^e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_k; \vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) = E_k(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_k) \psi^e(\vec{R}_1, \dots, \vec{R}_k; \vec{r}_1 \sigma_1, \dots, \vec{r}_N \sigma_N) \quad (14)$$

onde os R_i são parâmetros e σ_N são as coordenadas de spin dos N elétrons.

Desta primeira aproximação obtém-se um problema quântico de muitos corpos que é mais simples que o original. No entanto, a solução exata é ainda impossível (a menos que $N=1$) devido ao termo de interação elétron-elétron. Deve-se então introduzir aproximações que permitam resolver o problema de muitos elétrons acoplados.

Há dois métodos mais utilizados para a solução do problema posto pelo Hamiltoniano de muitos corpos dado pela expressão (12), dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. O Método de Hartree-Fock (H-F) e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*).

No método de Hartree-Fock a função de onda eletrônica do sistema é escrita como um produto antisimétrico de orbitais de um elétron, também conhecido como determinante de Slater. A idéia básica da aproximação de Hartree-Fock é transformar o problema de n elétrons em n problemas de um elétron, ou seja, é uma aproximação de campo médio. A implicação disso é que a correlação eletrônica acaba não sendo tratada. Todavia, a interação de troca, ou seja, a interação dos elétrons devido ao seu spin é tratada de forma exata.

Métodos pós H-F como a interação de configurações, por exemplo, buscam corrigir as deficiências desse método, porém, são muito custosos computacionalmente. A teoria de perturbação de Mollet-Plesset (MP) de primeira ordem, de segunda ordem (MP2), terceira ordem (MP3 = MP2 + 3º ordem) e quarta ordem (MP4 = MP3 + 4º ordem) consiste no método *ab initio* pós H-F que se enquadra como sendo um dos métodos mais simples para obtenção da energia de correlação. Todavia, sua aplicação em sistemas físicos de interesse demanda enormes recursos computacionais.

A DFT é atualmente a mais empregada em cálculos de estrutura eletrônica de primeiros princípios, principalmente, por causa dos bons resultados fornecidos frente a eficiência computacional que apresenta. Um maior detalhamento sobre DFT será dado na próxima seção já que DFT foi o método que empregamos em todos os cálculos realizados nesse trabalho.

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

No decorrer das últimas décadas, cálculos de estrutura eletrônica têm fornecido significativas contribuições para o entendimento de propriedades do estado-sólido. Em sua grande maioria, esses cálculos são baseados na teoria do funcional da densidade (Hohenberg

et al., 1964; Kohn *et al.*, 1965). Com a DFT é possível mapear o estado fundamental de um gás de elétrons interagentes no estado fundamental de elétrons não-interagentes que experimentam um potencial efetivo.

Em DFT a quantidade fundamental é a densidade eletrônica do sistema, em detrimento da função de onda multieletrônica. Enquanto a função de onda necessita de $3N$ variáveis para a sua descrição, onde N é o número de elétrons do sistema, a densidade é uma função real da posição (3 variáveis espaciais).

A idéia inicial para o desenvolvimento da DFT surgiu do método de Thomas-Fermi na década de 20 (Thomas, 1926; Fermi, 1928). Este era um método que tinha como variável básica a densidade eletrônica e que se propunha a resolver o problema de muitos elétrons.

Hohenberg e Kohn mostraram que existe uma relação unívoca entre a densidade eletrônica do estado fundamental e o potencial externo no qual os elétrons residem. A cada potencial estará associada uma única densidade eletrônica.

Dentro da DFT a energia total pode ser escrita como um funcional da densidade,

$$E[\rho] = T[\rho] + V[\rho] + U_{ee}[\rho] \quad (15)$$

onde o primeiro termo do lado esquerdo é a energia cinética de elétrons não interagentes, o segundo termo é o potencial de Hartree e o terceiro termo é a energia da interação elétron-elétron.

A densidade eletrônica está sujeita ao vínculo da conservação da carga do sistema,

$$\int d\vec{r} \rho(\vec{r}) = N_e \quad (16)$$

onde N_e é o número total de elétrons.

2.4 Teoremas de Hohenberg e Kohn

O estabelecimento da DFT deu-se em 1964, com Hohenberg e Kohn, através da formulação de dois teoremas. Os teoremas afirmam que:

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

Demonstração: supõe-se que dois potenciais externos diferentes, $v(\vec{r})$ e $v'(\vec{r})$, correspondentes aos Hamiltonianos H e H' com funções de onda do estado fundamental φ e φ' , respectivamente, levam à mesma densidade $\rho(\vec{r})$ para o estado fundamental. Temos assim que:

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = E_0 \quad \text{e} \quad \langle \varphi' | H' | \varphi' \rangle = E'_0. \quad (17)$$

Logo,

$$\langle \langle \varphi | H | \varphi \rangle \rangle = E_0 < \langle \langle \varphi' | H | \varphi' \rangle \rangle = \langle \varphi' | H | \varphi' \rangle + \langle \varphi' | H - H' | \varphi' \rangle \quad (18)$$

onde:

$$\langle \varphi' | H | \varphi' \rangle + \langle \varphi' | H - H' | \varphi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (19)$$

Por outro lado temos:

$$\langle \langle \varphi' | H' | \varphi' \rangle \rangle = E'_0 < \langle \langle \varphi | H' | \varphi \rangle \rangle = \langle \varphi | H' | \varphi \rangle + \langle \varphi | H' - H | \varphi \rangle \quad (20)$$

onde:

$$\langle \varphi | H' | \varphi \rangle + \langle \varphi | H' - H | \varphi \rangle = E_0 - \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (21)$$

Das equações acima, temos que:

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r} \quad (22)$$

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (23)$$

Somando as equações (22) e (23), temos:

$$(E_0 + E'_0) < (E_0 + E'_0). \quad (24)$$

O que é um absurdo. Desse modo, dois potenciais externos diferentes não podem corresponder à mesma densidade. Assim, $v(\vec{r})$ é funcional único de $\rho(\vec{r})$.

2º Teorema: A energia do estado fundamental obedece a um princípio variacional e é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ correta. O funcional da energia total do estado fundamental corresponde a:

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{V} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V}_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (25)$$

onde $F_{HK}[\rho]$ é o funcional da densidade de Hohenberg – Kohn, e é universal. A energia proveniente do potencial externo $E_{V_{ext}}[\rho]$ atinge seu valor mínimo (igual a energia do estado fundamental) para a verdadeira densidade do estado fundamental correspondente a V_{ext} , ou seja,

$$E_{V_{ext}}[\rho_0] \leq E_{V_{ext}}[\rho']. \quad (26)$$

Restrito a condição,

$$N[\rho] = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (27)$$

A energia calculada para qualquer densidade ρ' que não a densidade do estado fundamental sempre será maior ou igual a energia do estado fundamental.

2.5 As equações de Kohn-Sham

Existe um número infinito de possíveis densidades, mas apenas uma, a do estado fundamental, ρ_0 , é a que minimiza $E_{\text{vext}}[\rho]$. Assim, quando $E_{\text{vext}}[\rho]$ for avaliado para a densidade ρ_0 ter-se-á a energia do estado fundamental. O funcional da densidade $F_{\text{HK}}[\rho]$ é universal, pois contém a mesma forma funcional para todos os sistemas eletrônicos. A partir de agora passaremos a utilizar unidades atômicas para simplificar a notação.

A equação (25) pode ser reescrita como (Kohn *et al.*, 1965),

$$E[\rho] = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + G[\rho] \quad (28)$$

onde o segundo termo do lado direito é a energia devido a interação Coulombiana clássica entre os elétrons e $G[\rho]$ é um funcional universal da densidade e será escrito como:

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (29)$$

onde $T_s[\rho]$ é a energia cinética de elétrons não interagentes e $E_{\text{xc}}[\rho]$ é o funcional de energia de troca e correlação do sistema interagente. O termo $E_{\text{xc}}[\rho]$ deveria incluir todas as contribuições energéticas não contadas: a energia de troca, a energia de correlação, uma porção da energia cinética que corresponde à diferença de energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes e um sistema de elétrons interagentes e a correção para a auto-interação introduzida pelo potencial de Coulomb clássico.

Minimizando a expressão (28) em relação à densidade eletrônica obtém-se:

$$\int \delta \rho(\vec{r}) \left\{ \xi(\vec{r}) + \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + \mu_{\text{xc}}(\rho(\vec{r})) \right\} d\vec{r} = 0 \quad (30)$$

com

$$\xi(\vec{r}) = v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (31)$$

e

$$\mu_{xc}(\rho) = d(E_{xc}(\rho))/d\rho \quad (32)$$

é o potencial de troca e correlação do gás de elétrons uniforme de densidade ρ . A equação (30) acima mostra que a densidade eletrônica, que minimiza o funcional da energia de H-K, pode ser encontrada a partir dos zeros do operador que aparece no integrando dessa equação. Determinar os zeros da equação (30) é equivalente a resolver a equação de partícula única dada por:

$$\{-1/2\nabla^2 + [\xi(\vec{r}) + \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))]\}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i \quad (33)$$

onde tomamos

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 \quad (34)$$

com N sendo o número de elétrons. As equações (33) e (34) constituem as equações de Kohn-Sham (KS). A equação (34) é uma relação para obter a densidade através dos orbitais de KS.

As equações de (31) a (33) podem ser resolvidas auto-consistentemente: inicialmente assume-se uma $\rho(\vec{r})$, daí constrói-se $\xi(\vec{r})$ de (31) e $\mu_{xc}(\rho)$ de (32) e acha-se uma nova densidade $\rho(\vec{r})$ de (33) e (34).

Uma vez obtida a densidade eletrônica auto – consistentemente (equação (34)) de acordo com o procedimento descrito acima, a energia eletrônica total do estado fundamental será dada por:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + \int \rho(\vec{r})[E_{xc}(\rho(\vec{r})) - \mu_{xc}(\rho(\vec{r}))]d\vec{r} \quad (35)$$

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \mu_{xc}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (36)$$

onde a soma no primeiro termo do lado direito da equação (36) ocorre sobre todos os estados ocupados.

Nesse sentido, as equações de K-S constituem-se em um conjunto de equações de partícula única que são muito mais fáceis de serem resolvidas que a equação de Schroedinger acoplada, especialmente para um grande número de elétrons. Todavia, a forma exata do funcional de energia de troca e correlação, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, é desconhecida e aproximações são necessárias para a realização dos cálculos.

Sem sombra de dúvidas, uma das maiores dificuldades em cálculos de estrutura eletrônica é quantificar corretamente as interações elétron-elétron, que provocam efeitos que implicam nas chamadas energias de troca (*exchange energy*) e correlação (*correlation*

energy). Sendo assim, a maior fonte de erro na DFT é a natureza aproximada do funcional de troca e correlação, uma vez que a expressão exata desse funcional não é conhecida. Entre as aproximações utilizadas estão: a aproximação da densidade local (LDA – *Local Density Approximation*) (Ceperley & Alder, 1980) e os vários tipos de aproximação do gradiente generalizado (GGA – *Generalized Gradient Approximation*) (Perdew *et al.*, 1996).

2.6 Funcional de energia de troca e correlação

O termo de troca e correlação na forma funcional é escrito como:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}([\rho(\vec{r})], \vec{r}) d\vec{r} \quad (37)$$

onde $\varepsilon_{xc}([\rho(\vec{r})], \vec{r})$ é a energia de troca e correlação exata por partícula. Esse funcional pode ser particionado no funcional de troca mais o funcional de correlação:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})]. \quad (38)$$

O termo de troca varia devido ao fato da função de onda multieletrônica ter que ser antissimétrica frente à troca de coordenadas entre dois elétrons. O termo de correlação se altera devido ao fato do movimento de um elétron ser correlacionado com o movimento de todos os outros, isto é, a posição instantânea de um elétron depende das posições de todos os outros elétrons.

A forma exata do termo de troca é definida pelo método de H-F enquanto o termo de correlação é desconhecido. Logo, aproximações devem ser feitas para que se possa contornar essa dificuldade. Os dois tipos de aproximações mais utilizados: LDA e GGA são discutidos a seguir.

A primeira tentativa de obter o funcional de troca e correlação foi a aproximação da densidade local (LDA). Essa aproximação consiste na forma mais simples de escrever o funcional de troca e correlação. Para isso escreve-se ε_{xc} como a energia por partícula de um gás de elétrons homogêneo de densidade ρ .

Na LDA a energia de troca e correlação é descrita como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (39)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica no ponto \vec{r} e $\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}$ é a densidade de energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo. Dentro da aproximação LDA, a densidade de

energia de troca e correlação é determinada a partir do valor da densidade eletrônica em cada ponto \vec{r} .

Então, o correspondente potencial de troca e correlação de densidade local é dado por:

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial[\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r}))]}{\partial\rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r}))}{\partial\rho(\vec{r})}. \quad (40)$$

A energia de troca e correlação por partícula pode ser escrita como uma soma da energia de troca e da energia de correlação para um gás de elétrons homogêneo:

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho) = \varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho) + \varepsilon_c^{\text{hom}}(\rho) \quad (41)$$

onde a energia de troca possui uma forma exata proveniente do método de H-F:

$$\varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{1/3}. \quad (42)$$

Intensos trabalhos teóricos e computacionais têm sido realizados para se obter uma boa estimativa da energia de correlação de um gás de elétrons, já que a forma exata da energia de correlação não é conhecida. Destaca-se a bastante usada parametrização de Perdew & Zunger (1981) construída a partir dos resultados obtidos em cálculos de Monte Carlo Quântico por Ceperley & Alder (1980) para um gás de elétrons homogêneo.

Em um sólido não temos uma densidade de carga uniforme. Na região próxima ao núcleo a variação da densidade é muito alta enquanto na região intersticial a densidade de carga praticamente não sofre alterações. A LDA consiste em uma aproximação feita para aplicações em sistemas onde a densidade eletrônica é aproximadamente uniforme. Dessa forma, é muito complexa uma explicação de como a aproximação LDA funciona bem e, descreve de forma satisfatória muitos parâmetros estruturais (como o parâmetro de rede por exemplo) onde a densidade eletrônica está longe de ser uniforme.

Para os casos em que a densidade eletrônica não pode ser bem descrita por um modelo homogêneo utiliza-se a aproximação GGA, que leva em consideração não somente o valor da densidade eletrônica no ponto \vec{r} , mas também o gradiente da densidade eletrônica no ponto \vec{r} , onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada.

O funcional de troca e correlação é dado por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|) d\vec{r}. \quad (43)$$

Então o correspondente potencial de troca e correlação de gradiente generalizado é dado por:

$$V_{xc}^{GGA}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]}{\partial\rho(\vec{r})} = \frac{\partial f}{\partial\rho(\vec{r})} - \nabla \left(\frac{\partial f}{\partial|\nabla\rho(\vec{r})|} \right). \quad (44)$$

A função $f(\rho(\vec{r}), |\nabla\rho(\vec{r})|)$ não é unicamente definida e, diferentes funções têm sido propostas. Devido à utilização nesse trabalho, a proposta de Perdew *et al.* (1996) será brevemente descrita. Ela é designada como funcional PBE devido ao nome de seus autores: Perdew, Burke e Ernzerhof.

O funcional PBE consiste na verdade em uma simplificação da parametrização proposta por Perdew & Wang (1992) que é denominada de PW91. Em contraste com a construção do funcional PW91, que é designado satisfazer tantas condições exatas quanto possível, o funcional PBE é construído usando somente condições que são energeticamente significativas. O funcional de troca PBE é dado pela seguinte expressão:

$$E_x^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) F_x^{PBE}(s) d\vec{r} \quad (45)$$

onde:

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}} \quad (46)$$

com

$$s(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_F\rho(\vec{r})} \text{ e } \mu = \frac{\beta\pi^2}{3} \quad (47)$$

onde: $\beta = 0.066725$ e $k = 0.804$. k_F é o vetor de onda de Fermi e é dado por:

$$k_F(\vec{r}) = (3\pi^2\rho(\vec{r}))^{1/3}. \quad (48)$$

O funcional de correlação PBE é dado pela seguinte expressão:

$$E_c^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) H_c^{PBE}(r_s, t) d\vec{r} \quad (49)$$

onde:

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right] \quad (50)$$

com:

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, \quad A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{\left(\gamma e^{-\frac{\varepsilon_c}{\gamma}} - 1 \right)}, \quad t(\vec{r}) = \frac{|\nabla\rho(\vec{r})|}{2k_s\rho(\vec{r})} \text{ e } k_s = \sqrt{4k_F/\pi} \quad (51)$$

onde r_s consiste no raio de Seitz, t é um gradiente de densidade (*screening*) sem dimensão, A consiste em um parâmetro e k_s é o número de onda de Thomas-Fermi.

2.7 Funções de base

A tarefa primária da DFT é a solução das equações de KS para uma dada estrutura cristalina. No caso de átomos, pode-se resolver as equações de KS por um procedimento numérico direto (para pequenas moléculas isso também é possível (Becke, 1982 e 1983)). Para sistemas periódicos, a expansão dos orbitais de KS em um conjunto base é a melhor rota para se obter uma solução. Porém, na escolha de um conjunto base deve-se levar em consideração que as funções base sejam: (i) matematicamente simples para simplificar os cálculos e (ii) levar a resultados dentro da precisão desejada.

Dentre os conjuntos de base existentes, temos: (i) os conjuntos de base fixa, onde a função de onda é escrita como uma combinação linear de funções de base independentes da energia. Por exemplo, a Combinação Linear de Orbitais Atômicos (LCAO – *Linear Combination Orbital Atomic*); (ii) os conjuntos de base móvel, onde a função de onda é escrita como uma combinação linear de funções de base dependentes da energia, como exemplo, temos o conjunto das Ondas Planas Aumentadas (APW – *Augmented Plane Wave*) e o método KKR de Korringa-Kohn-Rostoker e (iii) os conjuntos lineares, onde a função de onda é escrita como uma combinação linear de funções de base independentes da energia mas que foram obtidas a partir de funções dependentes da energia. Estas funções dependem linearmente da energia, mas como são tomadas em um valor fixo de energia, essa dependência desaparece. Como exemplos temos a versão linearizada do método KKR, que é o método dos Orbitais Muffin-tin Linearizados (LMTO – *Linearized Muffin-Tin Orbital*) e a versão linearizada do método APW, que é o método das Ondas Planas Aumentadas Linearizadas (LAPW – *Linearized Augmented Plane Wave*).

Uma aproximação muito conhecida e empregada para o tratamento eletrônico é baseada no conceito de pseudopotencial (PP). A idéia por detrás do método de PP, é que as ligações químicas em moléculas e sólidos são dominadas pelos elétrons mais externos (de valência) de cada átomo. Os elétrons mais internos (de caroço), em boa aproximação, podem ser mantidos em uma configuração atômica, e seus orbitais não se alteram muito se o átomo é colocado em diferentes ambientes químicos. Assim, é possível levar em conta os elétrons de caroço através de um cálculo atômico e, determinar somente a densidade de valência auto – consistentemente para o sistema de interesse. A forma de gerar pseudopotenciais não é única. Temos os pseudopotenciais de Bachelet *et al.* (1982)), Kleinman & Bylander (1982)), Vanderbilt (1985) e Troulier & Martins (1991).

Para todos os cálculos realizados nesse trabalho empregamos o método das ondas aumentadas e projetadas (PAW – *Projected Augmented Wave*). Esse método foi desenvolvido por Blöchl (1994) e consiste em um método preciso e eficiente de cálculo da estrutura eletrônica de materiais. O PAW possui a vantagem de abranger muitas das idéias desenvolvidas na literatura de pseudopotenciais (Pickett, 1989; Payne *et al.*, 1992), ao mesmo tempo que retém informações sobre o correto comportamento nodal das funções de onda que descrevem os elétrons de valência.

2.8 Pseudopotenciais

O método PAW consiste em uma unificação de características do método de pseudopotenciais com o método de ondas planas aumentadas. Uma discussão sobre pseudopotenciais faz-se necessária, já que a descrição da estratégia de solução do método dos pseudopotenciais é parecida com a do método PAW.

A configuração de um átomo pode ser pensada como possuindo um núcleo atômico no centro, circundado por uma nuvem de elétrons de caroço que são fortemente ligados ao núcleo, e mais externamente, tem-se os elétrons de valência. Como estes últimos estão menos ligados ao núcleo atômico, as ligações químicas e as propriedades físicas são quase que somente dependentes deles.

Desse modo, seria interessante poder considerar apenas os elétrons de valência na descrição de um cristal, o que simplificaria os cálculos necessários. O método do pseudopotencial permite reduzir a complexidade envolvida com o cálculo da estrutura eletrônica dos materiais, uma vez que remove do problema a descrição explícita dos elétrons do caroço iônico.

Este método teve origem na aproximação das ondas planas ortogonalizadas (OPW – *Orthogonalized Plane Waves*), com Herring (1940). Originalmente os pseudopotenciais foram introduzidos para simplificar os cálculos de estrutura eletrônica, substituindo os elétrons de caroço e o forte potencial iônico por um pseudopotencial, atuando em pseudofunções de onda de valência. Herring utilizou como funções base um conjunto de ondas planas.

Para manter a ortogonalidade com as funções de onda dos elétrons da região do caroço, as funções de onda dos elétrons de valência devem oscilar fortemente nessa região. Assim, seriam necessárias muitas ondas planas para essa descrição, ou seja, uma

representação por ondas planas seria de alto custo. Somente com a teoria dos pseudopotenciais, o uso de ondas planas tornou-se possível.

Phillips & Kleinman (1959) mostraram que as OPWs de Herring (1940), podiam ser obtidas de um potencial repulsivo que cancelaria em parte o potencial nuclear e levaria a um pseudopotencial mais fraco. Eles propuseram a seguinte função de onda:

$$|\psi\rangle = |\phi\rangle + \sum_c b_c |\phi_c\rangle. \quad (52)$$

Que tem uma parte suave ϕ , que é a pseudofunção de onda (podendo ser expandida em ondas planas), mais uma combinação linear sobre as funções do caroço (ϕ_c). Substituindo na equação de Schroedinger chega-se a uma expressão para o termo V_{PS} que é o pseudopotencial (Teorema do Cancelamento de Phillips) (Phillips & Kleinman, 1959).

O método OPW fornece um pseudopotencial de caroço duro (com forte repulsão na origem) e também com alguns problemas referentes à normalização. Visando remediar esses problemas, introduziu-se uma família de pseudopotenciais independentes da energia, os pseudopotenciais de norma conservada (Hamann *et al.*, 1979). Eles possuem as seguintes propriedades:

- 1) os autovalores dos orbitais de valência obtidos com o uso do pseudopotencial devem ser iguais aos obtidos considerando-se todos os elétrons;
- 2) a pseudofunção de onda deve ser idêntica a função de todos os elétrons além do raio de caroço iônico;
- 3) a carga dentro do caroço iônico deve ser igual tanto para a pseudofunção como para a função de onda de todos os elétrons, e
- 4) o pseudopotencial continua a ser aplicável mesmo em situações diferentes do caso atômico (transferibilidade).

Felizmente, sabe-se que o caroço iônico, a região formada pelos núcleos e os elétrons mais internos, é pouco influenciada pelo ambiente que a cerca, sendo os elétrons de valência os responsáveis pelas interações químicas e pelas propriedades físicas de um sólido ou molécula.

Os elétrons de valência estão sujeitos a um potencial mais fraco e as funções de onda que representam seus orbitais, se aproximam de ondas planas. Dessa forma, os estados dos elétrons do caroço podem ser assumidos como fixos e um pseudopotencial pode ser construído para cada espécie atômica, o qual leva em conta os efeitos dos núcleos e dos elétrons do caroço. As pseudofunções de onda, correspondentes a esse potencial modificado,

não exibem as rápidas oscilações das funções de onda verdadeiras, reduzindo enormemente o número de ondas planas necessárias para sua representação.

Um pseudopotencial é construído de forma que ele seja mais suave e continue reproduzindo o potencial Coulombiano verdadeiro, a partir de um dado raio, chamado de raio do caroço. Similarmente, cada pseudofunção de onda deve “casar” (coincidir) com a função de onda correspondente, além do raio do caroço. Ilustra-se esses fatos com a Figura 1. As funções de onda de valência, que oscilam muito na região do caroço, são substituídas por uma pseudofunção de onda sem nós, suave na região do caroço e idêntica à função de onda de todos os elétrons na região de valência.

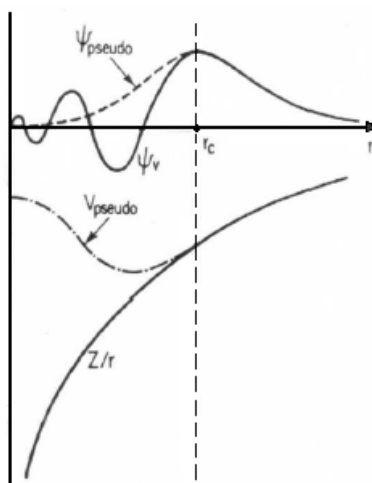


Figura 1 – Esquema comparativo entre a função de onda do cálculo com todos os elétrons (linha sólida) e a pseudofunção de onda (linha tracejada) e entre o potencial do cálculo com todos os elétrons (linha sólida) e o pseudopotencial (linha tracejada) (Payne *et al.*, 1992).

Além disso, as densidades de carga obtidas na região do caroço devem ser idênticas às densidades de carga verdadeiras. Então, a integral do quadrado das amplitudes das funções de onda reais e das pseudofunções, sobre a região do caroço, devem ser idênticas. Essa condição é conhecida como conservação da norma. Elétrons de valência com diferentes momentos angulares, estarão sujeitos a pseudopotenciais diferentes.

O desenvolvimento de pseudopotenciais de norma conservada, forneceu importantes contribuições no cálculo de propriedades do estado sólido usando ondas planas como funções base. Todavia, essa aproximação possui pouca utilidade para sistemas contendo orbitais de valência altamente localizados, como os elementos da primeira coluna da tabela periódica e átomos de metais de transição, devido a dificuldade de representar pseudofunções de onda localizadas em uma base de ondas planas. Pode-se melhorar o conjunto-base aumentando a suavidade das funções ou aumentando o raio de corte. Mas, existe sempre a limitação de que a

norma deve ser conservada, requerendo que a pseudocarga dentro do caroço combine com a função de onda de todos os elétrons.

No caso dos metais de transição, para que ocorra uma modelagem correta das propriedades de interesse, é necessário que ocorra uma boa descrição dos elétrons d . E como os elétrons dos estados d são muito localizados, são necessárias muitas ondas planas para reproduzir de forma precisa as propriedades de interesse. Dessa forma, o cálculo torna-se muito custoso do ponto de vista computacional. Uma solução alternativa para esse problema, foi proposto por Vanderbilt (1990) e são os pseudopotenciais ultra-suaves. Estes consistem em um pseudopotencial não local, obtido sem o vínculo de conservação da norma.

2.9 PAW – *Projected Augmented Wave*

Cálculos com metais de transição bastante eficientes podem ser realizados usando o método PAW. Dessa forma, PAW foi o método que empregamos para todos os cálculos realizados ao longo desse trabalho.

Uma forma de entendermos porque o PAW se adapta melhor ao nosso problema, pode ser obtida ao entendermos onde o método dos pseudopotenciais falha. Perto da região nuclear do átomo temos uma alta energia cinética dos elétrons. Devido ao Princípio de Pauli, as funções de onda eletrônicas oscilam muito rapidamente nessa região (ver Figura 2).

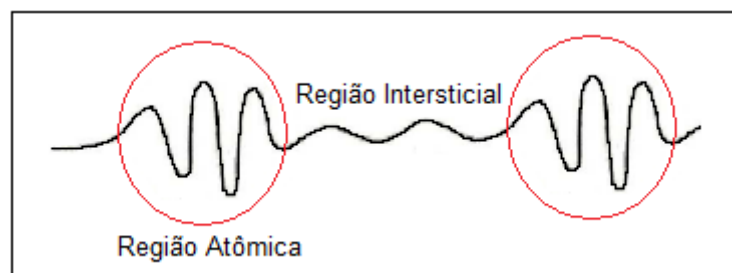


Figura 2 – Esquema representativo da ligação de dois átomos, diferenciando a região das esferas com rápidas oscilações da função de onda (devido ao forte potencial nuclear) da região entre as esferas (intersticial) com funções de ondas suaves.

No caso dos pseudopotenciais, a escolha imediata de funções para compor a base são ondas planas. Todavia, essa escolha não é a solução mais adequada, haja vista que a expansão finita em ondas planas não dá a melhor descrição para a região do caroço. Informações

fisicamente relevantes da região perto do núcleo, como informações da densidade de carga e da função de onda nessa região são distorcidas e até perdidas, já que a pseudofunção de onda é suave nessa região.

Para suprir esse problema, poderíamos pensar na proposta do método APW desenvolvido inicialmente por Slater (1937), onde o potencial periódico é suposto esfericamente simétrico dentro de esferas contendo os átomos e constante, fora das esferas, na região intersticial (ver Figura 2). Dentro das esferas a função de onda é expandida em harmônicos esféricos e soluções radiais da equação de Schroedinger e, fora das esferas a função de onda é expandida em ondas planas. As duas soluções devem ser unidas de forma contínua no raio de corte.

O método do projetor de ondas aumentadas (PAW) (Blöchl *et al.*, 1994) é na verdade uma combinação da versatilidade do método APW, com a simplicidade formal da aproximação dos pseudopotenciais. Esse método estende os métodos APW e de pseudopotenciais de forma natural, como um método de todos os elétrons com funções de ondas completas e um potencial apropriadamente determinado a partir da densidade de carga completa, e cuja precisão se compara aos mais precisos cálculos de estrutura eletrônica existentes.

A estratégia do método PAW consiste justamente em dividir a função de onda em partes, uma expansão de ondas parciais dentro de esferas centradas nos átomos e funções envelope fora das esferas. No raio das esferas, deve haver um casamento entre funções envelope e a expansão das ondas parciais. Dessa forma, a escolha do tamanho das esferas atômicas é um aspecto muito importante, não só o tamanho, mas também o casamento das funções de onda dentro e fora das esferas, que além de contínuo, deve ser válido para as derivadas primeiras também. O raio das esferas é escolhido de forma que não haja mais nodos na função de onda radial a partir deste valor de raio. O casamento na região do raio se dá através de projetores (ou funções projetoras).

O tratamento dos elétrons do caroço é relativamente mais simples, já que esses elétrons estão em camadas fechadas e suas funções de onda não são encontradas na vizinhança de outros átomos, conseqüentemente, acabam participando pouco das ligações químicas. Assim, a função de onda total (função de onda de todos os elétrons – *All Electrons* – AE) é dada por:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (\phi_i - \tilde{\phi}_i) \tilde{P}_i |\tilde{\psi}\rangle \quad (53)$$

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle - \sum_i (|\tilde{\phi}_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle. \quad (54)$$

Onde o índice i estende-se pelos sítios atômicos. O primeiro termo do lado direito da expressão (54) é a função de onda auxiliar, que é idêntica à função de onda AE fora das esferas (região atômica mostrada na Figura 2):

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle \quad (\text{fora da esfera}). \quad (55)$$

O segundo termo do lado direito da expressão (54) são funções de onda parciais. São soluções da equação de Schroedinger para o átomo isolado, constituídas por uma função radial multiplicada por harmônicos esféricos $|\phi_i\rangle = R_{n_l}(\vec{r})Y_{l,m_l}$, funções projetoras $|\tilde{p}_i\rangle$ dentro das esferas e que diferem para cada sítio atômico, onde:

$$|\psi\rangle = \sum_i |\phi_i\rangle\langle\tilde{p}_i|\tilde{\psi}\rangle \quad (\text{dentro da esfera}). \quad (56)$$

O terceiro termo do lado direito da expressão (54) tem a finalidade de cancelar a função auxiliar dentro da região atômica e cancelar a contribuição das ondas parciais fora da região atômica. A Figura 3 ajuda a entender as contribuições das funções de onda:

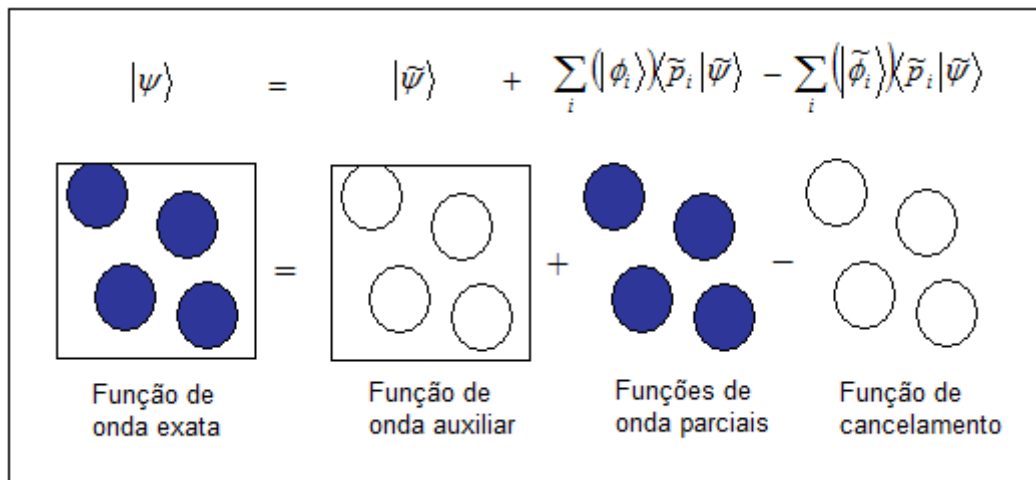


Figura 3 – Representação esquemática das três contribuições para a função total.

Essas três contribuições e a maneira como ocorrem os casamentos nos limites das esferas é fundamental para o método PAW. Utiliza-se um operador linear T para obter-se a função de onda total para um elétron no método PAW. Este operador é dado pela seguinte expressão:

$$T = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle)\langle\tilde{p}_i|. \quad (57)$$

Essa transformação modifica a suavidade da função de onda auxiliar em cada região atômica, para que resulte uma função de onda que tenha a estrutura nodal exata. Além disso, a transformação T deve produzir somente funções de onda ortogonais aos estados do caroço e os elétrons do caroço são tratados separadamente.

Para os elétrons do caroço, os orbitais de KS de uma partícula possuem a mesma forma estrutural das funções de onda de valência,

$$|\psi_i^c\rangle = |\tilde{\psi}_i^c\rangle + |\phi_i^c\rangle - |\tilde{\phi}_i^c\rangle \quad (58)$$

onde i representa os estados do caroço. Como os coeficientes das ondas parciais são sempre iguais a unidade para os estados do caroço, não é necessário definir as funções projetoras.

Dessa forma, para os elétrons do caroço aplica-se a aproximação do caroço congelado, na qual a densidade eletrônica do caroço é idêntica à densidade correspondente em um átomo isolado.

De uma forma geral, pode-se utilizar a expressão (53) para obtermos o valor esperado de um operador A ,

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle \quad (59)$$

onde f_n é a ocupação para os n estados. Pode-se obter o operador auxiliar: $\tilde{A} = T^t A T$, para o cálculo do valor esperado $\langle A \rangle$:

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | T^t A T | \tilde{\psi}_n \rangle. \quad (60)$$

Podemos escrever a equação (53) da seguinte forma:

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (61)$$

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle - \sum_i (|\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (62)$$

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + |\psi_R^1\rangle - |\tilde{\psi}_R^1\rangle \quad (63)$$

onde R representa os sítios atômicos.

Para o caso de um elétron:

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \left\langle \tilde{\psi} + \sum_R (\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1) \left| A \right| \tilde{\psi} + \sum_R (\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1) \right\rangle. \quad (64)$$

O cálculo de qualquer valor esperado acaba tendo como resultado uma série de somas infinitas, que podem ser truncadas no termo para o qual a adição de funções não altera mais o resultado dentro do grau de precisão requerida.

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \langle \tilde{\psi} | A | \tilde{\psi} \rangle + \sum_R \left(\langle \psi_R^1 | A | \psi_R^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_R^1 | A | \tilde{\psi}_R^1 \rangle \right) + \sum_{R=R'} \dots + \sum_{R \neq R'} \dots \quad (65)$$

onde os termos para $R = R'$ e $R \neq R'$ se anulam quando a função de onda converge para operadores locais e quase locais (Blöchl *et al.*, 1994).

Com a inclusão dos elétrons de caroço o cálculo do valor esperado de um operador no método PAW fica sendo:

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \left[\langle \tilde{\psi} | A | \tilde{\psi} \rangle + \sum_R \left(\langle \psi_R^1 | A | \psi_R^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_R^1 | A | \tilde{\psi}_R^1 \rangle \right) \right] + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle. \quad (66)$$

Para obtenção da energia total divide-se em três partes a energia,:

$$E([\tilde{\psi}_n], R_i) = \tilde{E} + \sum_R (E_R^1 + \tilde{E}_R^1) \quad (67)$$

a parte relacionada as ondas planas \tilde{E} envolve somente funções suaves e é avaliada sobre um *grid* igualmente espaçado no espaço real e no espaço recíproco, sendo sua forma similar as expressões de pseudopotenciais:

$$\begin{aligned} \tilde{E} = \sum_n \langle \tilde{\psi}_n | & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \tilde{\psi}_n \rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\tilde{\rho}(\vec{r}) + \tilde{Z}(\vec{r})][\tilde{\rho}(\vec{r}') + \tilde{Z}(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \\ & + \int d^3r \tilde{\rho}(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r}, [\tilde{\rho}]) + \int d^3r v(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (68)$$

onde $\tilde{Z}(\vec{r})$ consiste em uma dependência angular da densidade do caroço. As outras partes podem ser avaliadas com uma expansão de harmônicos esféricos, sobre um *grid* radial. A estrutura nodal das funções de onda pode ser descrita sobre um *grid* radial logarítmico que se torna muito fino próximo ao núcleo.

$$\begin{aligned} E_R^1 = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \phi_j | & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \phi_i \rangle + \sum_{n \in R} \langle \phi_n^c | -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \phi_n^c \rangle + \\ & + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\rho^1(\vec{r}) + Z(\vec{r})][\rho^1(\vec{r}') + Z(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d^3r \rho^1(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r}, [\rho^1]) \end{aligned} \quad (69)$$

$$\begin{aligned} \tilde{E}_R^1 = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \tilde{\phi}_j | & -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 | \tilde{\phi}_i \rangle + \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r \int d^3r' \frac{[\tilde{\rho}^1(\vec{r}) + \tilde{Z}(\vec{r})][\tilde{\rho}^1(\vec{r}') + \tilde{Z}(\vec{r}')] }{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \\ & + \int d^3r \tilde{\rho}^1(\vec{r}) \epsilon_{xc}(\vec{r}, [\tilde{\rho}^1]) + \int d^3r \bar{v}(\vec{r}) \tilde{\rho}^1(\vec{r}) \end{aligned} \quad (70)$$

onde a densidade de carga nuclear $-eZ(\vec{r})$ é definida como uma soma de funções δ sobre os sítios nucleares, $Z(\vec{r}) = -\sum_R Z_R \delta(\vec{r} - \vec{R})$, com Z_R sendo o número atômico.

Uma vez fornecido o funcional de energia total, pode-se obter as forças, que são derivadas parciais, em relação às posições atômicas. O potencial é a derivada da energia

potencial em relação à densidade e o Hamiltoniano segue de derivadas em relação às funções de onda.

2.10 VASP – Vienna Ab-initio Simulation Package

Para a resolução das equações de Khon-Sham utiliza-se um código computacional, dada a complexidade envolvida nesse processo. Existem diversos códigos computacionais baseados nos mais diversos métodos. Cada código, com seu respectivo método apresenta um bom desempenho para certo conjunto de aplicações. No presente trabalho utilizou-se o pacote de simulação computacional VASP (Kresse & Hafner, 1994; Kresse & Furthmüller, 1996).

O VASP é um dos códigos mais utilizados atualmente, em versões serial e paralela. Ele permite a realização de simulações “quantum mecânicas” *ab initio* de grande escala e cálculos de dinâmica molecular (MD – *Molecular Dynamics*) em temperaturas finitas.

Os cálculos de primeiros princípios foram realizados dentro do formalismo da DFT, usando a aproximação GGA segundo Perdew *et al.* (1996) (PBE) para o potencial de troca e correlação. Os elétrons foram representados pelo método PAW segundo implementação de Kresse & Joubert (1999). Cálculos complementares relativos a magnetização do *bulk* de Pd foram realizados usando a aproximação LDA segundo Ceperley & Alder (1980).

As integrais no espaço recíproco são calculadas segundo o esquema proposto por Mokhorst & Pack (1976). Para os *bulk* de Rh, Pd e Pt utilizamos um total de 182 pontos *k* e para os clusters utilizamos apenas um ponto *k* (ponto gama) para a integração da Zona de Brillouin (ver Apêndice B). Utilizamos apenas um ponto *k* para os clusters porque clusters assim como moléculas não possuem periodicidade no espaço real.

3 PROPRIEDADES DOS *BULK* DE Rh, Pd E Pt

3.1 Introdução

Nosso intuito com essa dissertação, como já mencionado, é realizar o estudo de nanoclusters de Rh, Pd e Pt com treze átomos. Para isso, no entanto, realizamos primeiramente um estudo de propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas desses três metais de transição em sua fase cristalina (*bulk*).

A idéia desse capítulo é realizar o estudo do parâmetro de rede de equilíbrio (a_0), *bulk modulus* ou módulo de compressibilidade (B_0), energia de coesão (E_{Coh}) e densidade de estados (DOS – *Density Of States*) dos *bulk* de Rh, Pd e Pt. A obtenção dos parâmetros a_0 , B_0 e E_{Coh} são relevantes para comparações com os respectivos dados equivalentes apresentados na literatura e serão usados como referência para os resultados obtidos para os clusters. Comparar os resultados obtidos via simulação com os dados experimentais auxilia na constatação de que a metodologia utilizada nesse trabalho supre de forma satisfatória as necessidades de precisão e fornece uma boa concordância dos parâmetros já bem estabelecidos na literatura (concordância respeitando um limite de erro mínimo). Além do mais, estudamos o momento magnético resultante dos *bulk* de Rh, Pd e Pt, os quais devem ser nulos, uma vez que os *bulk* desses metais não apresentam momento magnético.

O estudo dessas propriedades possibilita uma maior compreensão de certos comportamentos e características do *bulk* de metais de transição, o que se fará muito importante para uma maior compreensão dos clusters estudados no próximo capítulo. Além disso, também poderemos entender a dependência existente nas propriedades estruturais em relação aos parâmetros computacionais que foram utilizados nos cálculos.

A obtenção da densidade de estados para esses metais de transição em fase cristalina revela uma grande densidade de portadores no nível de Fermi, fato esse que ajuda a entender o porquê esses metais são amplamente empregados no campo de catálise. Além disso, a DOS

permite constatar que *bulk* de Rh, Pd e Pt não são magnéticos, através do critério de Stoner (ver Apêndice A).

Rh, Pd e Pt possuem números atômicos 45, 46 e 78, respectivamente e ocupam o grupo 9 (Rh) e o grupo 10 (Pd e Pt) da tabela periódica. De acordo com a metodologia PAW, a quantidade de elétrons de valência e a configuração eletrônica são tomadas conforme a Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 – Número de elétrons de valência e configuração eletrônica de valência para Rh, Pd e Pt assim como implementado no VASP.

Metais de Transição	Número de Elétrons de Valência	Configuração Eletrônica de Valência
Rh	15	$4p^6 5s^1 4d^8$
Pd	16	$4p^6 5s^0 4d^{10}$
Pt	10	$6s^1 5d^9$

3.2 Estrutura cristalina: estudo de propriedades selecionadas

3.2.1 Definições

É conhecido que os *bulk* de Rh, Pd e Pt em sua fase cristalina mais estável, possuem como rede de Bravais a rede cúbica de face centrada (fcc – *face-centered cubic*), com um átomo por célula unitária primitiva (Kittel, 1996). A Figura 4 mostra: em (a), a rede fcc e a definição da constante de rede a e em (b), uma célula unitária primitiva para a rede fcc.

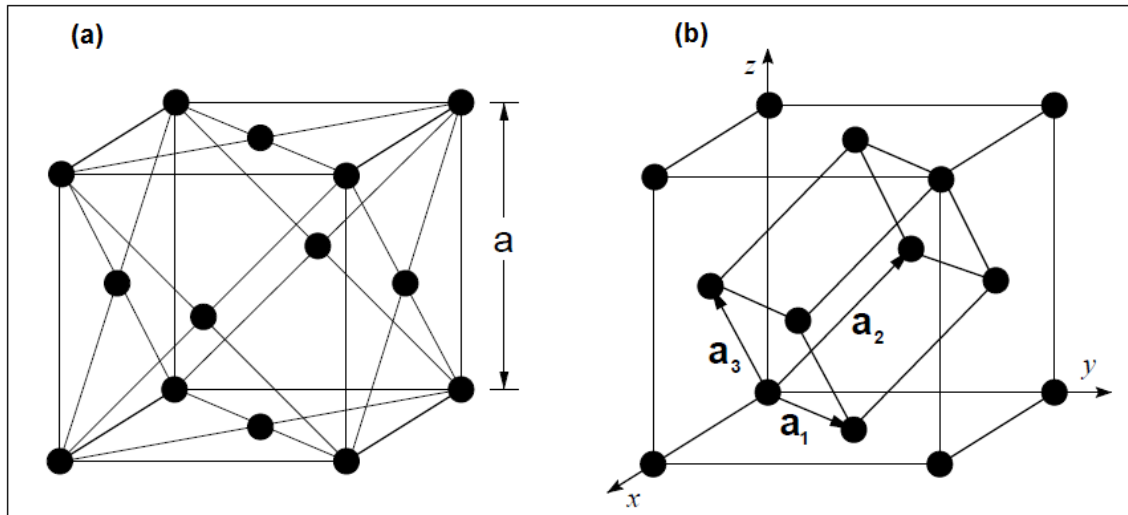


Figura 4 – (a) Rede cúbica de face centrada (fcc) e (b) célula unitária primitiva da rede fcc.

Como podemos ver na Figura 4, a rede de Bravais cúbica de face centrada constitui-se dos vértices de um cubo mais os pontos no centro de cada face quadrada. Os vetores de translação primitivos \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 conectam os pontos da rede desde a origem até os centros das faces.

Esses sistemas são metálicos e, portanto, possuem ligações metálicas, as quais não são direcionais. Isso faz com que não haja restrição quanto à posição de vizinhos mais próximos, além de fazer o número de coordenação ou número de vizinhos mais próximos ser grande. No caso da rede fcc esse valor é máximo e igual a 12.

O fator de empacotamento atômico, que constitui-se na relação entre o volume ocupado pelos átomos e o volume da célula unitária (ou seja, é o número de átomos multiplicado pelo volume dos átomos e dividido pelo volume da célula unitária) também possui um valor grande, sendo de 0,74 para a rede fcc (numa escala que vai de 0 a 1).

O parâmetro de rede e o raio atômico para a rede fcc estão relacionados por: $a = 2\sqrt{2}R$, onde R é o raio atômico. Por conseguinte, o comprimento de ligação que consiste na distância entre vizinhos mais próximos será $2R$ para a rede fcc. Em relação ao comprimento de ligação para a rede fcc do Rh temos o valor de $2,69 \text{ \AA}$, para Pd $2,75 \text{ \AA}$ e para Pt $2,77 \text{ \AA}$.

O volume da célula unitária primitiva (Figura 4) pode ser escrito segundo a expressão:

$$\Omega = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)| \quad (71)$$

onde \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são os vetores de translação primitivos da rede fcc, que possuem a seguinte definição:

$$\vec{a}_1 = \frac{1}{2}a(\hat{j} + \hat{k}), \quad \vec{a}_2 = \frac{1}{2}a(\hat{i} + \hat{k}), \quad \vec{a}_3 = \frac{1}{2}a(\hat{i} + \hat{j}) \quad (72)$$

onde \hat{i} , \hat{j} e \hat{k} são os vetores unitários na direção x , y e z respectivamente. A constante de rede a é definida na Figura 4.

Utilizando as expressões acima é possível reescrever o volume da célula unitária primitiva como:

$$\Omega = \frac{a^3}{4}. \quad (73)$$

Essa expressão do volume em termos da constante de rede é importante, pois as propriedades coesivas mais relevantes do *bulk* estão relacionadas com o comportamento da função energia total em relação ao volume da célula unitária primitiva, em torno do volume de equilíbrio (Ω_0).

O valor calculado para o volume de equilíbrio da célula unitária ou, mais diretamente, o parâmetro de rede de equilíbrio (expressão 73) podem ser comparados diretamente com as observações experimentais. A obtenção desses dados se dá através da minimização da função energia total em relação ao volume da célula unitária primitiva. Esse procedimento ocorre a partir da avaliação da energia total, para diferentes volumes da célula unitária.

O parâmetro de rede de equilíbrio (a_0) e o módulo de compressibilidade (B_0) são determinados através do ajuste da curva de energia versus volume utilizando a equação de estado de Murnaghan (Murnaghan, 1944) que é dada por:

$$E_{Tot}(\Omega) = \frac{B_0\Omega_0}{B_0'} \left(\frac{1}{B_0' - 1} \left(\frac{\Omega_0}{\Omega} \right)^{(B_0' - 1)} + \frac{\Omega}{\Omega_0} \right) + E_{Tot}(\Omega_0) \quad (74)$$

onde o último termo do lado direito da expressão acima é a energia total por átomo no volume de equilíbrio, Ω_0 . B_0 é o *bulk modulus* e está relacionado com a curvatura da função energia total, próximo ao volume de equilíbrio, pela seguinte expressão:

$$B_0 = -\Omega \left. \frac{\partial^2 E_{Tot}(\Omega)}{\partial \Omega^2} \right|_{\Omega=\Omega_0} \quad (75)$$

e B_0' é a derivada do *bulk modulus* em relação a pressão, calculada em pressão nula, e dada pela expressão:

$$B_0' = - \left. \frac{\partial B}{\partial p} \right|_{p=0} . \quad (76)$$

Na expressão (76) p é a pressão (Aschcroft & Mermin, 1976). O *bulk modulus* obtido através deste ajuste pode ser comparado com dados experimentais de forma direta.

Cabe mencionar que a equação de estados de Murnaghan é obtida a partir de uma aproximação, onde o *bulk modulus* de um meio sob pressão uniforme tem uma relação linear em relação a pressão, dada pela expressão:

$$B(p) = B_0 + B_0' p . \quad (77)$$

Em vez da equação de estados de Murnaghan, poderia ter sido utilizado um polinômio para realizar a interpolação da curva de energia total por volume, no entanto, a equação de Murnaghan é uma equação de estados e ao utilizá-la assumimos que os pontos da curva de energia por volume obedecem a esta equação de estados e, assim, podemos obter os valores para a_0 , B_0 e B_0' que melhor reproduzem o conjunto de dados. Entretanto, a equação de estados de Murnaghan possui limitações. E ela não é válida para qualquer valor de volume. Se houverem grandes distorções no volume podem ocorrer problemas e outras equações de estado mais gerais devem ser utilizadas.

Para o cálculo da energia de coesão utilizou-se a seguinte expressão:

$$E_{coh} = E_{Tot}^{bulk}(a_0) - E_{Tot}^{bulk}(a \rightarrow \infty) \quad (78)$$

onde $E_{Tot}^{bulk}(a \rightarrow \infty)$ é a energia total calculada para uma constante de rede infinita ou, em outros termos, é a energia total do estado fundamental de um átomo livre e, $E_{Tot}^{bulk}(a_0)$ é a energia do estado fundamental por átomo para o *bulk*, calculada na constante de rede de equilíbrio. Portanto, para obtenção da energia de coesão do *bulk*, faz-se necessário a determinação e cálculo da energia total do estado fundamental de um átomo livre. Para isso pode-se realizar um cálculo atômico. Todavia, é extremamente importante manter os mesmos níveis de aproximação que foram utilizados no cálculo dos *bulk*. É necessário que elétrons de caroço e elétrons de valência, sejam tratados da mesma forma para os cálculos de energia total de *bulk* e de átomo livre. A aproximação da supercélula é mantida também para o átomo livre, onde as condições de contorno periódicas são aplicadas. No entanto, consideram-se células unitárias suficientemente grandes para que a interação entre o átomo livre em uma célula e suas imagens periódicas seja desprezível.

Neste trabalho utilizamos uma supercélula ortorrômbica, com volume de 1320 \AA^3 (dimensões $10 \times 11 \times 12 \text{ \AA}$) que resultou em uma distância média entre átomos livres e suas

imagens de aproximadamente 10 \AA . Como a dispersão nos estados eletrônicos do átomo livre era desprezível para este tamanho de caixa, somente um ponto k foi utilizado para a integração da Zona de Brillouin, o que está de acordo com a literatura (Fuchs *et al.*, 2002). Utilizamos o ponto $k \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right) \frac{2\pi}{a}$, em vez do ponto gama (Γ), pois para átomos livres ocorre uma convergência mais rápida da energia total em relação à constante de rede para cálculos com $\left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4} \right) \frac{2\pi}{a}$ (Baldereschi, 1973; Makov & Payne, 1995). Também cabe destacar que efeitos de polarização de spin foram incluídos para os cálculos de energia total do átomo livre, uma vez que os átomos livres calculados são de elementos com camadas eletrônicas abertas.

3.2.2 Cálculo de primeiros princípios para os cristais de Rh, Pd e Pt

A presente discussão foca, primeiramente, em testes comparativos em relação ao *bulk modulus* e ao parâmetro de rede de equilíbrio para os cristais de Rh, Pd e Pt. Estes testes foram realizados para diferentes tipos de funcionais de troca e correlação (LDA e PBE) e para diferentes descrições dos elétrons de valência (pseudopotenciais ultra-suaves (US) ou o método PAW) conforme fornecidos e implementados no código computacional VASP. A Tabela 2 mostra os valores obtidos para o parâmetro de rede de equilíbrio e para o *bulk modulus* do cristal de Rh, para as diversas combinações. Nestes cálculos empregamos uma quantidade de pontos k e uma energia de corte devidamente testadas e iguais a 182 pontos k e 271 eV, respectivamente. De acordo com a Tabela 2 adotamos a combinação PAW(pv^1) – PBE para nossos cálculos, já que essa combinação apresentou bons resultados e devido também a grande aceitação dessa metodologia na literatura.

¹ A notação pv significa pseudopotenciais com estados de semi-carço p , ou seja, os estados p são tratados como estados de valência. Exemplo: V_ pv os estados $3p$ do Vanádio seriam tratados como estados de valência.

Tabela 2 – Cálculo do parâmetro de rede e *bulk modulus* para diversas combinações: da aproximação de descrição dos elétrons de valência e da aproximação do funcional de troca e correlação.

Combinação	Parâmetro de rede (Å)	<i>Bulk modulus</i> (MBar)
US – LDA	3,77	2,94
US – GGA	3,85	2,41
PAW – LDA	3,77	3,03
PAW(pv) ¹ – LDA	3,77	2,99
PAW – GGA	3,85	2,44
PAW(pv) ¹ – GGA	3,86	2,43
PAW – PBE	3,85	2,44
PAW(pv) ¹ – PBE	3,85	2,45
Experimental	3,80	2,70

Estabelecido o funcional de troca e correlação e a descrição dos elétrons de valência, realizamos testes de convergência para o *bulk* de Rh, na estrutura fcc. Testes de convergência similares foram realizados, também, para os *bulk* de Pd e Pt. Devido a simplicidade dos *bulk* de Rh, Pd e Pt é possível estudar a convergência das propriedades dos *bulk* com respeito a parâmetros numéricos envolvidos nos cálculos. No método PAW-DFT os parâmetros numéricos mais importantes que controlam a convergência nos cálculos são: a energia de corte e o número de pontos k na Zona de Brillouin (ZB).

Em particular, a energia de corte determina o número de funções base em termos das quais se expande os orbitais de Kohn-Sham, isto é, determina o tamanho da matriz Hamiltoniana. Tal estudo permitirá definir o melhor conjunto de parâmetros numéricos para cálculos futuros dos clusters de Rh, Pd e Pt na composição de 13 átomos.

É conhecido, e pode ser visto na Figura 5, que a diferença de energia total entre duas estruturas cristalinas, por exemplo, *bulk* de Pd com parâmetro de rede a_1 e a_2 , converge mais rapidamente que a energia total em relação aos parâmetros numéricos mais importantes envolvidos na expansão dos orbitais de K-S: (i) energia de corte e , (ii) número de pontos k na 1° ZB irredutível.

A Figura 5 mostra a energia total calculada para diferentes constantes de rede, para o *bulk* de Rh na estrutura cúbica de face centrada. Na parte (a) da figura temos as curvas de energia total obtidas para diferentes energias de corte: 221 eV, 271 eV e 321 eV usando um *grid* para o esquema de Monkhorst-Pack (M-P) de 12x12x12 que equivale a 182 pontos k . Esses resultados mostram que a curva com energia de corte de 221 eV difere das curvas com energia de corte 271 eV e 321 eV pois os mínimos não coincidem.

Na parte (b) da Figura 5, mostra-se as curvas de energia total obtidas para diferentes números de pontos k : 10, 60, 182, 408 e 770 (no esquema de M-P isso equivale, respectivamente, a um *grid* de 4x4x4, 8x8x8, 12x12x12, 16x16x16 e 20x20x20) usando a energia de corte de 271 eV. É interessante notar também, que as propriedades coesivas testadas convergem em relação à energia de corte e em relação ao número de pontos k . Todavia, isso não ocorre na mesma razão, o que significa que o *bulk modulus*, por exemplo, requer uma energia de corte relativamente maior com uma maior quantidade de pontos k para alcançar a convergência nos resultados.

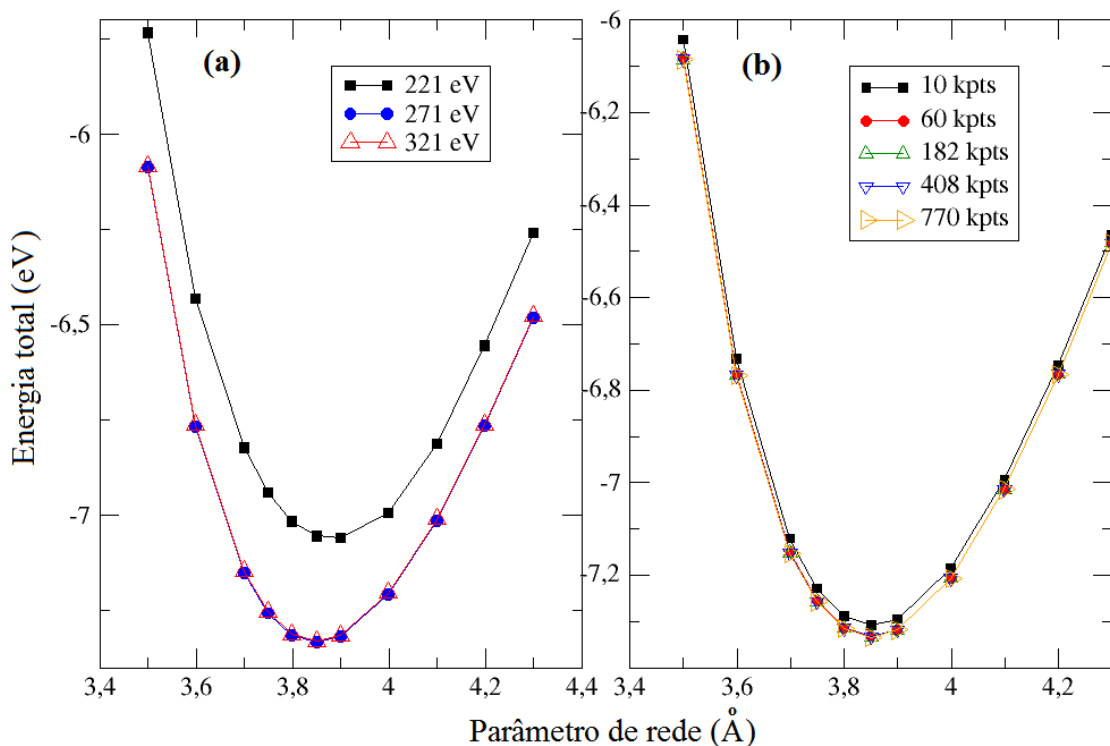


Figura 5 – Energia total em função do parâmetro de rede para o *bulk* de Rh. (a) Usando três diferentes energias de corte e (b) usando cinco diferentes conjuntos de pontos k .

Como observado na parte (a) da Figura 5, a energia de corte de 271 eV mostra-se excelente, já que a curva para a energia de corte de 321 eV praticamente reproduz a curva obtida com 271 eV. Na parte (b) da figura, observamos que a quantidade de 60 pontos k já era uma quantidade suficiente para os cálculos de *bulk* de Rh e Pd, já que as curvas subsequentes obtidas com 182, 408 e 770 pontos k são praticamente idênticas. No caso do *bulk* de Pt, a convergência foi obtida com 182 pontos k . Para a uniformidade de cálculo e garantia de precisão nas propriedades coesivas dos *bulk* utilizamos um conjunto de 182 pontos k para os três elementos.

Obtidas as energias de corte e a quantidade de pontos k , calculamos o parâmetro de rede de equilíbrio e o *bulk modulus*. A Figura 6 mostra os gráficos para a energia total dos *bulk* de Rh, Pd e Pt na estrutura fcc em função da constante de rede, obtida por cálculos de DFT com a aproximação de PBE. Os pontos pretos são os pontos calculados via DFT-PBE (quadrado para Rh, círculo para Pd e triângulo para Pt) e a linha é o ajuste obtido pela equação de estado de Murnaghan.

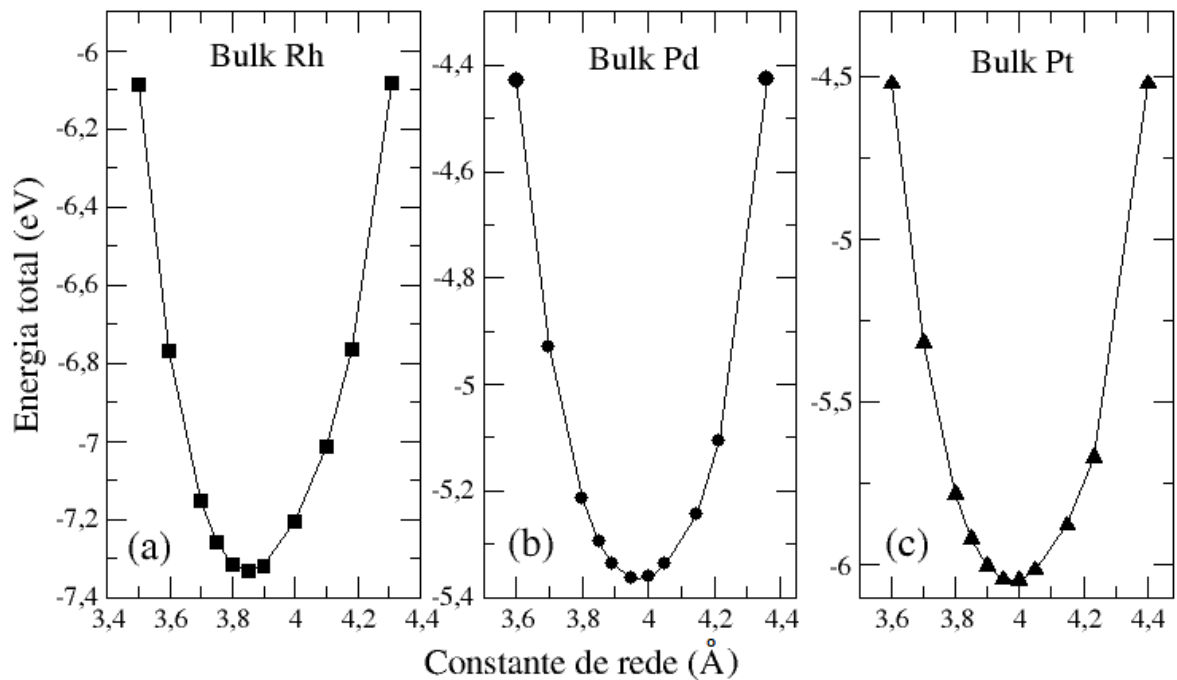


Figura 6 – Energia total em função da constante de rede de equilíbrio calculada para a aproximação PBE para os *bulk* (a) Rh, (b) Pd e (c) Pt.

Para obtenção de diferentes valores da constante de rede foram selecionados valores que variavam entre 1 % e 2 % do valor de equilíbrio. Foram usados 11 valores de parâmetros de rede para cada um dos *bulk* de Rh, Pd e Pt.

Os valores obtidos para o parâmetro de rede de equilíbrio, *bulk modulus* e energia de coesão para os três sistemas *bulk* são mostrados na Tabela 3: para a metodologia empregada nesse trabalho (GGA-PBE), para resultados teóricos (LDA) e para valores experimentais. Nesta tabela mostra-se ainda os valores otimizados para o número de pontos k e para a energia de corte que utilizamos em nossos cálculos.

Tabela 3 – Propriedades estruturais e energéticas para os *bulks* de Rh, Pd e Pt e comparação com valores teóricos (LDA) e experimentais.

		Energia de corte (eV)	Pontos <i>k</i>	Parâmetro de rede (Å)	Bulk modulus (MBar)	Energia de coesão (eV / átomo)
Rh	PBE ¹	271	182	3,85	2,35	-5,60
Pd	PBE ¹	271	182	3,97	1,57	-3,60
Pt	PBE ¹	230	182	3,98	2,42	-5,72
Rh	LDA ²	-	-	3,75	3,44	-7,73
Pd	LDA ³	-	-	3,85	2,22	-5,04
Pt	LDA ³	-	-	3,89	3,05	-7,16
Rh	Exp. ⁴	-	-	3,80	2,70	-5,75
Pd	Exp. ⁴	-	-	3,89	1,81	-3,89
Pt	Exp. ⁴	-	-	3,92	2,78	-5,84
		¹ Presente trabalho.	² Stokbro (1996).	³ Da Silva <i>et al.</i> (2006).	⁴ Kittel (1996).	

Observamos uma boa concordância em relação aos valores que calculamos (com funcional PBE) para as propriedades coesivas (a_0 , B_0 e E_{coh}) em relação à literatura (onde emprega-se o funcional LDA) e em relação a valores experimentais.

Em Física do estado sólido, a aproximação GGA (PBE) para o cálculo de propriedades estruturais como o parâmetro de rede, às vezes é mais precisa e as vezes é menos precisa que a aproximação LDA, mas em geral, GGA superestima a constante de rede, enquanto a LDA subestima (Da Silva *et al.*, 2006). No presente trabalho, as propriedades de *bulk* e os cálculos posteriores para os clusters foram realizados com o funcional PBE e com a descrição eletrônica realizada segundo o método PAW, onde efeitos relativísticos, dentro da aproximação escalar, são levados em consideração para os estados do caroço quando da construção dos projetores PAW.

3.2.3 Densidade de estados

A densidade de estados (DOS – *Density Of States*) pode ajudar a explicar porque Rh, Pd e Pt são bons catalisadores na fase *bulk* e, todavia, ouro e zinco, por exemplo, não o são. Na Figura 7 (a), (b) e (c) temos a densidade de estados total e a decomposição em estados *s*, *p* e *d* para os *bulk* de Rh, Pd e Pt, respectivamente, para um cálculo sem polarização de spin. Observando a DOS total na região do nível de Fermi da figura, constatamos que há uma

grande densidade de estados no nível de Fermi, o que significa que há uma maior probabilidade do substrato trocar elétrons com as moléculas adsorvidas.

Em relação ao cálculo da DOS, temos que os estados de caroço estão totalmente confinados na região das esferas atômicas. Dessa forma, calculamos a DOS somente para os estados de valência. No caso de um estado *s* do caroço, por exemplo, temos que ele se estende além da região das esferas. Logo, somente a parte de dentro da esfera é utilizada na projeção, ou seja, despreza-se a contribuição destes estados do caroço fora da esfera atômica. Apesar desta limitação, o centro de gravidade e a largura de banda (*bandwidth*) são bem descritos e são quase constantes para diferentes valores do raio atômico, próximo ao valor máximo permitido: $R_{máx} = (\sqrt{2}a_0)/4$ para a rede cúbica de face centrada.

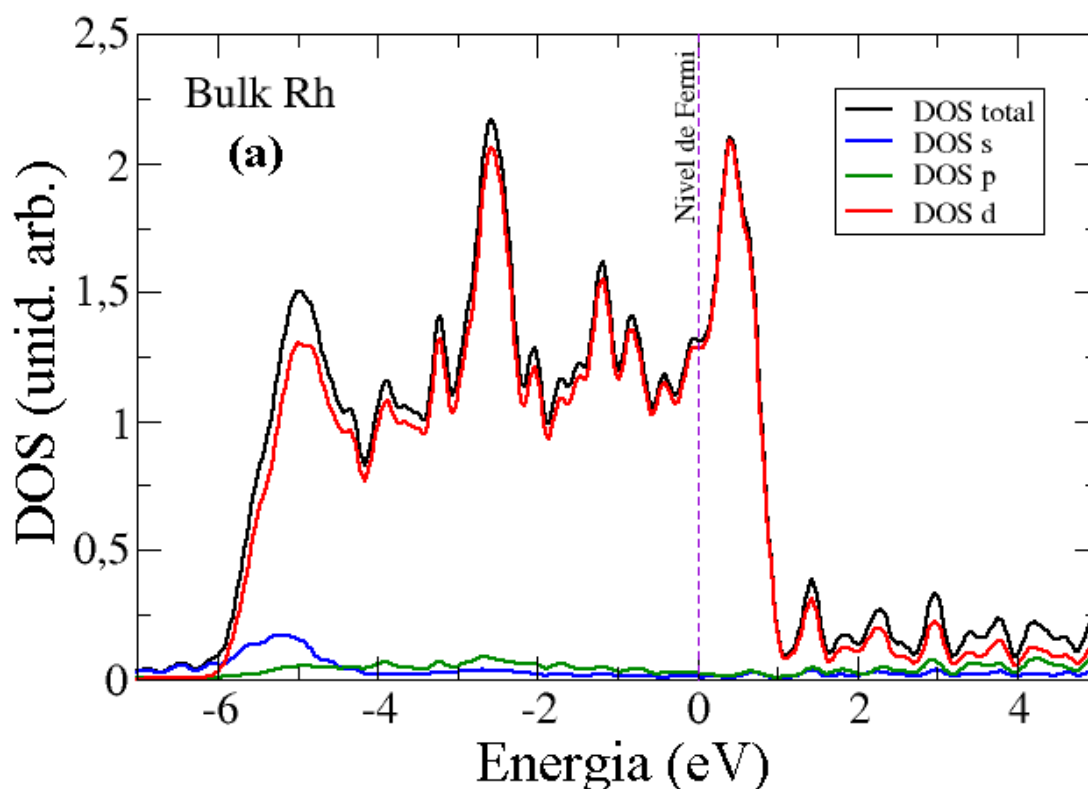


Figura 7 (a) – Densidade de estados total e densidades de estado *s*, *p* e *d* para o *bulk* de Rh.

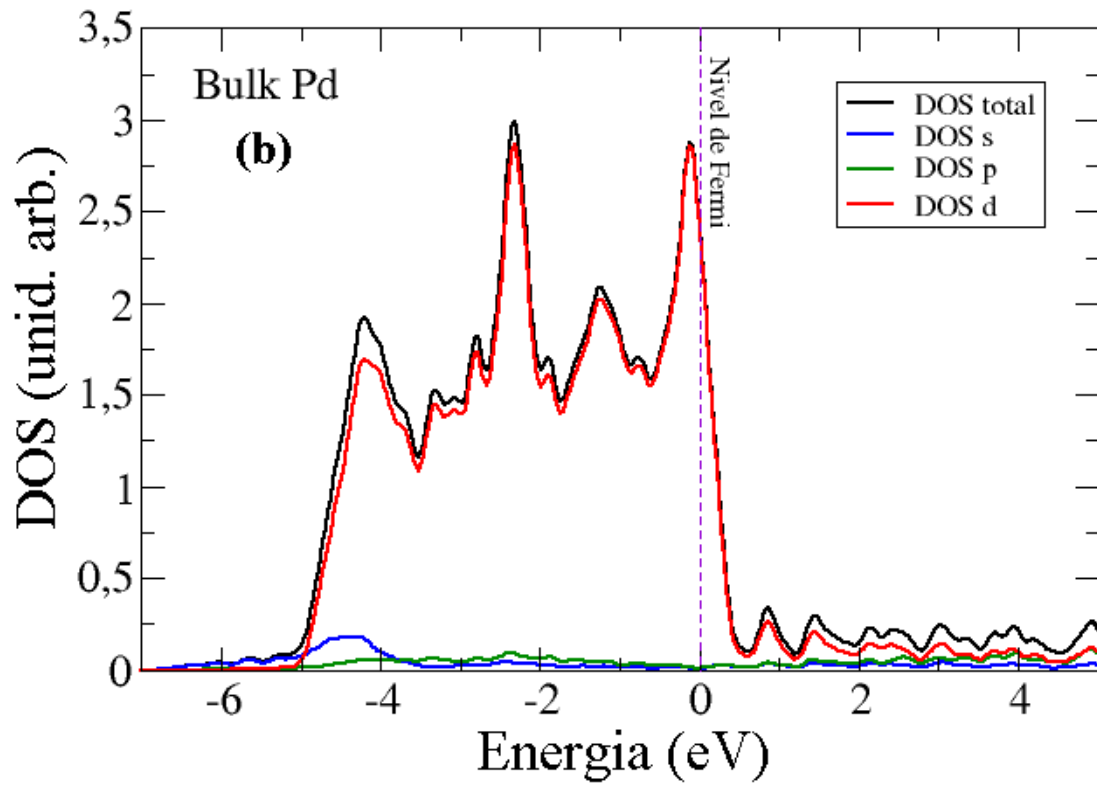


Figura 7 (b) – Densidade de estados total e densidades de estado *s*, *p* e *d* para o *bulk* de Pd.

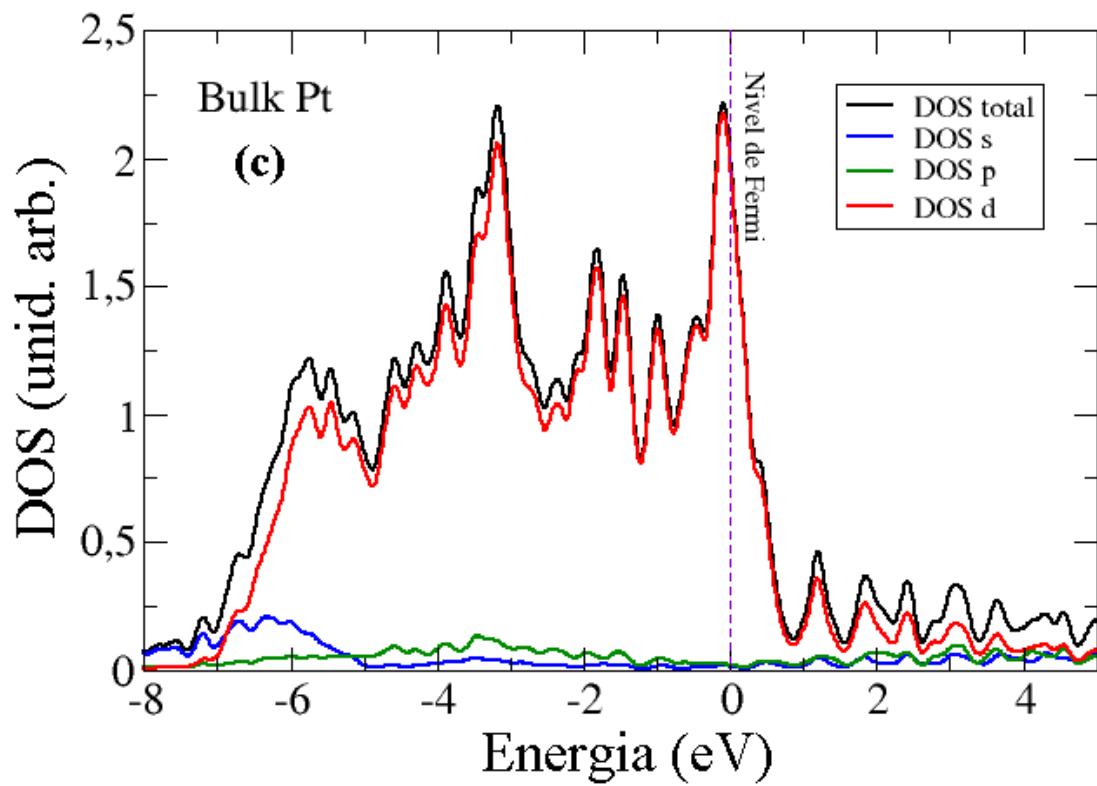


Figura 7 (c) – Densidade de estados total e densidades de estado *s*, *p* e *d* para o *bulk* de Pt.

Das Figuras 7 (a), (b) e (c) vemos que a DOS dos *bulk* de Rh, Pd e Pt é majoritariamente composta por estados *d*, o que é uma característica bem marcante dos metais de transição. As contribuições das bandas *s* e *p* para a DOS são pequenas, enquanto a da banda *d* é grande e apresenta picos relativamente estreitos. A ocupação da banda *d* é o que determina as propriedades físicas para metais de transição (Kittel, 1996). Os cristais dos três metais de transição estudados seguem a ocupação da banda *d* dada pela regra: $d^{N-1}s$ (Pettifor, 1995), onde N é o número de elétrons de valência. Para Rh a banda *d* é parcialmente ocupada com d^8s e para Pt e Pd a banda *d* possui a ocupação d^9s .

A Figura 8 mostra a DOS total dos *bulk* de Rh, Pd e Pt para um cálculo com polarização de *spin*. Realizamos esses cálculos para obter as componentes *up* e *down*. Podemos constatar da Figura 8 (a), (b) e (c) que os *bulk* de Rh e Pt são não-magnéticos enquanto o *bulk* de Pd apresenta um pequeno momento magnético ($0,35 \mu_B$), o que não está de acordo com resultados experimentais. Como já mencionado, os cálculos foram feitos com a utilização da aproximação GGA/PBE, porém realizamos cálculos adicionais com a aproximação LDA, os quais serão tratados na próxima seção. Cabe destacar também, que utilizamos um *broadening* (alargamento) Gaussiano de 0,15 eV nas curvas de DOS mostradas nesse capítulo.

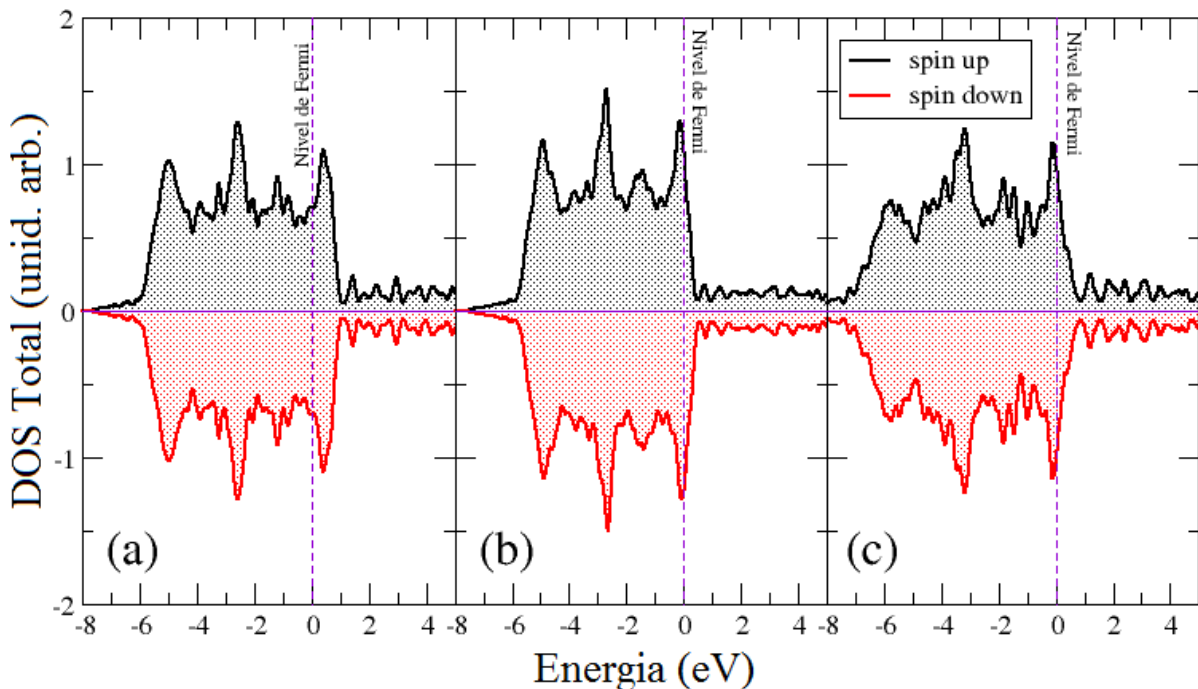


Figura 8 – DOS total para os *bulk* de (a) Rh, (b) Pd e (c) Pt para um cálculo com polarização de *spin*.

Como podemos constatar através da DOS, a contribuição de estados *up* é igual a contribuição de estados *down* para Rh e Pt. Isso implica na ausência de momento magnético. O que está de acordo com a literatura e, também está de acordo com o critério de Stoner para o magnetismo (ver Apêndice A). Já para Pd notamos uma pequena diferença na quantidade de portadores *up* e *down* como observado na Figura 8.

3.3 O problema do magnetismo no *bulk* de Pd

Da literatura sabemos que na fase cristalina os metais de transição Rh, Pd e Pt não apresentam magnetismo, ou seja, seus momentos magnéticos são nulos. Porém, ao realizarmos cálculos com a metodologia explicitada no capítulo 2, DFT com a aproximação GGA (PBE), encontramos um valor de momento magnético não-nulo para o *bulk* de Pd.

Moruzzi & Marcus (1989) sugerem a possível causa da indução de momento magnético no *bulk* de Pd. Nesse trabalho reporta-se que Pd na fase cristalina possui uma peculiaridade quando comparado aos *bulk* de Rh e Pt pois, ao contrário desses que são não-magnéticos, ele é “quase” magnético e, expansões de 6% na constante de rede são suficientes para induzirem momento magnético. Esses resultados concordam com trabalhos anteriores de Fritsche *et al.* (1987) que realizaram-se cálculos com e sem acoplamento spin-órbita. Para os cálculos de primeiros princípios sem o acoplamento spin-órbita, estes autores obtiveram 5% como sendo a porcentagem de expansão da constante de rede necessária para induzir momento magnético. Já para os cálculos com acoplamento spin-órbita, uma expansão na constante de rede de 10% foi necessária para que houvesse o surgimento de momento magnético no *bulk* de Pd. Dessa forma, o problema de diferentes valores para a constante de rede, devido às aproximações teóricas utilizadas, são a possível causa da indução de magnetização no *bulk* de Pd. Esse material é muito sensível a mudanças em sua constante de rede e pequenas alterações podem levar ao aparecimento de momentos magnéticos não-nulos.

Constatamos que a imprecisão na prescrição do momento magnético para o *bulk* de Pd em cálculos teóricos é um problema em aberto, existindo ainda hoje posições divergentes na literatura referente a esse assunto. Por exemplo, o trabalho de Delin *et al.* (2004) realiza cálculos teóricos para nanofios de Pd utilizando a aproximação GGA para o funcional de troca e correlação e, encontra nanofios ferromagnéticos. Em contrapartida, Alexandre *et al.* (2006) concluem que tais cálculos não estão corretos e prescrevem que com a utilização da

aproximação LDA, tais nanofios são não-magnéticos. Além disso, abordam que a provável causa da obtenção de momento magnético para os nanofios calculados por Delin *et al.* (2004) venha da incorreta constante de rede (expandida), que é gerada devido ao uso da aproximação GGA. Em resposta, Delin *et al.* (2006) concordam com o fato de GGA superestimar valores de constante de rede, mas continuam a afirmar que GGA descreve Pd de forma quase satisfatória, não sendo possível afirmar qual a melhor aproximação para o funcional de troca e correlação a ser usado nesse caso.

No trabalho de Oba *et al.* (2008) sugere-se que o momento magnético resultante em nanopartículas de Pd poderia ser induzido experimentalmente com a aplicação de pressão ou de uma deformação. Neste sentido, como sugerido teoricamente, testamos esse fato para o *bulk* de Pd realizando cálculos onde expandimos e contraímos o parâmetro de rede. A Tabela 4 mostra os resultados encontrados para os *bulk* de Rh, Pd e Pt:

Tabela 4 – Variação do parâmetro de rede para os cálculos de momento magnético nos *bulk* de Pd, Pt e Rh, para cálculos PBE e LDA.

Pd			Pt			Rh		
Parâmetro de rede (Å)	Momento magnético (μ_B)		Parâmetro de rede (Å)	Momento magnético (μ_B)		Parâmetro de rede (Å)	Momento magnético (μ_B)	
	PBE	LDA		PBE	LDA		PBE	LDA
3,60	0,00	0,00	3,60	0,00	0,00	3,50	0,00	0,00
3,70	0,09	0,00	3,70	0,00	0,00	3,60	0,00	0,00
3,80	0,17	0,09	3,80	0,00	0,00	3,70	0,00	0,00
3,85(LDA)	0,18	0,10	3,85	0,00	0,00	3,75(LDA)	0,00	0,00
3,89 (exp.)	0,22	0,11	3,90(LDA)	0,00	0,00	3,80(exp.)	0,00	0,00
3,90	0,23	0,11	3,92(exp.)	0,00	0,00	3,85(PBE)	0,00	0,00
3,95	0,33	0,15	3,95	0,00	0,00	3,90	0,00	0,00
3,97(PBE)	0,35	0,16	3,98(PBE)	0,00	0,00	3,95	0,00	0,00
4,00	0,35	0,17	4,00	0,00	0,00	4,00	0,00	0,00
4,05	0,41	0,24	4,05	0,00	0,00	4,10	0,00	0,00
4,15	0,41	0,32	4,15	-	0,00	4,20	0,00	0,00
4,25	0,40	0,38	4,25	0,45	0,00	4,30	0,53	0,00

Analisando a Tabela 4 acima, constatamos primeiramente que para os *bulk* de Pt e Rh só obtivemos um momento magnético diferente de zero para parâmetros de rede, que são aproximadamente 10% maiores que o parâmetro de rede de equilíbrio com o funcional PBE. Para o cálculo com funcional LDA, nenhum momento magnético resultante foi observado para a faixa de parâmetros de rede estudados. Para o caso do Pd, notamos que o valor do momento magnético diminui (aumenta) com a redução (aumento) do parâmetro de rede, com

menor valor de momento magnético sendo obtido usando-se LDA. Assim, vemos que embora a aproximação LDA leve a momentos magnéticos mais próximos dos valores experimentais, nenhuma das duas aproximações descreve corretamente o *bulk* de Pd neste aspecto.

Em suma, temos que Pd na fase cristalina não apresenta momento magnético, mas é um metal dependente da separação interatômica e muito próximo da transição de material não-magnético para material magnético. Por conseguinte, a alteração (contração e expansão) dos valores de constante de rede obtidos via LDA e PBE em nosso trabalho levam a indução incorreta de momento magnético no *bulk* de Pd. Constituindo assim, um problema proveniente da aproximação para o funcional de troca e correlação que é utilizado nos cálculos.

4 CLUSTERS DE Rh₁₃, Pd₁₃ E Pt₁₃ EM FASE GASOSA

4.1 Introdução

Clusters ou nano clusters são aglomerados atômicos com dimensões que podem ir de poucos Angstroms (0,1 nm) a centenas de nanômetros (até 1000 nm). O seu estudo permite entender os mecanismos fundamentais da formação dos *bulk*, sendo considerados, portanto, os blocos básicos de construção de sistemas macroscópicos. Além disso, suas propriedades atraem muito interesse do ponto de vista tecnológico e abrangem uma vasta área interdisciplinar.

O estudo dos metais de transição Rh, Pd e Pt na configuração de clusters com 13 átomos, mostra-se muito relevante devido as suas aplicações, principalmente, na área de nanocatálise (TWC). Além disso, o que também tem motivado o grande número de estudos em catálise é a existência de resultados experimentais que indicam que nanopartículas podem oferecer um melhor desempenho que os seus respectivos *bulk*. Por conseguinte, entender as principais dificuldades de obtenção desses sistemas, bem como, estudar suas propriedades e tendências, constitui uma tarefa muito importante.

O procedimento experimental que é utilizado na obtenção de clusters é um aspecto muito interessante, existindo vários trabalhos que realizam uma discussão completa sobre esse tema como Milani & Iannotta (1999); De Heer (1993) e Binns (2001). Na maioria das vezes, as fontes de clusters são baseadas na vaporização do material formador dos clusters. Dependendo das características do material a vaporização pode ocorrer através de aquecimento Joule, ablação laser ou *sputtering*. A vaporização do *bulk* do material de interesse cria um vapor quente de átomos. Para a supersaturação e formação dos clusters (agregação), o vapor quente deve ser resfriado. Para isso, pode-se usar uma expansão supersônica (Anderson & Fenn, 1985) ou pode-se realizar uma termalização, onde mistura-se o vapor quente a um gás inerte em temperatura mais baixa (De Heer, 1993). Por exemplo,

pode-se passar um jato de gás inerte sob o vapor quente, resfriando-o e fazendo com que a condensação leve a formação de aglomerados de tamanhos variados. Então esse gás inerte carrega os aglomerados até uma câmara evacuada onde o feixe sofre uma expansão supersônica através da aplicação de um diferencial de pressão. Durante a expansão supersônica ocorrem colisões que ajudam no resfriamento do feixe. Clusters neutros podem ser ionizados por um laser ionizante, acelerados em um campo elétrico de intensidade conhecida e introduzidos em um espectrômetro de massa por tempo de voo. Os clusters são então selecionados de acordo com sua massa e submetidos a estudos posteriores. O número de átomos para os quais os clusters de um determinado elemento são especialmente estáveis são chamados de números mágicos.

Uma vez produzidos, os clusters precisam ser detectados, se possível, ainda em fase gasosa, pois todas as informações sobre clusters isolados são obtidas para o conjunto presente nos feixes. A detecção de clusters é uma tarefa difícil, mas podem ser usados métodos de difração eletrônica já bem estabelecidos nesse processo. Em um experimento de difração eletrônica, um feixe de elétrons bem colineado (com altas energias, entre 30 e 50 KeV) atravessa o feixe dos clusters. Os elétrons rápidos são espalhados pelos elétrons dos clusters e obtém-se o padrão de difração, que consiste em uma série de anéis de difração em torno da posição do feixe primário de elétrons. A interpretação do perfil de difração não é muito clara (Reinhard *et al.*, 1997 e 1998) e baseia-se em um ajuste de perfis teóricos, cuja construção assume a presença de algumas estruturas de clusters selecionadas. Pode-se extrair desse processo informações sobre tamanho médio e temperatura dos clusters, ainda nos feixes.

As informações sobre as geometrias dos clusters extraídas do procedimento descrito acima são obtidas a partir de um valor médio proveniente do ajuste dos pesos das diferentes estruturas, nos dados experimentais. Revela-se assim, um problema na determinação da estrutura geométrica específica de cada um dos clusters presentes no conjunto, o que oculta a(s) verdadeira(s) geometria(s) da(s) estrutura(s) de estado fundamental do sistema.

Existem outras técnicas experimentais usadas na caracterização de clusters com poucos átomos como, por exemplo, espectro fotoelétrico ultravioleta (Taylor *et al.*, 1992), espectroscopia de absorção de raio-X (Reif *et al.*, 2005) e espectroscopia de ânion fotoelétrica (Wu *et al.*, 2005). No entanto, todas essas técnicas contribuem com uma quantidade insuficiente de informações para explicar a estabilidade de clusters ou ajudar no entendimento das propriedades dos mesmos.

O conhecimento e entendimento da estrutura atômica de clusters é o pré-requisito básico para o estudo de propriedades eletrônicas, magnéticas e de reatividade, além de ser

fundamental para a determinação de suas propriedades via cálculos teóricos. Experimentalmente, é muito difícil identificar diretamente a estrutura atômica de clusters isolados ou sobre suportes. Sem o conhecimento da estrutura atômica, as técnicas experimentais contribuem apenas com informações referentes a propriedades de clusters, como por exemplo, seus momentos magnéticos (Cox *et al.*, 1993 e 1994).

Dessa forma, estudos teóricos (via simulação computacional) são muito importantes na busca das estruturas de mínima energia que representem as estruturas atômicas de estado fundamental dos clusters (estruturas que são encontradas na natureza). Porém, a superfície de energia potencial dos clusters é muito complexa, com milhões de mínimos locais, o que dificulta a obtenção da geometria de mínima energia. Não existe, atualmente, um único método de busca de mínimos que seja capaz de obter com 100% de certeza a estrutura de estado fundamental para os clusters.

4.2 Métodos para obtenção de estruturas de mínimo local em clusters

A determinação da configuração atômica de clusters contendo N átomos é um problema extremamente complicado, pois envolve o tratamento de $3N$ graus de liberdade além das configurações de spin. Isto, conseqüentemente, resulta em um número muito grande de mínimos locais na superfície de energia potencial desses sistemas. Wales & Doye (1997) obtiveram que clusters com uma quantidade em torno de 100 átomos possuem um número estimado de 10^{60} mínimos locais. Tsai & Jordan (1993) obtiveram que mesmo para um cluster de somente 13 átomos, o número de mínimos locais está em torno de 1328 e Rossi & Ferrando (2009) encontraram 1505 mínimos locais para clusters com 13 átomos.

O ideal seria calcular todos os mínimos locais e encontrar o mínimo global, pois esse é o candidato mais provável de ser formado em experimentos de vaporização térmica ou a laser, já que é o mais estável. Entretanto, isso não é razoável devido ao custo computacional de cálculos *ab initio* utilizando a DFT, mas seria possível para potenciais empíricos simples. Resultados obtidos via cálculos mais simplificados, entretanto, são menos confiáveis, devido às limitações inerentes às aproximações necessárias para tornar os cálculos mais simples. Além disso, a escassez de informações fornecidas experimentalmente não permite formular um esquema computacional simplificado (baseado em um conjunto confiável de parâmetros determinados empiricamente), além do fato, desse processo somente ser factível para sistemas

com poucos átomos. Nesse contexto, é importante mencionar que mesmo dispondo de recursos computacionais infundáveis, o simples processo de geração de todas as estruturas possíveis seria um trabalho extremamente complicado.

Ao longo dos anos, vários algoritmos foram e ainda são desenvolvidos com o objetivo de obter o mínimo global de um cluster utilizando um número consideravelmente menor de configurações, o que permite reduzir drasticamente o custo computacional. Neste contexto, devem-se mencionar os seguintes algoritmos: Algoritmo Genético (GA – *Genetic Algorithm*), Monte Carlo (MC), *Basin Hopping* (BH) e Dinâmica Molecular de alta temperatura (MD – *Molecular Dynamics*). Todos esses algoritmos possuem vantagens e desvantagens em sua utilização, abaixo são discutidas as principais características desses métodos.

Os algoritmos genéticos (GA) foram propostos por Holland (1970) e desde então têm sido aplicados em uma grande variedade de áreas. Os GA consistem em uma ferramenta computacional eficiente para a busca de geometrias de mínimos globais (Joswing & Springborg, 2003). Eles também são conhecidos como algoritmos evolutivos, pois são inspirados em teorias genéticas e evolucionárias. Os GA tratam de populações de indivíduos (clusters), cada uma das quais, representadas por um conjunto de coordenadas espaciais atômicas (chamados de cromossomos), que se modificam de acordo com as regras de adaptabilidade e seleção natural. Geração após geração, na otimização dos clusters, os indivíduos que melhor se adaptam (que se aproximam do requerimento final, tendo a mais baixa energia total possível) são selecionados como os clusters “pais”, para preservar a melhor informação genética e progressivamente refinar as características das populações. Essas gerações, por sua vez, estão sempre submetidas à seleção natural que consiste na eliminação das ramificações menos adaptadas. Devido a esse procedimento ser repetido centenas de vezes por muitas gerações de clusters e ter, geralmente, como condição de parada que a energia total obtida como sendo a mais baixa não mude por um certo número de gerações, ele é muitíssimo caro do ponto de vista computacional.

O método de Monte Carlo (MC) (Erkoç & Shaltaf, 1999) permite a obtenção de estimativas para grandezas relevantes em um sistema com a vantagem de não precisar considerar todos os estados possíveis do sistema. Isso é possível porque os estados não são todos equiprováveis possuindo diferentes pesos probabilísticos. Utiliza-se um processo Markoviano para gerar um conjunto de estados de acordo com a distribuição de Boltzmann. Utiliza-se o algoritmo de Metrópolis para a transição entre dois diferentes estados. Segundo esse método, caso um novo estado seja mais estável aceita-se a nova configuração gerada. Caso não seja mais estável o novo estado pode ser aceito ou não. O algoritmo de Metrópolis

aceitará a nova configuração com uma determinada probabilidade relacionada às diferenças de energia entre os dois estados em questão (probabilidade de aceitação). O algoritmo toma um número aleatório entre 0 e 1 e aceita a nova configuração caso o número aleatório seja menor que a probabilidade de aceitação. Caso o número seja maior, rejeita-se o novo estado. O método MC é muito eficiente, porém, muito custoso do ponto de vista computacional, já que cada mudança na configuração iônica precisa ser seguida por uma completa relaxação da configuração eletrônica antes das energias das configurações inicial e final poderem ser comparadas.

O método *Basin-Hopping* (BH) (Aprà *et al.*, 2006; Zhan *et al.*, 2005) consiste em um procedimento que altera a superfície de energia potencial através de uma transformação que reduz o número de mínimos locais. De um ponto de vista matemático, essa transformação pode mudar a posição e profundidade dos mínimos. Logo, uma vez localizado o mínimo global das superfícies transformadas, ocorre um mapeamento reverso da mesma. A superfície transformada é obtida aplicando-se um procedimento de minimização local em cada ponto do espaço de configurações. Através das informações de energia potencial e localização de mínimos locais o esquema transforma o formato original da curva de energia para um formato do tipo “escadaria”, onde os platôs (degraus) passam a representar os mínimos de energia locais. O movimento do sistema ao longo dos platôs é realizado de acordo com comparações energéticas das estruturas via pesos de Boltzmann. Esse procedimento apresenta as mesmas dificuldades em relação ao custo computacional que GA e MC.

Ao contrário de todos os outros métodos mencionados até agora MD parte de uma configuração de cluster com coordenadas não-aleatórias. A técnica de MD pode ser aplicada apenas para clusters de tamanhos muito pequenos, já que a escala de tempo de uma exploração completa da superfície de energia potencial excede a escala de tempo computacional viável (extrapola a razão custo/benefício aceitável). Além da utilização de MD para busca de estruturas de mínimo global, também são obtidas no processo, informações sobre a dinâmica dos clusters, (fugindo do escopo dessa pesquisa). Geralmente cálculos de MD são utilizados dentro do esquema do *simulated annealing* (SA), onde o sistema estudado é tomado a altas temperaturas e então resfriado. As altas temperaturas permitem que o sistema atômico “viaje” pelo espaço configuracional, vencendo barreiras de potencial e dessa maneira, encontre o mínimo global de energia. Como a temperatura decresce, os átomos nos clusters são progressivamente “congelados” em suas posições de equilíbrio. No caso de um decréscimo logarítmico na temperatura em relação ao tempo ter-se-ia a convergência do sistema para o mínimo de energia. Um problema desse tipo de procedimento é que ele pode

falhar, localizando um mínimo não-global, ou seja, durante o resfriamento do sistema pode ocorrer o “armadilhamento” em um mínimo de energia que difere do mínimo global.

Uma versão mais recente do SA tem sido desenvolvida e consiste no CSA (*Conformational Space Annealing*) (Rogan *et al.*, 2006). Esse método consiste no SA com a alteração de que para cada ponto no espaço de configurações é dada a energia dos seus mínimos locais mais próximos através da implementação de um procedimento de minimização local.

Existem ainda outras ferramentas computacionais, que podem ser usadas para a busca de estruturas de mínima energia, tal como *Taboo Search in Descriptor Space* (Sun *et al.*, 2008), dentre outras. Porém, todos esses métodos citados, quando combinados com DFT, geram um alto custo computacional, sendo restritos a sistemas com poucos átomos, isto é, estas aproximações requerem o cálculo de centenas de estruturas, para obter uma estrutura de mais baixa energia.

Em nosso trabalho, combinamos algumas técnicas para a geração de estruturas-tentativa e posteriormente buscamos minimizar a energia destas estruturas. Empregamos cálculos de dinâmica molecular (MD), combinados com cálculos de energia total partindo de (i) estruturas de alta simetria; (ii) *crossover*, que consiste em formar como estruturas de partida para clusters de um elemento A, aquelas obtidas como mais estáveis para um elemento B e, (iii) um procedimento intuitivo, que consistiu em criar estruturas a partir de considerações de simetria.

No procedimento com MD começa-se o cálculo com uma estrutura em particular (não necessariamente aleatória), a altas temperaturas. Ao diminuir a temperatura pode-se identificar estruturas com menor energia. Esse procedimento também é computacionalmente custoso, porém o grande número de estruturas fornecidas, se analisadas de forma apropriada, fornecem um melhor ponto de partida para cálculos posteriores de minimização da energia total. Assim, nos propusemos a realizar o procedimento de otimização partindo de um bom conjunto de estruturas obtidas principalmente via MD.

Os cálculos de MD apresentaram dificuldades para obtenção de configurações de mínimos locais com alta simetria. Assim, incluímos como possíveis estruturas de mínima energia aquelas estruturas de alta simetria mais comumente propostas na literatura. Dentre essas destacam-se (i) a estrutura icosaédrica (ICO); (ii) a estrutura cuboctaédrica (CUB); (iii) a estrutura BBP (*Buckled Bi-Planar*) reportada no trabalho de Chang & Chou (2004); (iv) a estrutura HBL (*Hexagonal Bi-Layer*) reportada no trabalho de Wang & Johnson (2007) e, (v) a estrutura DSC (*Double Square-Cubic*) reportada no trabalho de Bae *et al.* (2005). Estas

estruturas atômicas são portadoras de diferentes características estruturais, quais sejam: mais empacotadas (ICO e CUB), em camadas (BBP e HBL) e estruturas com o máximo número de cubos (DSC).

Nos cálculos de MD, toma-se uma estrutura inicial de alta-simetria como o icosaedro, por exemplo. Esta dinâmica evolui por alguns picos segundos a uma temperatura de 2000 K. Ao final deste período, a estrutura final estará completamente descorrelacionada da estrutura original. Resfriam-se as estruturas de 2000 K até 1000 K, então o cálculo prossegue a essa nova temperatura e resfria-se novamente até 500 K, ponto em que extraem-se as estruturas resultantes. As estruturas selecionadas são então resfriadas de 500 K a 0 K e, finalmente, são otimizadas via cálculos de DFT. Utilizou-se um passo no tempo de quatro fento segundos para todos os cálculos, que correm por um tempo total de 20 – 50 pico segundos. A qualidade das estruturas depende do tempo de cálculo (número de pico segundos) e do número de estruturas na amostragem.

A seleção de estruturas via *crossover* (cruzamento) foi um procedimento complementar utilizado, que se justifica no fato dos elementos Rh, Pd e Pt estarem localizados proximamente na tabela periódica, podendo acarretar em configurações atômicas similares para os estados fundamentais. Realizou-se o cruzamento entre as estruturas de mínima energia calculadas para Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃. Se, para um sistema particular como, por exemplo, Pd₁₃, obtém-se uma determinada estrutura como sendo a de mínima energia, inicia-se então um cálculo de otimização, partindo dessa estrutura para os outros sistemas de interesse (Rh₁₃ e Pt₁₃).

Selecionamos ainda algumas estruturas levando em consideração tendências de simetria. Mantendo arranjos simétricos, como cubos e prismas por exemplo, construímos várias estruturas de clusters, que posteriormente foram otimizadas como os demais clusters. Algumas estruturas provenientes do cálculo de MD que não possuíam simetria foram remodeladas de modo a termos clusters pertencentes a algum grupo de simetria pontual, os quais então também foram submetidos ao processo de otimização.

Os cálculos de otimização realizados sobre o conjunto de clusters selecionados para cada elemento foram baseados em cálculos de primeiros princípios dentro da DFT. Empregamos o método das ondas aumentadas e projetadas (PAW), como implementado no pacote computacional VASP, e a teoria do funcional da densidade (DFT) dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA-PBE). Todos os cálculos para os clusters foram realizados com uma caixa cúbica de 14 Å de lado, usando um único ponto k (ponto gama)

para a integração da Zona de Brillouin. Realizamos cálculos com caixas maiores como, por exemplo, 17 Å de lado e também com uma maior quantidade de pontos k , para checar a precisão de nossos resultados. Constatamos que uma caixa de 14 Å e apenas um ponto k , são suficientes para uma boa precisão. Para todos os cálculos foram obtidas forças atômicas menores que $0,010 \text{ eV}/\text{Å}$ e a convergência na energia total foi obtida quando $\Delta E_{Tot} < 10^{-6} \text{ eV}$.

Com essa estratégia de obtenção das estruturas de mínima energia para clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃, obtivemos em torno de 50 estruturas para cada sistema. Após remoção de estruturas iguais (degeneradas em energia e com as mesmas geometrias), ou seja, configurações que após otimização acabaram gerando as mesmas estruturas geométricas, chegamos ao número de 29 estruturas para Rh₁₃, 38 estruturas para Pd₁₃ e 37 estruturas para Pt₁₃, como podemos observar nas respectivas Figuras 10, 11 e 12.

É preciso deixar claro que as estruturas ICO (grupo de ponto I_h), CUB (grupo de ponto O_h), BBP (C_{2v}), HBL (C_{3v}) e DSC são as únicas estruturas que não foram obtidas pelos métodos de busca de geometrias candidatas adotados neste trabalho. Essas estruturas são mostradas na Figura 9.

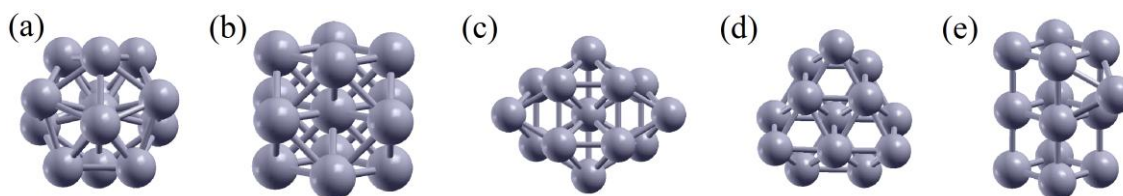


Figura 9 – Estruturas de simetria para os clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃. (a) Icosaedro (ICO), (b) Cuboctaedro (CUB), (c) Buckled Bi-Planar (BBP), (d) Hexagonal Bi-Layer (HBL) e (e) Double Square Cube (DSC).

As estruturas ICO (I_h) e CUB (O_h) são estruturas de alta simetria e bastante compactas, apresentando alta coordenação. As estruturas BBP (C_{2v}) e HBL (C_{3v}) são estruturas em camadas. A BBP possui duas camadas, uma com um hexágono sobreposta por uma camada com um quadrado, com dois átomos nas extremidades e o décimo terceiro átomo no centro do hexágono. Já a estrutura HBL consiste em duas camadas hexagonais coplanares. A estrutura DSC possui baixa coordenação e consiste de três planos de quatro átomos cada, empilhados, formando um cubo duplo com o décimo terceiro átomo em uma das faces de um cubo.

O cluster CUB provém da estrutura de *bulk*, ou seja, é derivado da estrutura cúbica de face centrada (fcc – *face centered cubic*). A estrutura HBL difere da estrutura CUB por alguns

átomos, apresentando como origem a estrutura hcp. A estrutura BBP difere da estrutura HBL devido às diferentes posições atômicas na segunda camada, que formam um quadrado (4 átomos) com mais dois átomos localizados nas bordas opostas.

Os clusters ICO e CUB apresentam uma estrutura mais empacotada, implicando em um número de coordenação alto, com valores em torno de 6,40 e 5,54 respectivamente. O número de coordenação decresce para as estruturas tipo camada, HBL e BBP, ficando em torno de 5,40. Já a estrutura DSC, é uma estrutura de geometria mais aberta, com a máxima presença possível de cubos o que implica em um número de coordenação baixo, em torno de 3,70.

As figuras 10, 11 e 12 mostram todas as configurações otimizadas para os clusters de Rh, Pd e Pt, respectivamente:

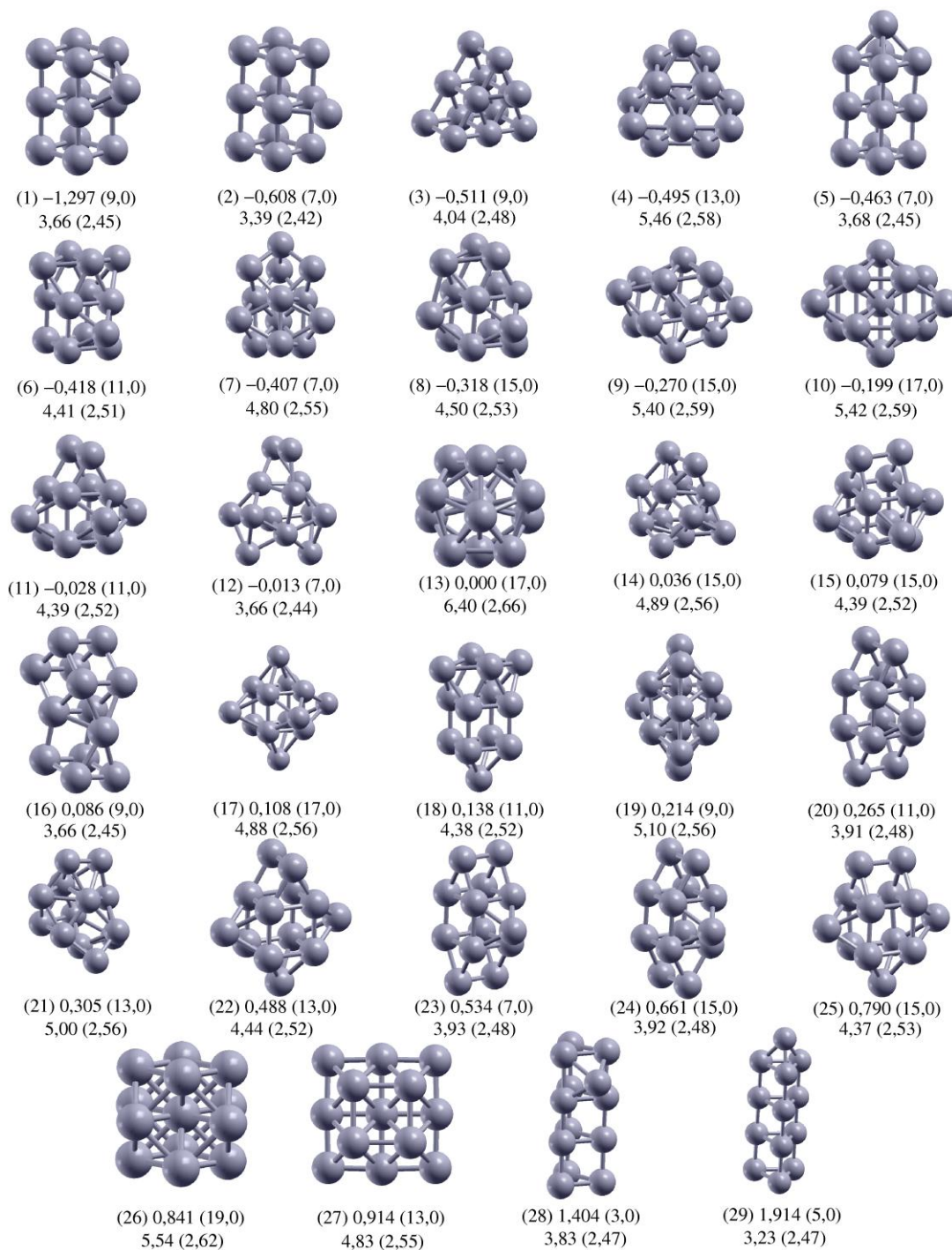


Figura 10 – Clusters selecionados de Rh₁₃. Abaixo a cada imagem de clusters temos: o valor da energia relativa ao cluster de alta simetria icosaedro (13) em eV e ao lado (entre parênteses) valor do momento magnético em μ_B. Abaixo, valor do ECN e entre parênteses valor do comprimento médio de ligação em Å.

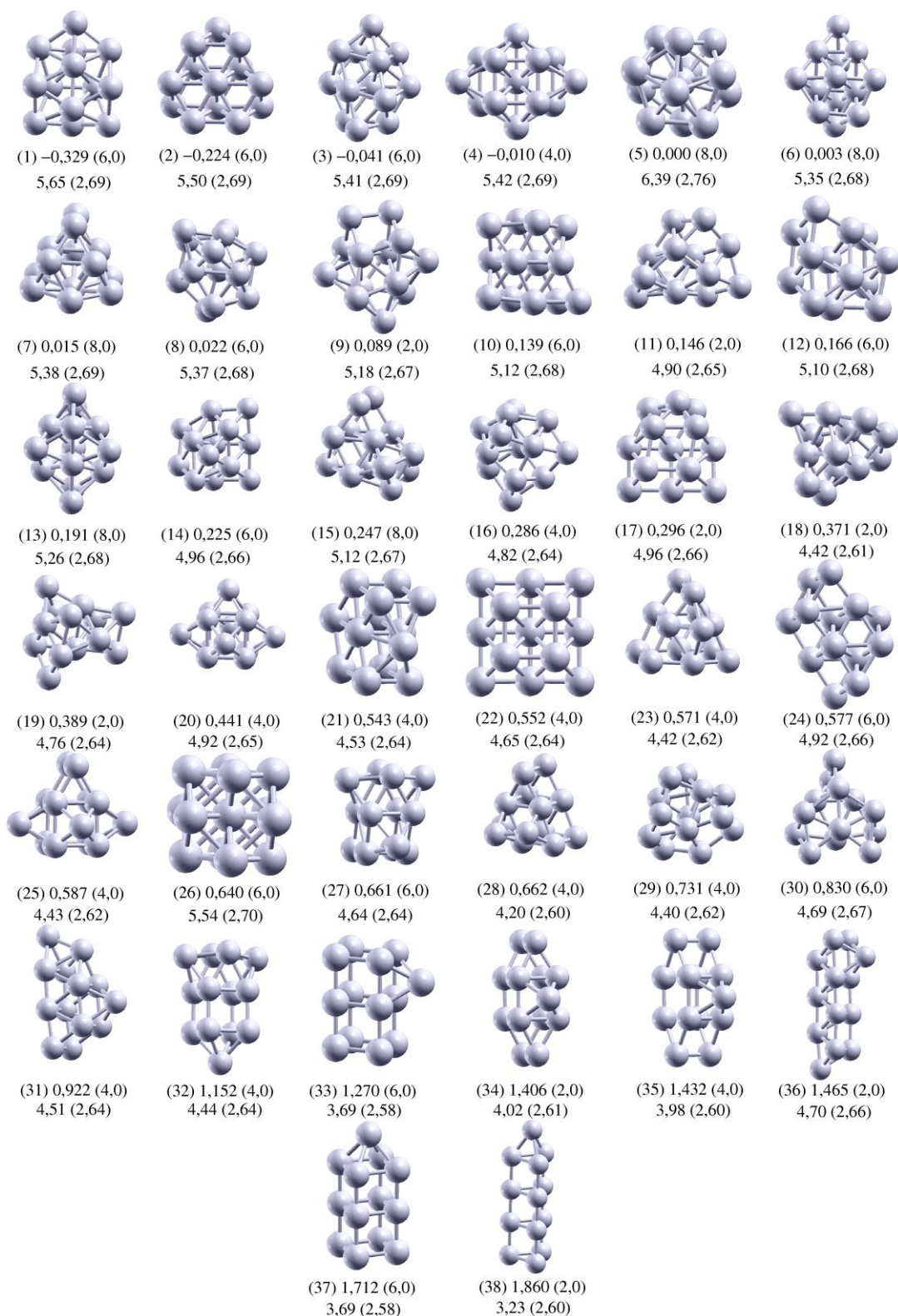


Figura 11 – Clusters selecionados de Pd₁₃. Abaixo a cada imagem de clusters temos: o valor da energia relativa ao cluster de alta simetria icosaedro (13) em eV e ao lado (entre parênteses) valor do momento magnético em μ_B . Abaixo, valor do ECN e entre parênteses valor do comprimento médio de ligação em Å .

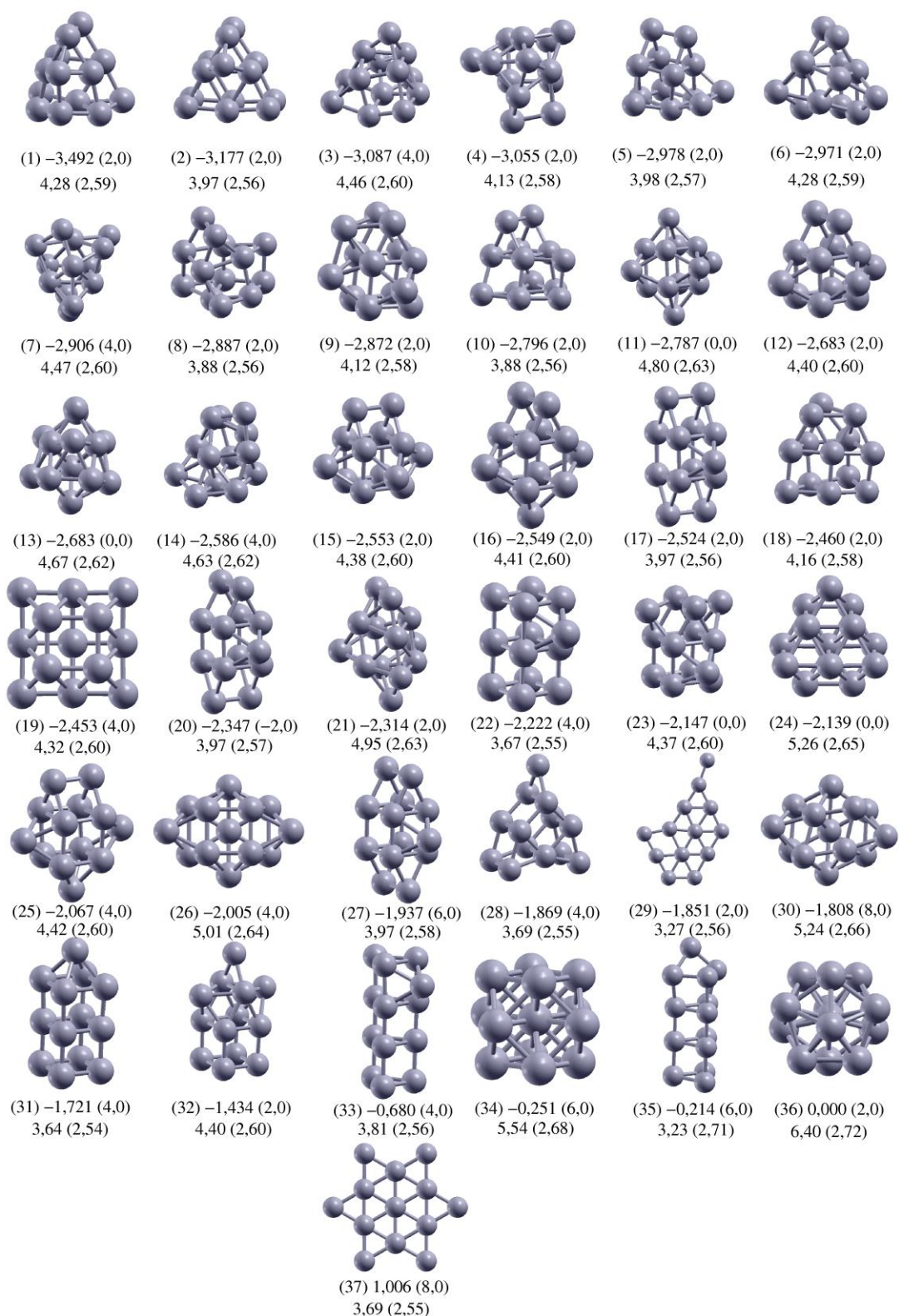


Figura 12 – Clusters selecionados de Pt₁₃. Abaixo a cada imagem de clusters temos: o valor da energia relativa ao cluster de alta simetria icosaedro (13) em eV e ao lado (entre parênteses) valor do momento magnético em μ_B. Abaixo, valor do ECN e entre parênteses valor do comprimento médio de ligação em Å.

4.3 Resultados obtidos para Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃

Usando o procedimento descrito na seção 4.2, obtivemos um total de 104 configurações para os sistemas de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃ (Figuras 10, 11 e 12). Nessa seção analisaremos tais configurações, a partir dos seguintes tópicos: energia relativa, tendências estruturais, número de coordenação efetivo, comprimento de ligação médio, momento magnético total, DOS e frequências vibracionais.

4.3.1 Energias relativas

As energias totais de todos os clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃ com respeito a energia total do cluster ICO ideal:

$$\Delta E_{tot} = E_{tot}^{cluster} - E_{tot}^{ICO} \quad (79)$$

são mostradas nas Figuras 10, 11 e 12 e nas Tabelas 5, 6 e 7, respectivamente. Tanto nas figuras como nas tabelas, um valor positivo (negativo) da energia relativa indica um cluster com energia mais alta (mais baixa) que o cluster icosaédrico ideal. O cluster icosaédrico ideal, como já mencionado, possui simetria I_h e somente dois átomos não equivalentes, isto é, um átomo central e doze átomos equivalentes ao redor dele, o que torna possível que os resultados apresentados sejam facilmente reproduzidos para efeito de comparação.

Tabela 5 – Estruturas de Rh₁₃, cálculo da energia total (E_{tot}), energia relativa total (ΔE_{tot}) em relação a energia do cluster icosaedro (ICO), número de coordenação (CN), número efetivo de coordenação (ECN), comprimento médio de ligação usual (\bar{d}_{Rh-Rh}), comprimento médio de ligação a partir do ECN (d_{av}) e momento magnético total (M_{tot}).

<i>Clusters</i> <i>Rh₁₃</i>	E_{tot} (eV)	ΔE_{tot} (eV)	CN	ECN	\bar{d}_{Rh-Rh} (Å)	d_{av} (Å)	M_{tot} (μ_B)
(1)	-70,918	-1,297	3,69	3,66	2,45	2,45	9,00
(2)	-70,229	-0,608	3,38	3,39	2,42	2,42	7,00
(3)	-70,132	-0,511	4,15	4,04	2,50	2,48	9,00
(4)	-70,116	-0,495	5,54	5,46	2,59	2,58	13,00
(5)	-70,084	-0,463	3,69	3,68	2,45	2,45	7,00
(6)	-70,039	-0,418	4,46	4,41	2,52	2,51	11,00
(7)	-70,028	-0,407	5,08	4,80	2,59	2,55	7,00
(8)	-69,939	-0,318	4,62	4,50	2,55	2,53	15,00
(9)	-69,891	-0,270	5,38	5,40	2,59	2,59	15,00
(10)	-69,820	-0,199	5,54	5,42	2,61	2,59	17,00

(11)	-69,649	-0,028	4,46	4,39	2,53	2,52	11,00
(12)	-69,634	-0,013	3,69	3,66	2,45	2,44	7,00
(13)	-69,621	0,000	6,46	6,40	2,66	2,66	17,00
(14)	-69,585	0,036	5,08	4,89	2,59	2,56	15,00
(15)	-69,542	0,079	4,46	4,39	2,54	2,52	15,00
(16)	-69,535	0,086	3,69	3,66	2,46	2,45	9,00
(17)	-69,513	0,108	4,92	4,88	2,57	2,56	17,00
(18)	-69,483	0,138	4,46	4,38	2,53	2,52	11,00
(19)	-69,407	0,214	5,23	5,10	2,58	2,56	9,00
(20)	-69,356	0,265	4,00	3,91	2,49	2,48	11,00
(21)	-69,316	0,305	5,08	5,00	2,58	2,56	13,00
(22)	-69,133	0,488	4,46	4,44	2,53	2,52	13,00
(23)	-69,087	0,534	4,00	3,93	2,49	2,48	7,00
(24)	-68,960	0,661	4,00	3,92	2,50	2,48	15,00
(25)	-68,831	0,790	4,46	4,37	2,54	2,53	15,00
(26)	-68,780	0,841	5,54	5,54	2,62	2,62	19,00
(27)	-68,707	0,914	4,92	4,83	2,57	2,55	13,00
(28)	-68,217	1,404	3,08	3,83	2,46	2,47	3,00
(29)	-67,707	1,914	3,23	3,23	2,47	2,47	5,00

Tabela 6 – Estruturas de Pd₁₃, cálculo da energia total (E_{tot}), energia relativa total (ΔE_{tot}) em relação a energia do cluster icosaedro (ICO), número de coordenação (CN), número efetivo de coordenação (ECN), comprimento médio de ligação usual (\bar{d}_{Pd-Pd}), comprimento médio de ligação a partir do ECN (d_{av}) e momento magnético total (M_{tot}).

<i>Clusters</i> <i>Pd</i> ₁₃	E_{tot} (eV)	ΔE_{tot} (eV)	CN	ECN	\bar{d}_{Pd-Pd} (Å)	d_{av} (Å)	M_{tot} (μ_B)
(1)	-52,013	-0,329	5,85	5,65	2,72	2,69	6,00
(2)	-51,908	-0,224	5,54	5,50	2,70	2,69	6,00
(3)	-51,725	-0,041	5,38	5,41	2,69	2,69	6,00
(4)	-51,694	-0,010	5,54	5,42	2,70	2,69	4,00
(5)	-51,684	0,000	6,46	6,39	2,76	2,76	8,00
(6)	-51,681	0,003	5,23	5,35	2,68	2,68	8,00
(7)	-51,669	0,015	5,54	5,38	2,70	2,69	8,00
(8)	-51,662	0,022	5,54	5,37	2,71	2,68	6,00
(9)	-51,595	0,089	5,38	5,18	2,70	2,67	2,00
(10)	-51,541	0,139	5,23	5,12	2,69	2,68	6,00
(11)	-51,538	0,146	4,92	4,90	2,67	2,65	2,00
(12)	-51,518	0,166	4,92	5,10	2,67	2,68	6,00
(13)	-51,493	0,191	5,23	5,26	2,70	2,68	8,00
(14)	-51,459	0,225	4,92	4,96	2,67	2,66	6,00
(15)	-51,437	0,247	5,23	5,12	2,69	2,67	8,00
(16)	-51,398	0,286	4,77	4,82	2,66	2,64	4,00
(17)	-51,388	0,296	5,08	4,96	2,68	2,66	2,00
(18)	-51,313	0,371	4,31	4,42	2,62	2,61	2,00
(19)	-51,295	0,389	4,77	4,76	2,66	2,64	2,00
(20)	-51,243	0,441	4,92	4,92	2,65	2,65	4,00

(21)	-51,141	0,543	4,62	4,53	2,65	2,64	4,00
(22)	-51,132	0,552	4,92	4,65	2,68	2,64	4,00
(23)	-51,113	0,571	4,62	4,42	2,66	2,62	4,00
(24)	-51,107	0,577	5,08	4,92	2,69	2,66	6,00
(25)	-51,097	0,587	4,46	4,43	2,62	2,62	4,00
(26)	-51,044	0,640	5,54	5,54	2,70	2,70	6,00
(27)	-51,023	0,661	4,77	4,64	2,66	2,64	6,00
(28)	-51,022	0,662	4,31	4,20	2,62	2,60	4,00
(29)	-50,953	0,731	4,46	4,40	2,65	2,62	4,00
(30)	-50,854	0,830	4,77	4,69	2,69	2,67	6,00
(31)	-50,762	0,922	4,62	4,51	2,65	2,64	4,00
(32)	-50,532	1,152	4,46	4,44	2,65	2,64	4,00
(33)	-50,414	1,270	3,69	3,69	2,58	2,58	6,00
(34)	-50,278	1,406	4,00	4,02	2,61	2,61	2,00
(35)	-50,252	1,432	4,00	3,98	2,61	2,60	4,00
(36)	-50,219	1,465	3,85	4,70	2,67	2,66	2,00
(37)	-49,972	1,712	3,08	3,69	2,56	2,58	6,00
(38)	-49,824	1,860	3,23	3,23	2,60	2,60	2,00

Tabela 7 – Estruturas de Pt₁₃, cálculo da energia total (E_{tot}), energia relativa total (ΔE_{tot}) em relação a energia do cluster icosaedro (ICO), número de coordenação (CN), número efetivo de coordenação (ECN), comprimento médio de ligação usual (\bar{d}_{Pt-Pt}), comprimento médio de ligação a partir do ECN (d_{av}) e momento magnético total (M_{tot}).

<i>Clusters</i> <i>Pt₁₃</i>	E_{tot} (eV)	ΔE_{tot} (eV)	CN	ECN	\bar{d}_{Pt-Pt} (Å)	d_{av} (Å)	M_{tot} (μ_B)
(1)	-57,334	-3,492	4,46	4,28	2,62	2,59	2,00
(2)	-57,019	-3,177	4,15	3,97	2,60	2,56	2,00
(3)	-56,929	-3,087	4,46	4,46	2,62	2,60	4,00
(4)	-56,897	-3,055	4,15	4,13	2,60	2,58	2,00
(5)	-56,820	-2,978	4,00	3,98	2,58	2,57	2,00
(6)	-56,813	-2,971	4,46	4,28	2,62	2,59	2,00
(7)	-56,748	-2,906	4,46	4,47	2,62	2,60	4,00
(8)	-56,729	-2,887	3,85	3,88	2,56	2,56	2,00
(9)	-56,714	-2,872	4,00	4,12	2,58	2,58	2,00
(10)	-56,638	-2,796	4,00	3,88	2,59	2,56	2,00
(11)	-56,629	-2,787	4,92	4,80	2,63	2,63	0,00
(12)	-56,525	-2,683	4,46	4,40	2,61	2,60	2,00
(13)	-56,525	-2,683	4,77	4,67	2,64	2,62	0,00
(14)	-56,428	-2,586	4,62	4,63	2,63	2,62	4,00
(15)	-56,395	-2,553	4,46	4,38	2,61	2,60	2,00
(16)	-56,391	-2,549	4,46	4,41	2,60	2,60	2,00
(17)	-56,366	-2,524	4,00	3,97	2,57	2,56	2,00
(18)	-56,302	-2,460	4,31	4,16	2,61	2,58	2,00
(19)	-56,295	-2,453	4,31	4,32	2,61	2,60	4,00
(20)	-56,189	-2,347	4,00	3,97	2,57	2,57	-2,00
(21)	-56,156	-2,314	5,08	4,95	2,65	2,63	2,00

(22)	-56,064	-2,222	3,69	3,67	2,56	2,55	4,00
(23)	-55,989	-2,147	4,46	4,37	2,61	2,60	0,00
(24)	-55,981	-2,139	5,08	5,26	2,65	2,65	0,00
(25)	-55,909	-2,067	4,46	4,42	2,61	2,60	4,00
(26)	-55,847	-2,005	4,92	5,01	2,64	2,64	4,00
(27)	-55,779	-1,937	4,00	3,97	2,58	2,58	6,00
(28)	-55,711	-1,869	3,69	3,69	2,55	2,55	4,00
(29)	-55,693	-1,851	3,23	3,27	2,58	2,56	2,00
(30)	-55,650	-1,808	5,38	5,24	2,68	2,66	8,00
(31)	-55,563	-1,721	3,08	3,64	2,52	2,54	4,00
(32)	-55,276	-1,434	4,46	4,40	2,61	2,60	2,00
(33)	-54,522	-0,680	3,08	3,81	2,56	2,56	4,00
(34)	-54,093	-0,251	5,54	5,54	2,68	2,68	6,00
(35)	-54,056	-0,214	2,77	3,23	2,54	2,71	6,00
(36)	-53,842	0,000	6,46	6,40	2,72	2,72	2,00
(37)	-52,836	1,006	3,69	3,69	2,55	2,55	8,00

Para os cálculos realizados, encontramos alguns tipos específicos de estruturas, como aquelas com um grande fator de empacotamento (por exemplo, ICO, CUB), estruturas em camadas (BBP, HBL), estruturas cúbicas (DSC), estruturas sem simetria, estas últimas obtidas por MD de alta temperatura, bem como estruturas de baixa simetria obtidas pela estratégia de geração de clusters descrita na seção 4.2. As energias relativas de todas as estruturas estudadas, com relação à energia total do cluster ICO ideal, estão agrupadas na Figura 13:

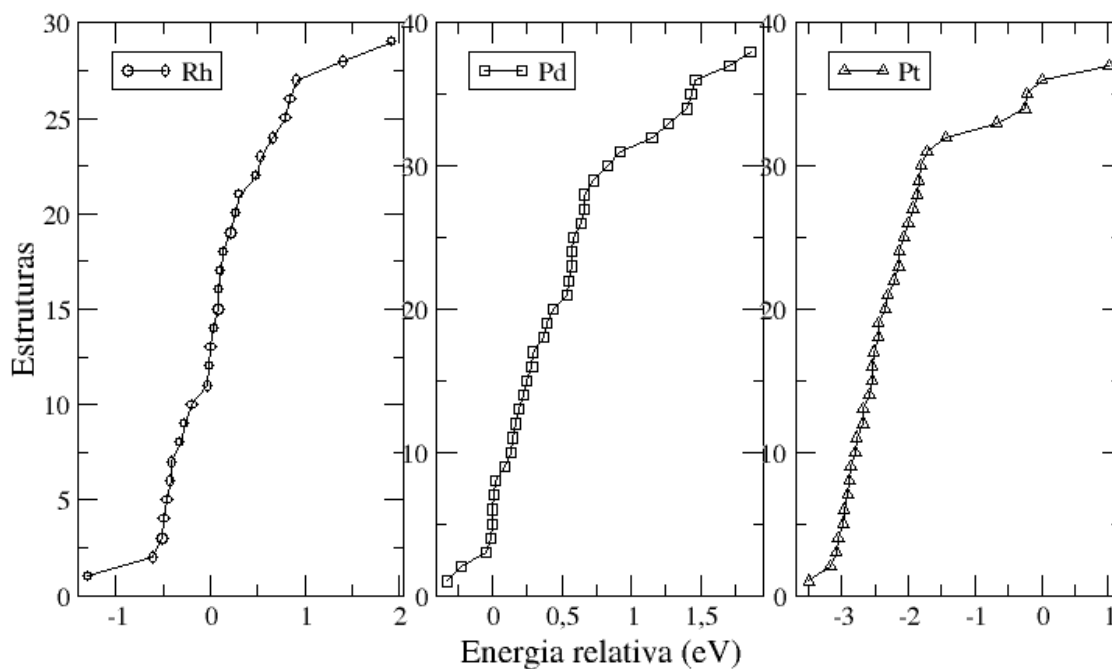


Figura 13 – Energia relativa total para todas as estruturas calculadas para Rh, Pd e Pt. Partindo do cluster mais estável, no sentido crescente de energia.

Como obtivemos um total de 29 estruturas para Rh₁₃ e, no entanto, 38 e 37 para Pd₁₃ e Pt₁₃ respectivamente, comparamos as diferenças de energia total entre as 29 estruturas de energia mais baixa para os clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃. Constatamos que os clusters de Rh₁₃ possuem uma variação na diferença de energia menor que 3,25 eV enquanto que para Pt₁₃ e Pd₁₃ as maiores diferenças de energia são de 1,65 eV e 1,00 eV, respectivamente.

Considerando-se o preenchimento da camada *d* nos átomos de Rh, Pt e Pd como sendo *d*⁸, *d*⁹ e *d*¹⁰, respectivamente, vemos que quanto mais próximo do preenchimento total da camada *d*, menor será a diferença de energia entre os clusters de 13 átomos deste elemento, ou seja, quanto maior for o caráter direcional da ligação química (derivado da camada *d* semi-preenchida) maior a diferença de energia total entre aglomerados com diferentes configurações atômicas.

Outra indicação da importância do preenchimento da camada *d* e, conseqüentemente, da direcionalidade da ligação química pode ser estudada das tabelas 5, 6 e 7, onde mostra-se que o aglomerado DSC, com forte caráter direcional em ligações químicas, baixo empacotamento e pequeno número de coordenação, é o de mais baixa energia para o Rh₁₃, sendo pois somente o 22° e 33° cluster em energia para Pt₁₃ e Pd₁₃.

Em suma, a tendência observada para o conjunto de estruturas selecionadas para Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃ mostra que o aumento da importância dos estados *d* para as ligações dos clusters leva a estruturas com duas características marcantes: (i) baixa simetria e (ii) menores fatores de empacotamento. A tendência inversa também ocorre, pois as diferenças de energia entre as estruturas mais estáveis e o cluster ICO decrescem quando a ocupação aproxima-se de seu valor máximo.

4.3.2 Tendência das estruturas

Clusters são estruturas intermediárias entre átomos e *bulk* e, conseqüentemente, podemos fazer uso da teoria do orbital molecular como auxiliar na explicação das tendências estruturais de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃. No caso desses metais de transição, podemos considerar apenas os estados *d* para a análise dos orbitais ligantes e antiligantes.

Assim como reportado em Piotrowski *et al.* (em preparação), onde é realizada uma análise para os 30 MT da tabela periódica, as estruturas de estado fundamental para clusters de elementos do início da série dos MT são altamente simétricas com geometrias do tipo icosaédrica. Gradualmente a forma das estruturas vai tendendo a estruturas mais abertas à

medida que os estados d de valência aproximam-se da metade de sua ocupação. Por fim, tendem a estruturas de mínima energia mais compactas para a ocupação total dos estados d .

Nesse sentido, podemos estabelecer que elementos com menos da metade da banda d preenchida, como por exemplo, Sc (Escândio), Y (Ítrio) e Zr (Zircônio) preferem estruturas mais compactas e fechadas. Já que possuem poucos elétrons na banda d , ocupam somente estados ligantes, favorecendo as estruturas fechadas. Quando começa-se a ocupar estados antiligantes (a partir de elementos da metade da tabela periódica como Rh e Ru, por exemplo) as estruturas se tornam menos compactas, isto é, mais abertas. Quando ocorre a completa ocupação dos estados d antiligantes, a direcionalidade das ligações se reduz e como consequência tem-se estruturas com um número de coordenação alto, ou seja, estruturas mais fechadas voltam a ser predominantes. Os elementos Rh, Pd e Pt possuem seus estados ligantes ocupados e seus estados antiligantes parcialmente ocupados, o que acarreta na formação de estruturas mais abertas.

Sistematizamos a partir de agora a descrição das estruturas apresentadas nas Figuras 10, 11 e 12. Para a Figura 10, onde são apresentadas as estruturas para Rh₁₃, temos configurações com uma maximização de cubos na estrutura, que é o caso dos clusters 10.(1)¹, 10.(2) e 10.(5), que possuem dois cubos. Já os clusters 10.(6), 10.(11), 10.(15), 10.(17), 10.(18), 10.(20), 10.(22), 10.(23), 10.(24) e 10.(25) possuem apenas um cubo em sua constituição.

As configurações do tipo camada também apresentaram-se estáveis para o conjunto de estruturas, como é o caso dos clusters 10.(3), 10.(4) e 10.(10), sendo 10.(4) a estrutura HBL e 10.(10) a BBP e, ainda, temos a estrutura 10.(27) que completa o conjunto de estruturas em camada. Através do processo de rearranjo simétrico de estruturas sem simetria obtidas via MD, obtivemos o cluster 10.(7) que é uma estrutura de simetria C_{3v}. Ainda através do processo de MD obtivemos as estruturas: 10.(8), 10.(9), 10.(14) e 10.(21), que são estruturas sem simetria. 10.(9) é uma estrutura BBP distorcida. Os clusters de alta simetria são 10.(13) icosaedro e 10.(26) cuboctaedro. Há ainda várias estruturas de baixa simetria 10.(12), 10.(16), 10.(19) e os clusters energeticamente menos favoráveis do conjunto, que são as estruturas de prismas sobrepostos 10.(28) e 10.(29).

No caso da Figura 11, onde temos o conjunto de estruturas estudadas para Pd₁₃, obtivemos como cluster mais estável o 11.(1), que é o mesmo reportado no artigo de Wang & Johnson (2007). A estrutura 11.(2) é a HBL. Para Pd₁₃ obtivemos um grande número de

¹ A nomenclatura 10.(1), por exemplo, indica que estamos nos referindo ao cluster (1) mostrado na Figura 10.

estruturas sem simetria: 11.(3), 11.(8), 11.(11), 11.(12), 11.(14), 11.(15), 11.(16), 11.(18), 11.(19), 11.(24) e 11.(29), que são estruturas obtidas por MD em sua maioria. A estrutura 11.(4) é a estrutura BBP que, juntamente com as estruturas 11.(17) e 11.(22), corresponde as estruturas tipo camada. As estruturas de alta simetria são a 11.(5) icosaedro e 11.(26) cuboctaedro. As estruturas de baixa simetria são 11.(6), 11.(7), 11.(10), 11.(13), 11.(21), 11.(27), 11.(30) e 11.(31). A estrutura 11.(9) é a estrutura 10.(25) distorcida. E a estrutura 11.(23) é a segunda estrutura mais estável que obtivemos no caso dos clusters de Pt. Porém, 11.(23) possui algumas distorções em relação a 12.(2). O cluster 11.(28) é a versão distorcida da estrutura 12.(1), que é a estrutura mais estável para os clusters de Pt.

A estrutura 11.(20) é uma estrutura de cubos, assim como 11.(25), 11.(32), 11.(34) e 11.(35). Já as estruturas 11.(33) e 11.(37) são as estruturas de máxima quantidade de cubos, sendo que a 11.(33) é a estrutura mais estável para o Rh₁₃. Já 11.(36) e 11.(38) são estruturas de energia mais alta, formadas por triângulos e prismas sobrepostos.

No caso da Figura 12, onde são exibidas as estruturas para Pt₁₃, temos como estrutura mais estável a 12.(1). A segunda estrutura mais estável 12.(2), a qual está em concordância com a reportada no artigo Wang & Johnson (2007). As configurações 12.(3) – 12.(10) e 12.(14) são estruturas sem simetria. As estruturas com cubos são: 12.(11), 12.(12), 12.(15), 12.(16), 12.(17), 12.(20), 12.(23), 12.(25), 12.(27) e 12.(32).

Algumas estruturas com baixa simetria também foram geradas: 12.(13), 12.(18), 12.(21) e 12.(28). As estruturas tipo camada, obtidas para o caso dos clusters de Pt foram: 12.(19), 12.(24), 12.(26) e 12.(30). Sendo 12.(24) a estrutura HBL, 12.(26) a estrutura BBP e 12.(30) a estrutura BBP distorcida. Os clusters com máxima quantidade de cubos são 12.(22) e 12.(31), sendo que 12.(22) é o cluster mais estável para o Rh. Também calculamos dois clusters planares 12.(29) e 12.(37). As estruturas tipo prismas sobrepostos, são menos estáveis, correspondendo apenas às estruturas 12.(33) e 12.(35). As estruturas de alta simetria são: 12.(34) cuboctaedro e 12.(36) icosaedro.

De acordo com as descrições acima e auxiliados pelas Figuras 10, 11 e 12 podemos constatar claramente a preferência por estruturas abertas para clusters de Rh₁₃, com uma forte tendência à formação de cubos em suas estruturas mais estáveis, resultado que também foi constatado no trabalho de Bae *et al.* (2005). Conforme os estados *d* vão sendo preenchidos até sua totalidade, caso de Pt e Pd, temos a preferência por estruturas mais fechadas. Esse fato fica evidenciado no aumento do valor do número de coordenação para as estruturas mais estáveis de Rh₁₃, Pt₁₃ e Pd₁₃ cujos números de coordenação são: 3,66; 4,28 e 5,65, respectivamente.

A estrutura HBL (C_{3v}) é reportada por Wang & Johnson (2007) como sendo uma estrutura de mínimo local para o cluster de Pt₁₃. Não só comprovamos isso para Pt₁₃, como também obtivemos que essa estrutura é a segunda mais estável no caso dos clusters de Pd₁₃. A estrutura HBL ideal é composta por duas camadas hexagonais coplanares, com um empacotamento que lembra a estrutura hcp (*hexagonal close-packed*).

Diferentemente do resultado obtido por Chang & Chou (2004) usando DFT, achamos que a estrutura BBP não é a estrutura de mais baixa energia para os sistemas metálicos Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃. Esta estrutura constitui somente uma estrutura de mínimo local, que apresenta uma energia relativamente alta.

A configuração DSC ideal constitui-se na estrutura de mais baixa energia para Rh₁₃, ver cluster (1) na Figura 10. Essa configuração é composta por três planos empilhados como em uma estrutura cúbica simples (12 átomos), enquanto o décimo terceiro átomo localiza-se ligado a uma das faces laterais do cubo (fazendo quatro ligações).

O cluster mais estável para Pt₁₃, 12.(1), forma uma estrutura tipo camada que possui características de HBL e DSC. Este cluster consiste em uma estrutura obtida via MD, que é 0,31 eV mais estável que a estrutura mais próxima em energia, 12.(2), como podemos observar no Quadro 1. A estrutura mostrada em 12.(2) foi obtida por Wang & Johnson (2007) em seu trabalho como sendo a estrutura mais estável para os clusters de Pt₁₃. Contudo, nossos cálculos mostram que, indubitavelmente, a estrutura 12.(1) que encontramos é mais estável.

	(a)	(b)	(c)
Pt ₁₃	0 eV	- 3,24 eV	- 2,91 eV (- 2,93 eV)
Pd ₁₃	0 eV	- 0,97 eV	- 0,91 eV
Rh ₁₃	0 eV	- 2,14 eV	- 2,21 eV

Quadro 1 – (a) Estrutura de referência cuboetaédrica, (b) estruturas encontradas como sendo as mais estáveis nesse trabalho e (c) clusters de mais baixa energia encontrados no trabalho de Wang & Johnson (2007). Os valores mostrados são as energias relativas em relação a estrutura cuboetaédrica para Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃. O valor entre parênteses corresponde ao valor obtido para o cálculo da estrutura de mínima energia de Pt₁₃ encontrada em Wang & Johnson (2007) segundo a metodologia adotada em nosso trabalho.

A parte (b) do Quadro 1 mostra, os três clusters de mais baixa energia que obtivemos para Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃, que correspondem as estruturas 10.(1), 11.(1) e 12.(1) mostradas respectivamente nas Figuras 10, 11 e 12. A parte (c) do Quadro 1 mostra os três clusters obtidos por Wang & Johnson (2007) como sendo os mais estáveis. Os valores de energia expressos na parte (b) do Quadro 1 são as energias relativas que obtivemos para nossos clusters mais estáveis, em relação ao nosso cluster de alta simetria, cuboctaedro. Já os valores expressos na parte (c) do Quadro 1 são os valores de energia relativa obtidos por Wang & Johnson (2007) para os clusters mais estáveis obtidos por estes autores.

O valor entre parênteses no Quadro 1, é a energia relativa do cluster de Pt₁₃ em relação ao cuboctaedro que obtivemos aplicando nossa metodologia às coordenadas do cluster mais estável de Pt₁₃ obtido por Wang & Johnson (2007). Realizamos esse procedimento para certificar-nos de que realmente havíamos obtido uma estrutura de energia mais baixa para Pt₁₃ e que, dessa forma, a estrutura apresentada por Wang & Johnson (2007), e que consiste na estrutura dada por 12.(2), não era a mais estável.

Clusters com 13 átomos possuem uma infinidade de mínimos locais, que aumentam exponencialmente com o número de átomos. Só teríamos a certeza absoluta da obtenção da estrutura de estado fundamental para esses clusters se fosse possível calcular todos os mínimos locais existentes para esses sistemas, entretanto, isso é impraticável. Além disso, o processo experimental de geração de clusters pode levar à formação de mais de um isômero.

Dessa forma, usamos uma estratégia de busca que nos permitiu selecionar uma pequena fração de estruturas de mínimo local existentes e obter para Rh₁₃ e Pd₁₃ as mesmas estruturas reportadas até então como sendo as mais estáveis na literatura. No caso dos clusters de Pt₁₃, obtivemos uma estrutura que é mais baixa em energia que as estruturas até então encontradas para esse sistema. Isso atesta a eficiência da estratégia adotada.

4.3.3 Número de coordenação efetivo e comprimento de ligação médio

Para buscar tendências em relação a estabilidade dos clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃, calculamos o número de coordenação efetivo (ECN – *Effective Coordination Number*) e o comprimento de ligação médio, d_{av} , (Hoppe, 1970 e 1979).

O termo número de coordenação (CN – *Coordination Number*) denota o número de ligantes arranjados em torno de uma partícula central, formando a “primeira esfera de coordenação”, isto é, consiste no número de vizinhos mais próximos de um átomo ou partícula. O CN usual depende da escolha de um raio de corte e este valor é arbitrário.

Em um cluster ICO ideal, o número de coordenação é o mesmo que em um cluster ICO distorcido. Entretanto, isso pode levar a resultados conflitantes pois as distorções provocam rompimento de algumas ligações, assim como à criação de novas ligações devido ao rearranjo atômico, alterando o valor do CN.

Dessa forma, realizamos o cálculo e análise do “número de coordenação efetivo” (ECN) para os clusters, o qual atribui um peso para cada vizinho mais próximo. Somente para casos particulares o ECN é igual ao CN, por exemplo, o átomo central do cluster ICO, que possui ECN = CN = 12. Todavia, para clusters de baixa simetria, que são os casos dos clusters de mais baixa energia obtidos para Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃, um átomo em particular é rodeado por átomos em diferentes distâncias, e assim, o ECN e CN são diferentes.

Na quarta e quinta coluna das tabelas 5, 6 e 7 são mostrados os valores de CN e ECN para os clusters calculados. É importante entendermos a relevância de obter o número de coordenação efetivo (ECN) e, não somente o número de coordenação (CN), pois muitos clusters após a otimização deixam de ser estruturas perfeitas, e sofrem distorções que alteram a quantidade de vizinhos mais próximos.

O CN de um átomo i em particular, pode ser obtido usando um comprimento de ligação de corte e contando o número de átomos ao redor do átomo i que possuem comprimentos de ligação menores que esse valor de corte. Todos os comprimentos de ligação contribuem com o mesmo peso (unidade) para o CN padrão, isso acaba levando a valores que muitas vezes não são condizentes com o real valor de coordenação. No conceito de ECN que empregamos, todavia, um peso diferente é calculado para cada comprimento de ligação. Por exemplo, comprimentos de ligação menores (ou maiores) que d_{av} contribuem com um peso maior (menor) que 1,0.

Em nosso estudo, usamos a média exponencial para obter ECN e d_{av} para todos os átomos nos clusters de acordo com Hoppe (1979). O ECN de um átomo i em particular é obtido pelas seguintes equações:

$$ECN_i = \sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right] \quad (80)$$

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

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]} \quad (81)$$

em que d_{av}^i é obtido de forma auto-consistente seguindo:

$$|d_{av}^i(novo) - d_{av}^i(velho)| < 0,00010. \quad (82)$$

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 . Com 3-4 iterações obtém-se o valor de d_{av}^i , que é usado para calcular ECN_i. A potência 6 e a função exponencial são usadas para obter os mesmos valores de ECN e CN padrão para o cluster ICO ideal. Os valores de ECN e d_{av} foram obtidos a partir de uma média dos valores de ECN_i e d_{av}^i sobre todos os átomos nos clusters.

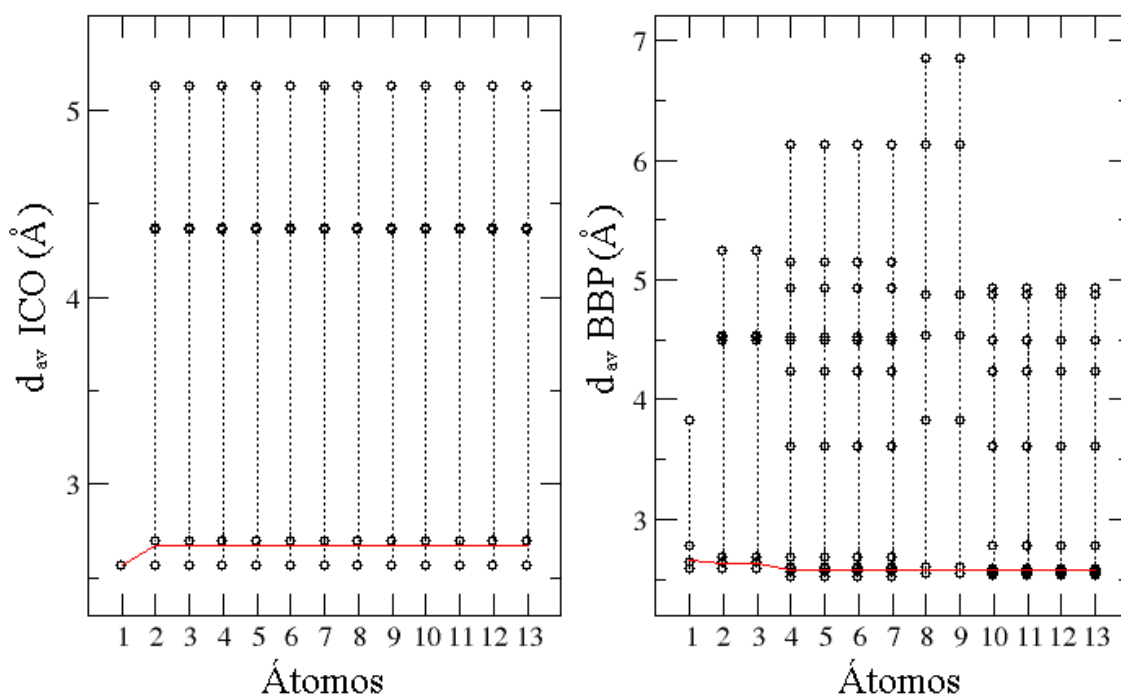


Figura 14 – Intervalo do comprimento de ligação para cada átomo dos clusters ICO e BBP de Rh₁₃, com o valor do comprimento de ligação médio (linha horizontal vermelha).

Da Figura 14, podemos entender o procedimento de obtenção do ECN e do d_{av} . Primeiramente, representou-se por círculos os valores de comprimento de ligação dos átomos que compõem os clusters ICO e BBP, onde a linha pontilhada se estende pelo intervalo

abrangido pelo comprimento de ligação de cada átomo. Determina-se o valor do comprimento de ligação mínimo que serve de ponto inicial para o processo auto-consistente. A seguir calcula-se o comprimento de ligação médio no cluster (linha vermelha) e o ECN para cada átomo. Finalmente, através de uma média dos valores de todos os átomos obtém-se os valores de d_{av} e ECN para os clusters.

Como observado, o valor do comprimento de ligação médio situa-se aproximadamente sobre o primeiro conjunto de pontos que aparecem nos gráficos da Figura 14. Isto deveria ser esperado, já que o número de coordenação envolve os primeiros vizinhos. A diferença fundamental está no fato das ligações realizadas por um determinado átomo no cluster possuírem um peso que é diferente para cada átomo vizinho dependendo da distância de ligação. Dessa forma, a soma desses pesos determina o valor real do comprimento de ligação e, conseqüentemente, o número de coordenação efetivo.

Analisando as Tabelas 5, 6 e 7 constatamos que as estruturas DSC (5.(1), 6.(33) e 7.(22)), por exemplo, possuem valores de CN e ECN com uma diferença menor de 0,8 %. A estrutura CUB (5.(26), 6.(26) e 7.(34)) não apresenta diferença entre o cálculo de CN e ECN. A estrutura de alta simetria ICO (5.(13), 6.(5) e 7.(36)) possui uma diferença entre CN e ECN que é menor do que 1,1 %. Assim como as estruturas BBP (5.(10), 6.(4) e 7.(26)) e HBL (5.(4), 6.(2) e 7.(24)) que possuem diferenças entre os valores de CN e ECN da ordem de 2,0 % e 3,4 %, respectivamente.

Todavia, para determinadas estruturas a diferença entre CN e ECN é relativamente maior. Por exemplo, a estrutura 5.(28) possui uma discrepância de 19,6 %, e a estrutura 6.(37) uma diferença de 22,6% ou, ainda, a estrutura 7.(33) com uma diferença entre CN e ECN de 19,2 %. Isto é, a grande variedade de geometrias exige uma forma mais eficiente de obtenção da coordenação dos átomos nos clusters. As grandes diferenças entre CN e ECN ocorrem, principalmente, para as estruturas distorcidas, ressaltando a importância de realizar um cálculo de número de coordenação efetivo.

Em relação ao comprimento de ligação médio, se observarmos a sexta e sétima colunas das Tabelas 5, 6 e 7, veremos que a diferença entre o comprimento de ligação médio usual, \bar{d}_{MT-MT} (onde MT é o metal de transição em questão: Rh, Pd ou Pt), e o comprimento de ligação médio obtido a partir do ECN, d_{av} , não apresentam grandes diferenças. Em geral as discrepâncias entre os valores de d_{av} e \bar{d}_{MT-MT} são menores que 1,5 %.

Na Figura 15 mostramos os valores calculados de ECN para todas as estruturas de clusters obtidas para Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃. As estruturas aparecem em ordem crescente de energia,

o que permite observarmos a relação existente entre ECN e a estabilidade das estruturas calculadas. Notamos não haver uma relação direta entre estabilidade das estruturas com o ECN. Isto só ressalta a complexidade envolvida na determinação de estruturas de mínima energia, para clusters de metais de transição com treze átomos, em relação a esse parâmetro estrutural.

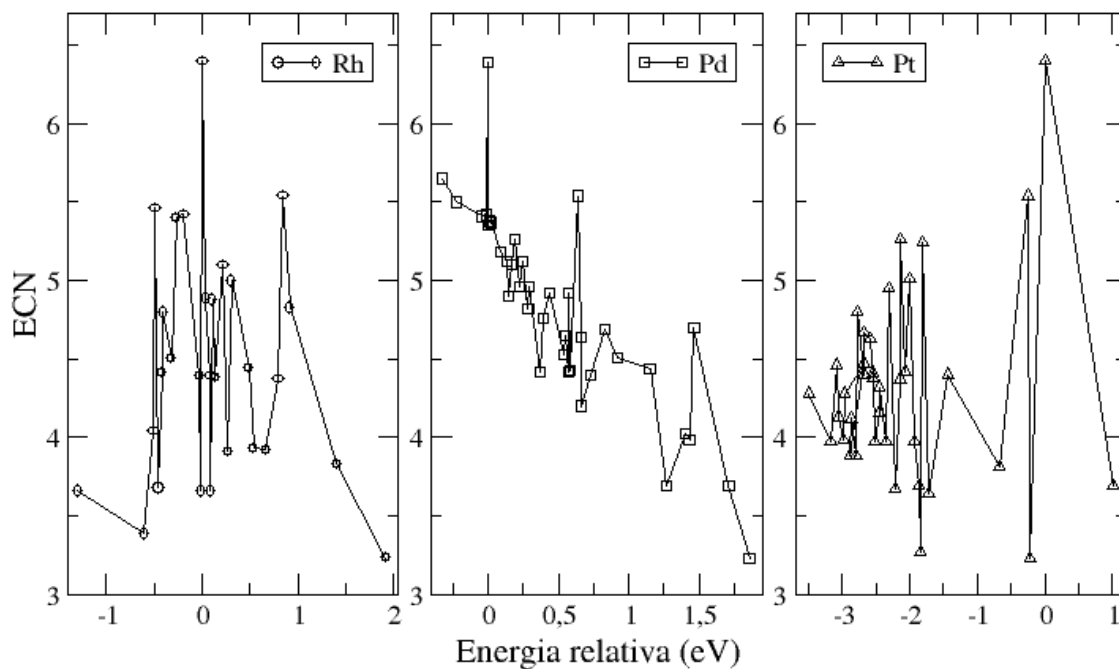


Figura 15 – Número de coordenação efetivo (ECN) das estruturas calculadas para os clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃, estruturas ordenadas em ordem crescente de energia.

Assim como para o ECN, o comprimento de ligação médio também não mostra uma relação direta com a estabilidade dos clusters, já que clusters com energias muito diferentes possuem comprimentos de ligação médios similares. A Figura 16 mostra o gráfico de comprimento médio de ligação das estruturas calculadas para Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃, sendo que as estruturas estão ordenadas em ordem crescente de energia.

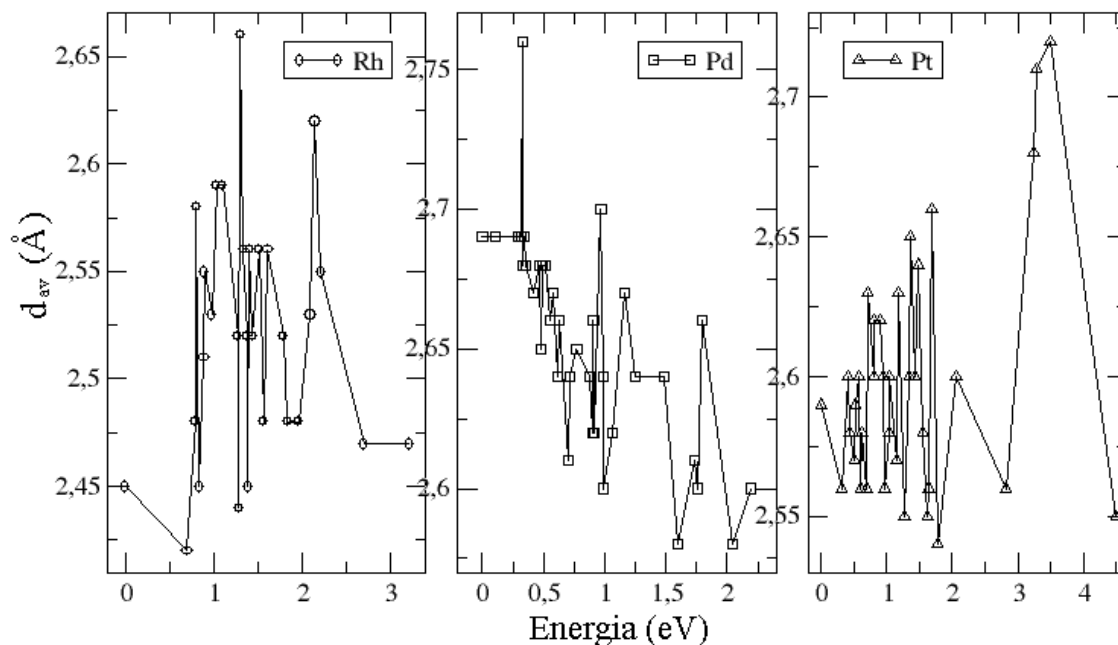



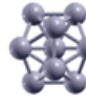

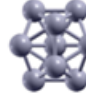


Figura 16 – Comprimento de ligação médio das estruturas calculadas para os clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃, estruturas ordenadas em ordem crescente de energia.

Os clusters de estruturas mais fechadas possuem os valores de número de coordenação mais próximos dos valores de número de coordenação dos *bulk*, todavia, nenhum cluster possui um número de coordenação 12, como os *bulk* de Rh, Pd e Pt. Dentre todas as estruturas calculadas (para Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃), o valor predominante para o número de coordenação é da ordem de 4, sendo que os clusters de Pd₁₃ são as estruturas com uma maior tendência a estruturas não-abertas e, portanto, constituem o conjunto de clusters com maiores valores de número de coordenação. Os valores de ECN e comprimento de ligação médio para os clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃ estão mostrados nas Figuras 10, 11 e 12, respectivamente.

Analisando o Quadro 2, observamos que os valores de comprimento de ligação dos *bulk* de Rh, Pd e Pt que obtivemos em nossos cálculos, aumentam com o aumento do preenchimento da camada *d*. Essa tendência é seguida tanto para o cluster de alta simetria, icosaedro, como para os clusters que obtivemos como sendo os mais estáveis.

	- Cluster de mais baixa energia	- Icosaedro	- Bulk
Pd₁₃			Pd
<i>ECN</i>	5,65	6,39	12,0
<i>d_{av}</i>	2,69 Å (3,9%)	2,76 Å (1,4%)	2,80 Å
Pt₁₃			Pt
<i>ECN</i>	4,28	6,40	12,0
<i>d_{av}</i>	2,59 Å (7,8%)	2,72 Å (3,2%)	2,81 Å
Rh₁₃			Rh
<i>ECN</i>	3,66	6,40	12,0
<i>d_{av}</i>	2,45 Å (9,9%)	2,66 Å (2,2%)	2,72 Å

Quadro 2 – Comparativo dos valores de ECN e comprimento médio de ligação para os clusters de mais baixa energia, para o icosaedro e para os *bulk* de Rh, Pd e Pt. Entre parênteses mostra-se a diferença percentual entre os valores do comprimento médio de ligação dos clusters em relação aos *bulk*.

Observando no Quadro 2, notamos a ocorrência de grandes mudanças no comprimento de ligação médio dos clusters e *bulk*. A diferença entre o comprimento de ligação médio para os clusters de mais baixa energia e o comprimento de ligação dos *bulk* é grande para Rh e menor para Pd, por exemplo. Isto se deve ao fato de Pd ter uma maior tendência a formar estruturas mais empacotadas do que Rh (e Pt).

Os clusters de Pd₁₃ possuem como tendência o fato de serem mais compactos que os clusters de Rh₁₃ e Pt₁₃, tendo grandes valores de ECN e comprimento de ligação médio. Embora o *bulk* fcc de Pd tenha uma constante de rede menor que o *bulk* fcc de Pt, por exemplo, é interessante notar que no caso dos clusters, temos Pd₁₃ com um maior comprimento médio de ligação e ECN do que Pt₁₃ quando considerando a mesma estrutura (ICO). Isto está relacionado com o maior preenchimento dos orbitais *d* antiligantes do cluster de Pd em comparação com o cluster de Pt. A hibridização *s-d* nos clusters de Pd₁₃ é menor que nos clusters de Pt₁₃ e Rh₁₃, o que leva os clusters de Pd₁₃ a terem uma tendência estrutural mais próxima à dos metais nobres.

Em suma, temos como pontos relevantes para essa seção: (i) a necessidade de aplicação de um cálculo eficaz para obtenção do número de coordenação e comprimento de ligação médio para o conjunto de clusters estudados; (ii) a observação que ECN depende

criticamente das configurações dos clusters, ou seja, depende do número atômico (da ocupação dos estados d); (iii) a constatação da grande sensibilidade dos clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃ em relação a: (a) pequenas alterações no comprimento de ligação entre os átomos formadores dos clusters e, (b) em relação, a quantidade de vizinhos mais próximos. Esses fatores influenciam diretamente a estabilidade das estruturas. A grande sensibilidade dos clusters em relação aos fatores (a) e (b) acima, leva a uma desconexão com a estabilidade energética, não sendo possíveis relações diretas entre estabilidade e ECN e estabilidade e comprimento de ligação médio; (iv) a ocupação dos estados d relaciona-se com o comprimento de ligação médio, sendo que os maiores comprimentos de ligação ocorrem para sistemas com ocupação máxima dos estados d , enquanto os menores valores de comprimento de ligação ocorrem para sistemas com mais da metade da ocupação dos estados d .

4.3.4 Momento magnético

O estudo do magnetismo em clusters mostra-se complicado, devido ao fato do momento magnético resultante ser altamente dependente da estrutura do cluster, sendo o problema da identificação da estrutura geométrica de mais baixa energia muito complexo. Entretanto, a obtenção do momento magnético é importante, dado que, os valores de momento magnético estão entre as poucas medidas disponíveis para estes clusters e ajudam a identificar os clusters de mínima energia.

No caso particular do magnetismo para elementos $4d$, clusters do elemento Rh têm sido muito estudados. A maioria das investigações em relação as propriedades magnéticas de clusters de Rh₁₃ foram motivadas pelos trabalhos pioneiros de Galicia (1985), Reddy *et al.* (1993) e pelo trabalho experimental de Cox *et al.* (1993) e (1994).

No trabalho de Galicia (1985) usou-se a aproximação de orbital molecular para prever o magnetismo em clusters de Rh com treze átomos. Nesses cálculos assumiu-se para o cluster a estrutura de *bulk* (fcc), com o espaçamento interatômico também do *bulk*. Encontrou-se um momento magnético por átomo de $1,00 \mu_B$.

No trabalho de Reddy *et al.* (1993) calculou-se o momento magnético para Rh₁₃, Ru₁₃ e Pd₁₃. Eles predisseram um valor de $1,62 \mu_B$ por átomo para Rh e $0,12 \mu_B$ por átomo para Pd. Nesses cálculos o espaçamento interatômico foi determinado a partir de minimizações da

energia total via método variacional. O valor do momento magnético obtido no trabalho de Reddy *et al.* (1993) é, aproximadamente, três vezes maior que o valor de 0,48 μ_B obtido experimentalmente por Cox *et al.* (1994) que realizaram um experimento que é uma variação do experimento clássico de Stern-Gerlach.

Posteriormente, vários trabalhos foram realizados abordando propriedades magnéticas, mais especificamente, cálculos do momento magnético. A Tabela 8 contém alguns trabalhos para Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃:

Tabela 8 – Abordagem de alguns trabalhos teóricos e experimentais que realizaram o cálculo para momento magnético em clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃.

Elementos	Trabalhos	Momento magnético (μ_B / átomo)	Estrutura
Rh	Galicia (1985)	1,00	Tipo bulk (fcc)
	Reddy <i>et al.</i> (1993)	1,62	Icosaédrica e cuboctaédrica
	Cox <i>et al.</i> (1994)	0,48	Experimental
	Li <i>et al.</i> (1995)	0,69	Icosaédrica
	Reddy <i>et al.</i> (1999)	1,15	Icosaédrica
	Barreteau <i>et al.</i> (2000)	1,15	Icosaédrica
	Sun <i>et al.</i> (2001)	0,41	Icosaédrica distorcida
	Granja <i>et al.</i> (2002)	1,26	Icosaédrica
	Wang & Ge (2002)	1,30	3D fechada
	Chang & Chou (2004)	1,31	BBP
	Bae <i>et al.</i> (2005)	0,69	DSC
Wang & Johnson (2007)	0,69	DSC	
Pd	Reddy <i>et al.</i> (1993)	0,12	Icosaédrica e cuboctaédricas
	Cox <i>et al.</i> (1994)	0,40	Experimental
	Barreteau <i>et al.</i> (2000)	0,15	Icosaédrica
	Kumar & Kawazoe (2002)	0,61	Icosaédrica
	Zhang <i>et al.</i> (2003)	0,62	Icosaédrica
	Chang & Chou (2004)	0,31	BBP
	Wang & Johnson (2007)	0,69	DSC
Pt	Xiao & Wang (2004)	0,61	Planar
	Liu <i>et al.</i> (2006)	0,65	Experimental (em solução química)
	Wang & Johnson (2007)	0,15	De camada triangular
	Kumar & Kawazoe (2008)	0,15	De camada piramidal

Através da Tabela 8 constatamos a grande variedade de resultados para o momento magnético com respeito aos clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃. Isso reflete a grande sensibilidade do

momento magnético em relação aos tipos de estruturas dos clusters, ou seja, em relação a estrutura mais estável que é suposta e/ou encontrada nos trabalhos reportados na literatura.

No estudo teórico dos clusters livres de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃, que realizamos com a utilização da DFT, os resultados apresentaram uma ampla dispersão nas propriedades magnéticas, como mostrado na Figura 17. Isto sugere uma grande sensibilidade, também, das propriedades magnéticas de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃ para com as estruturas geométricas assumidas nos cálculos. Pequenas mudanças nas configurações atômicas dos clusters são responsáveis por alterações no momento magnético por vários μ_B .

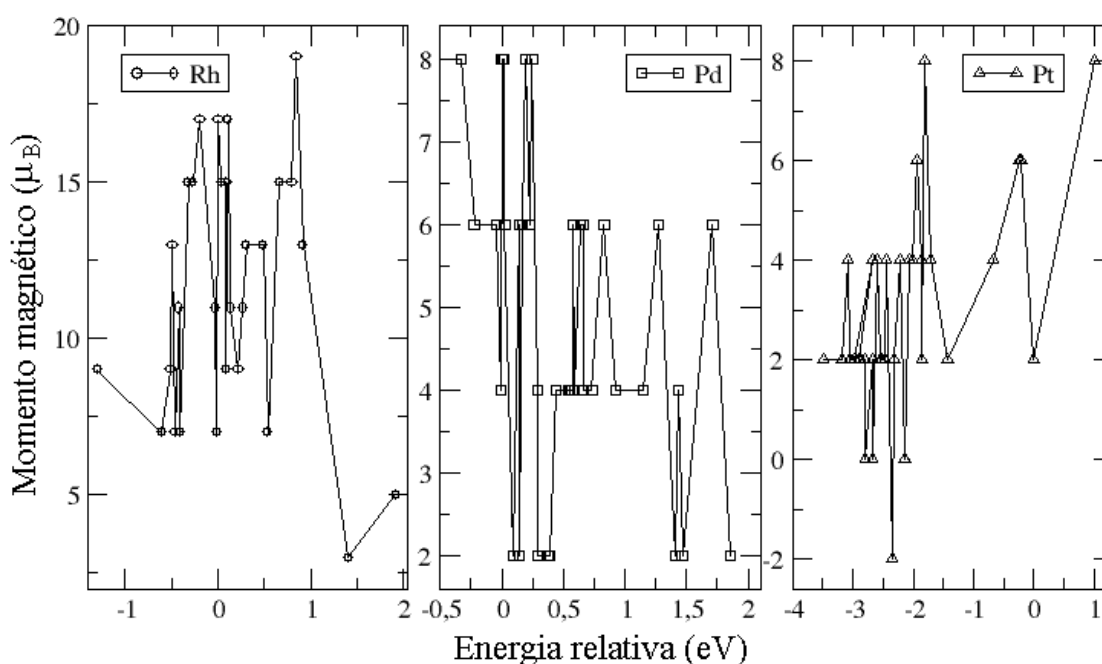








Figura 17 – Momento magnético total dos clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃ para todas as estruturas calculadas em relação as energias relativas. A estrutura icosaédrica corresponde a energia zero.

Na Figura 17 mostra-se o momento magnético para os clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃ para todas as configurações calculadas. Os sistemas de Rh₁₃ e Pd₁₃ apresentaram forte oscilação no momento magnético, enquanto que, para as diferentes configurações de Pt a maioria das estruturas apresentou momento magnético igual a 2,00 μ_B . Para maiores detalhes, os valores de momento magnético estão apresentados nas últimas colunas das tabelas 5, 6 e 7.

Mostra-se assim, que o momento magnético total depende fortemente das configurações atômicas, isto é, leves alterações na configuração atômica podem levar a novos valores de momento magnético. Encontramos também diferentes configurações magnéticas, em que o momento magnético difere de várias unidades de μ_B e, no entanto, possuem

energias totais similares como, por exemplo, as estruturas 12 e 13 na Figura 12 e as estruturas 27 e 28 na Figura 11. Por outro lado, dentro do mesmo conjunto de configurações para cada cluster encontramos também estruturas que possuem momentos magnéticos resultantes iguais, mas diferem significativamente em valores de energia, como é o caso das estruturas 1 e 19 na Figura 10 e estruturas 4 e 32 na Figura 11, por exemplo. Dessa forma, estes resultados ajudam a explicar o amplo alcance dos valores de momento magnético reportados por cálculos de primeiros princípios para os metais de transição (ver Tabela 8).

No Quadro 3 mostra-se uma comparação, em relação aos valores de momento magnético total, para os clusters de mais baixa energia obtidos nesse trabalho com os valores de momento magnético obtidos no artigo de Wang & Johnson (2007) e com os valores experimentais obtidos por Cox *et al.* (1994). Não há valores experimentais na literatura disponíveis para clusters de Pt₁₃ em fase gasosa.

Pt₁₃			- Experimental
M_{tot}	2,00 μ_B	1,95 μ_B [1]	–
Pd₁₃			
M_{tot}	6,00 μ_B	5,98 μ_B [1]	5,20 μ_B [2]
Rh₁₃			
M_{tot}	9,00 μ_B	8,97 μ_B [1]	6,24 $\mu_B \pm 1,69$ [2]

Quadro 3 – Comparativo do momento magnético total dos clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃. A comparação é feita entre os momentos magnéticos para as estruturas de mais baixa energia obtidas nesse trabalho, os valores de momento magnético das estruturas reportadas em [1] Wang & Johnson (2007) e os valores experimentais em [2] Cox *et al.* (1994), respectivamente.

Através do Quadro 3 constatamos que os clusters obtidos como sendo os mais estáveis em nosso trabalho possuem uma boa concordância em relação aos clusters mais estáveis reportados por Wang & Johnson (2007). Entretanto, há certa discrepância em relação aos valores experimentais. Isso ocorre principalmente, devido a complexidade da superfície de energia potencial e aos inúmeros mínimos locais possíveis. Além disso, como reportado por Cox *et al.* (1994) a obtenção do momento magnético se dá através de um experimento que é uma variação do experimento clássico de Stern-Gerlach. A deflexão de um dado feixe no

campo de Stern-Gerlach depende dos momentos magnéticos de cada isômero no feixe, os quais podem possuir um momento magnético diferente. Poderíamos ter aí, a razão para a grande incerteza experimental nas medidas de momento magnético de clusters de Rh e Pd quando comparados a experimentos similares para Fe, Co e Ni (Billas *et al.*, 1993).

Dessa forma, um certo número de clusters distintos, dentro da grande quantidade de clusters que obtivemos para cada sistema, cada um deles com diferentes momentos magnéticos, poderiam estar presentes no feixe experimental. Portanto, o momento magnético obtido experimentalmente é, na realidade, uma média dos momentos obtidos para os clusters que compõem o feixe defletido.

O critério de Stoner (ver Apêndice A) pode ajudar a dar tendências do porquê clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃ possuem momento magnético. Esse critério explica o momento magnético nulo para os *bulk* desses materiais e pode ajudar no entendimento do momento magnético não-nulo para os clusters. O critério de Stoner para o ferromagnetismo espontâneo é seguido somente para poucos metais de transição *3d* na fase *bulk*, mais especificamente Fe, Co e Ni. Nenhum dos sólidos *4d* e *5d* são magnéticos espontaneamente na fase *bulk* (Janak, 1977). Todavia, desde 1980 têm-se crescido e caracterizado sistemas de pequena dimensão como superfícies, filmes e pequenos clusters, com coordenação e simetria reduzidas, e distâncias interatômicas relaxadas. Isto abre a possibilidade de estabilização de fases magnéticas para certos materiais de dimensionalidade reduzida, compostos por metais de transição *4d* e *5d* (Cox *et al.*, 1993 e 1994).

É interessante entender que nos *bulk* metálicos, onde o espectro de níveis eletrônicos é contínuo, o critério de Stoner é um bom indicador para o magnetismo. Todavia, quando o espectro é discreto, este critério não pode ser aplicado diretamente. Ele pode ser usado para indicar se o magnetismo será favorável, no caso em que temos o nível *d* parcialmente preenchido e seus níveis localizados em uma região do espectro eletrônico que os deixem energeticamente próximos. Esta condição, que será vista na seção sobre DOS, é atendida para todos os clusters estudados e ajuda a entender os fatores que influenciam para o magnetismo nos clusters. O comprimento médio de ligação e o ECN são importantes fatores apontados pelo Critério de Stoner.

Nos trabalhos de Barreteau *et al.* (2000) e de Moruzzi & Marcus (1989) mostrou-se que uma expansão na constante de rede dos *bulk* de Rh e Pd de 13% - 16% e 5% - 6%, respectivamente, podem tornar esses *bulk* ferromagnéticos. Nos clusters, todavia, já há um momento magnético na distância de equilíbrio, o que pode estar relacionado ao fato da baixa coordenação dos clusters em relação ao *bulk*.

A Figura 18 comprova a dependência do momento magnético com a variação da distância média de ligação. O momento magnético diminui com a diminuição do comprimento de ligação. Entretanto, temos regiões em que o momento magnético é constante para certo intervalo de comprimentos de ligação, não havendo assim uma dependência linear do momento magnético com o comprimento de ligação.

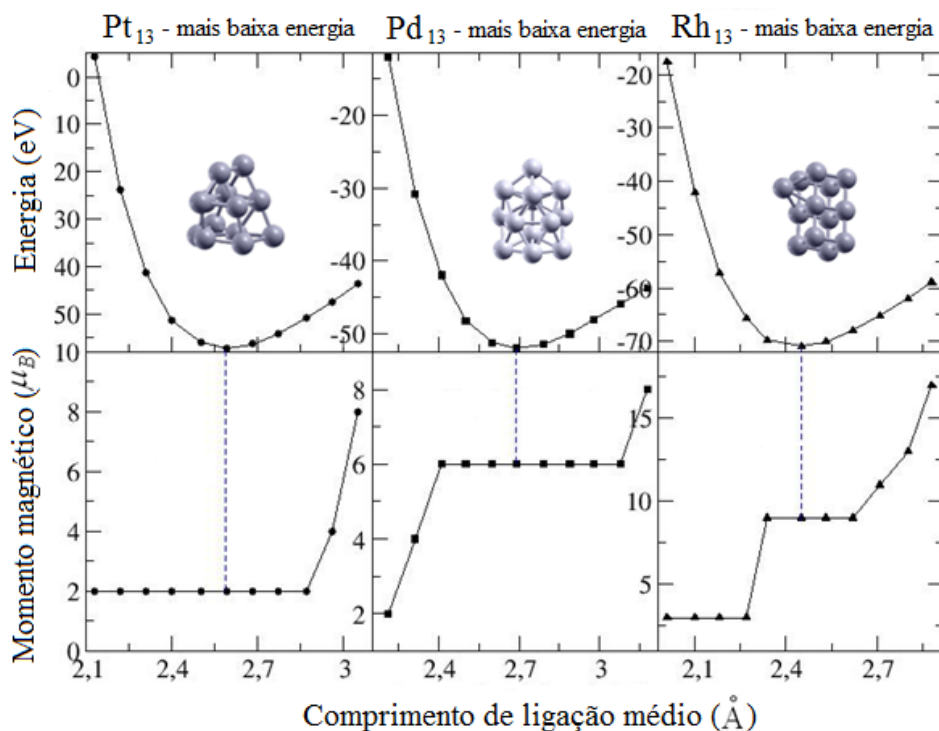


Figura 18 – Momento magnético e seu comportamento em relação a variação do comprimento de ligação médio para os clusters de energia mais baixa para Pt₁₃, Pd₁₃ e Rh₁₃. A linha tracejada indica o comprimento de ligação médio da estrutura de mínima energia.

Em suma, constatamos que o momento magnético está relacionado a: (i) alterações nas configurações geométricas dos clusters; (ii) mudanças nos comprimentos de ligações médios dos clusters; (iii) mudanças nos valores de coordenação (ECN); (iv) altas densidades de estado no nível de Fermi, segundo o Critério de Stoner (ver Apêndice A); (v) e, finalmente, o momento magnético está relacionado a ocupação dos estados *d* da camada de valência, sendo que quanto menor a ocupação dos estados *d*, menor a hibridização *s-d* e maior a localização dos elétrons de valência nos estados *d*, o que acarreta em grandes valores de momento magnético.

4.3.5 DOS

Na Figura 19 apresentamos as densidades de estados (DOS) totais para os clusters de energia mais baixa, clusters icosaédricos e para os *bulk* de Rh, Pd e Pt. Através da Figura 19 constatamos a presença de magnetismo nos clusters e a ausência de magnetismo nos *bulk* (salvo o *bulk* de Pd que é uma exceção, como apresentado na seção 3.3). Isto já era esperado, devido ao fato que clusters podem ser entendidos como estruturas intermediárias entre átomos livres (magnéticos) e os *bulk* (não magnéticos).

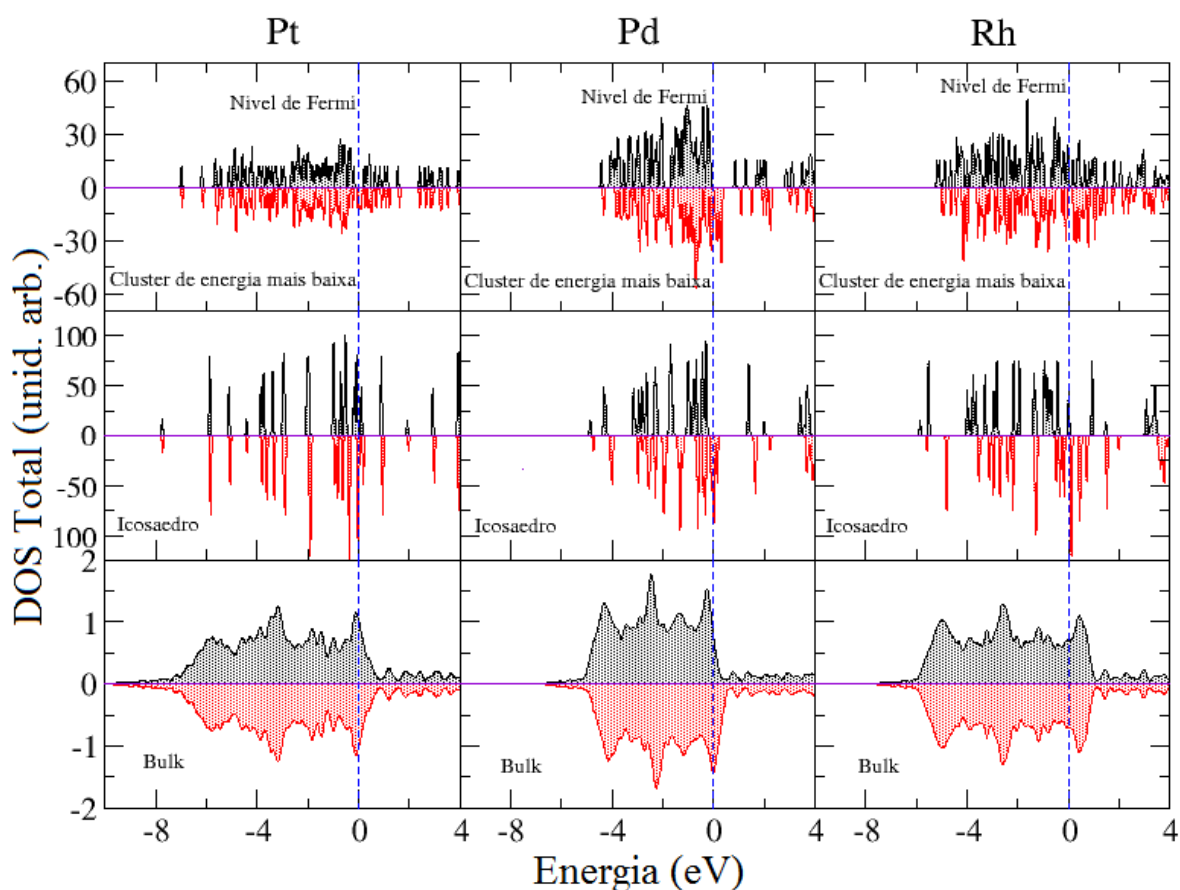


Figura 19 – Imagens da DOS total para os clusters de energia mais baixa, icosaedros e *bulk* dos metais de transição Rh, Pd e Pt.

Observamos na Figura 19 que o cluster icosaédrico possui um maior momento magnético, já que existe uma maior concentração de portadores no nível de Fermi seguida de uma grande diferença entre portadores *up* e *down*, quando comparado com o cluster de energia mais baixa. O estabelecimento da fase magnética nesses sistemas não se dá apenas

pela grande intensidade da DOS no nível de Fermi, mas também devido ao deslocamento da DOS para spin *up* e spin *down*, o que indica a magnetização do material.

Realizamos os cálculos das densidades de estado locais, projetadas em *s*, *p* e *d*, dos clusters icosaédricos (ver Figura 20) e dos clusters de mais baixa energia que encontramos (ver Figura 21) para Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃. Nossa intenção reside em constatar a maior contribuição dos estados *d* nas densidades de estados.

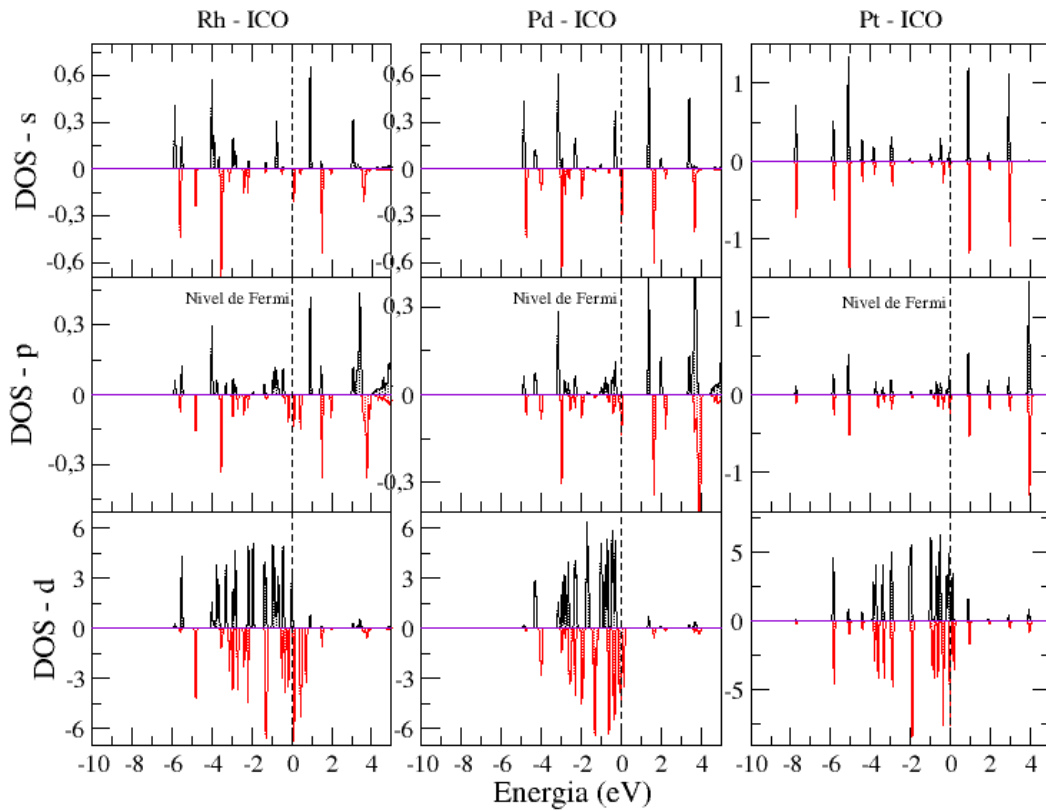


Figura 20 – Imagens da decomposição da DOS nos estados *s*, *p* e *d* para os clusters icosaédricos de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃.

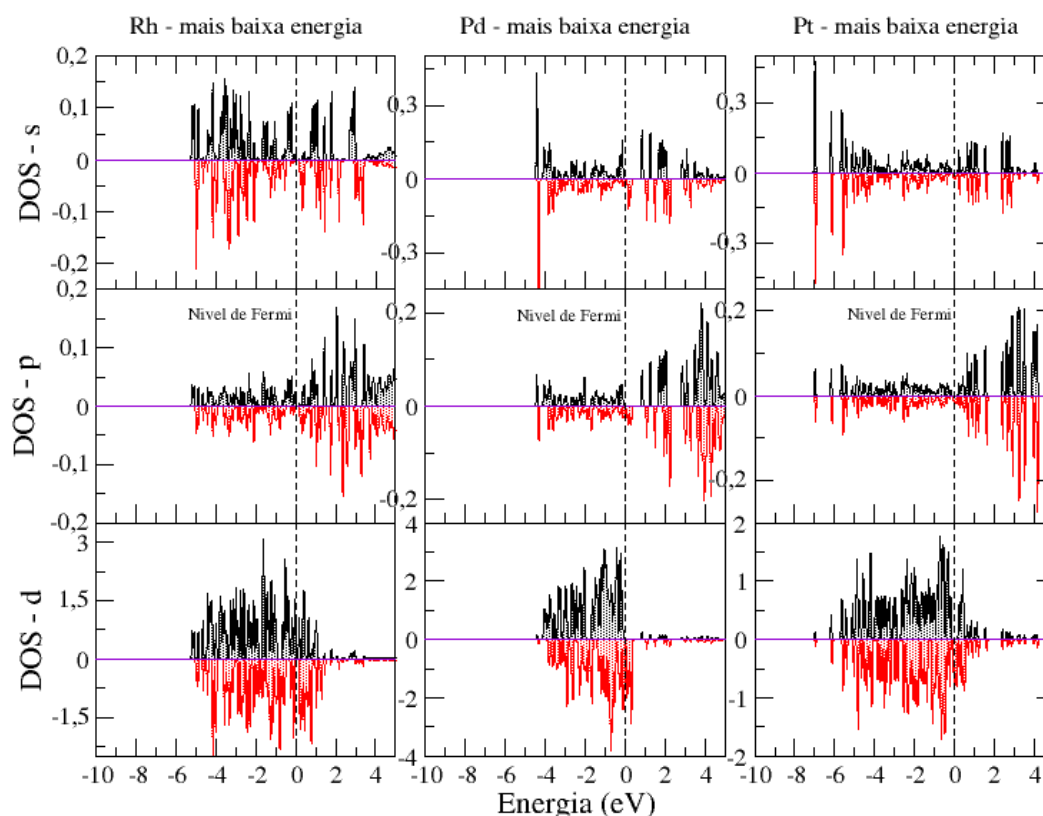


Figura 21 – Imagens da decomposição da DOS nos estados s , p e d para os clusters de mais baixa energia de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃.

As imagens de DOS permitem distinguirmos um cluster simétrico de um cluster não simétrico. A Figura 20 para os clusters ICO apresenta picos bem acentuados na DOS d , o que indica uma grande degenerescência devido à estrutura possuir alta simetria. Já no caso dos clusters de mais baixa energia obtidos para Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃ observamos na Figura 21 que a DOS d possui picos menos acentuados.

Contatamos uma grande diferença das componentes up e $down$ da DOS no nível de Fermi para os clusters icosaédricos e para os clusters de mais baixa energia, o que implica em um maior momento magnético, assim como estabelecido pelo critério de Stoner. Observamos na Figura 20 que os clusters ICO além de possuírem uma maior DOS, também possuem uma grande diferença nas componentes up e $down$ no nível de Fermi em comparação com os clusters de mais baixa energia (Figura 21), o que ocasiona maiores momentos magnéticos para os clusters ICO. Esse fato, normalmente, leva à constatação de que os sistemas mais estáveis possuem uma pequena DOS no nível de Fermi e uma pequena diferença entre as componentes up e $down$ da DOS.

4.3.6 Freqüências de vibração

Freqüências vibracionais normalmente são usadas para verificar que uma configuração em particular é um mínimo local, pois todas as estruturas de mínimo local devem ter somente valores de freqüência positivos. Assim, para verificar que os clusters de mínima energia encontrados nesse trabalho são estruturas de mínimo local, nós calculamos as freqüências vibracionais empregando a aproximação implementada no pacote computacional VASP em que a matriz Hessiana é calculada usando diferenças finitas. Empregamos dois deslocamentos atômicos, isto é, cada átomo foi deslocado nas direções x , y e z por $\pm 0,010 \text{ \AA}$.

Encontramos que todas as freqüências vibracionais são positivas para todos os sistemas estudados, isto é, todas as configurações de clusters calculadas são estruturas que representam um mínimo de energia local.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho realizamos o estudo de clusters de metais de transição com treze átomos, mais especificamente clusters de Rh_{13} , Pd_{13} e Pt_{13} , através de um estudo teórico utilizando métodos de primeiros princípios. Procuramos entender aspectos relacionados à estabilidade e momento magnético para esses sistemas.

Para o entendimento das propriedades dos clusters, obtivemos inicialmente as estruturas atômicas desses sistemas, já que experimentalmente as informações estruturais são obtidas de forma indireta, através da obtenção de propriedades magnéticas e outras respostas destes sistemas a estímulos externos. Esses clusters de MT possuem uma superfície de energia potencial repleta de mínimos locais, o que dificulta a obtenção da estrutura de estado fundamental. Portanto, aplicamos uma estratégia de obtenção de estruturas de mínima energia, baseada em cálculos de MD, que foi complementada da seguinte maneira: (i) inclusão e otimização de estruturas de alta simetria; (ii) *crossover* entre as estruturas mais estáveis encontradas e (iii) alteração das estruturas obtidas via MD de modo a recuperar operações de simetria. Todas essas estruturas foram otimizadas, via cálculos de gradiente conjugado dentro do formalismo da DFT. Com esses procedimentos obtivemos entre 25 e 40 estruturas para cada um dos clusters de Rh_{13} , Pd_{13} e Pt_{13} , para as quais analisamos as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas.

Obtivemos ao final, estruturas mais estáveis para Rh_{13} e Pd_{13} , em concordância com estruturas reportadas na literatura. Já para Pt_{13} obtivemos uma nova estrutura, que verificamos ter energia mais baixa que aquelas anteriormente propostas na literatura.

Dentro do conjunto de estruturas obtidas, pudemos observar padrões estruturais, tais como: (i) estruturas mais empacotadas (por exemplo, estruturas do tipo ICO e CUB), (ii) estruturas mais abertas com a predominância de cubos (DSC), (iii) estruturas em camadas (BBP e HBL), bem como (iv) estruturas de baixa simetria. De uma forma geral, as estruturas obtidas como sendo as mais estáveis para Rh_{13} , Pd_{13} e Pt_{13} mostraram que o aumento da importância dos estados d para as ligações dos clusters levavam a estruturas com baixos grupos de simetria e menores fatores de empacotamento.

Aplicamos e desenvolvemos o conceito de número de coordenação efetivo, sendo esse, de extrema relevância para os sistemas que estudamos, já que os mesmos apresentavam

muitas estruturas distorcidas, que causavam discrepâncias nos valores obtidos para o cálculo do número de coordenação usual. A grande sensibilidade dos clusters de Rh_{13} , Pd_{13} e Pt_{13} em relação a pequenas alterações no comprimento de ligação entre os átomos formadores dos clusters e em relação a quantidade de vizinhos mais próximos não permitiu obter relações diretas com a estabilidade energética das estruturas. Observamos que os maiores comprimentos de ligação ocorrem para sistemas com ocupação máxima dos estados d , enquanto os menores valores de comprimento de ligação ocorrem para sistemas com mais da metade da ocupação dos estados d .

Os valores de momento magnético obtidos apresentaram excelente concordância com trabalhos da literatura. Para Rh_{13} e Pd_{13} obtivemos valores próximos dos valores encontrados experimentalmente, com a ressalva, que os valores obtidos experimentalmente consistem na verdade em valores médios. Também constatamos a dependência não-linear do momento magnético em relação ao comprimento de ligação médio. O momento magnético para os clusters de 13 átomos mostrou-se muito sensível a alterações nas configurações atômicas, o que está diretamente relacionado a mudanças nos comprimentos de ligações médios dos clusters e nos valores de coordenação (ECN).

Observamos que grandes diferenças das componentes *up* e *down* na densidade de estados no nível de Fermi para os clusters são indicativas de grandes valores de momento magnético e baixa estabilidade energética para os clusters.

Calculamos as frequências vibracionais para todo o conjunto de estruturas que estudamos. A obtenção de valores positivos para as frequências vibracionais revelou que as estruturas obtidas constituem-se em mínimos locais.

Concluimos que nossa estratégia de obtenção de estruturas de mínima energia via MD e DFT fornece resultados de boa qualidade quando comparados aos resultados obtidos na literatura. As análises de comprimento médio de ligação, momento magnético, frequências vibracionais, DOS e número de coordenação efetivo mostraram que as estruturas resultantes obtidas seguem um padrão estrutural que depende da ocupação dos estados d da camada de valência.

As perspectivas futuras desse trabalho residem na continuação do estudo de clusters de Rh_{13} , Pd_{13} e Pt_{13} já que, uma vez determinadas as estruturas de mais baixa energia, pode-se passar aos cálculos de adsorção de moléculas sobre esses aglomerados e aos cálculos de interação cluster-substrato, direcionando tal estudo à nanocatálise. Além disso, pode-se intencionalmente buscar uma metodologia mais refinada de cálculo, para aperfeiçoamento dos resultados até então obtidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDRE, S.S.; et al. Magnetism in atomic-size palladium contacts and nanowires. **Phys. Rev. Lett.**, v. 96, p. 079701, 2006.

ALEXANDRE, S.S.; et al. Magnetism of two-dimensional defects in Pd: Stacking faults, twin boundaries, and surfaces. **Phys. Rev. B**, v. 74, p. 054405, 2006.

ALIVISATOS, A. P. Perspective on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. **J Phys. Chem.**, v. 100, p. 13226, 1996.

ANDERSON, J.B.; FENN, J.B. Velocity Distributions in Molecular Beams from Nozzle Sources. **Phys. Fluids**, v. 8, p. 780, 1985.

APRÀ, E.; FERRANDO, R.; FORTUNELLI, A. Density-functional global optimization of gold nanoclusters. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 205414, 2006.

APRA, E.; FORTUNELLI, A. Density-Functional Calculations on Platinum Nanoclusters: Pt₁₃, Pt₃₈, and Pt₅₅. **J. Phys. Chem. A**, v. 107, p. 2934, 2003.

ASHCROFT, N.W.; MERMIN, N.M. **Solid State Physics**. Holt-Saunders International Editions, 1976.

BACHELET, G.B.; HAMANN, D.R.; SCHLUTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. **Phys. Rev. B**, v. 29, p. 4199, 1982.

BAE, Y.-C. et al. Cubic magic clusters of rhodium stabilized with eight-center bonding: magnetism and growth. **Phys. Rev. B**, v. 72, p. 125427, 2005.

BAE, Y.-C. et al. Nonicosahedral growth and magnetic behavior of rhodium clusters. **Phys. Rev. B**, v. 70, p. 195413, 2004.

BALDERESCHI, A. Mean-value point in the Brillouin zone. **Phys. Rev. B**, v. 7, p. 5212, 1973.

BALETTTO, F. et al. Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters. **J. Chem. Phys.**, v. 116, p. 3856, 2002.

BARRETEAU, C. et al. spd tight-binding model of magnetism in transition metals: application to Rh and Pd clusters and slabs. **Phys. Rev. B**, v. 61, p. 7781, 2000.

BECKE, A.D. Numerical Hartree Fock Slater calculations on diatomic molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 76, p. 6037, 1982.

BECKE, A.D. Numerical Hartree Fock Slater calculations on diatomic molecules: Addendum. **J. Chem. Phys.**, v. 78, p. 4787, 1983.

BERGERON, D.E. et al. Formation of $Al_{13}I$: Evidence for the Superhalogen Character of Al_{13} . **Science**, v. 304, p. 84, 2004.

BILLAS, I.M.L. et al. Magnetic moments of Iron clusters with 25 to 700 Atoms and their dependence on temperature. **Phys. Rev. Lett.**, v. 71, p. 4067, 1993.

BINNS, C. Nanoclusters deposited on surfaces. **Surf. Sci. Rep.**, v. 44, p. 1, 2001.

BLÖCHL, P.E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, v. 50, p. 17953, 1994.

BOND, G.C. Gold: a relatively new catalyst. **Catalysis Today**, v. 72, p. 5, 2002.

BORN, M.; HUANG, K. **Dynamical Theory of Crystal Lattices**. Oxford University Press, Oxford, apêndice VII, p. 420, 1954.

BORN, M.; OPPENHEIMER, R. **Ann. Phys.**, v. 84, p. 457, 1927.

BRACK, M. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches. **Rev. Mod. Phys.**, v. 65, p. 677, 1993.

CASTLEMAN JR., A.W.; JENA, P. Clusters: A bridge across the disciplines of environment, materials science, and biology. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 103, p. 10554, 2006.

CASTLEMAN, A.W.; BOWEN, K.H. Clusters: Structure, Energetics, and Dynamics of Intermediate States of Matter. **J. Phys. Chem.**, v. 100, p. 12911, 1996.

CEPERLEY, D.M.; ALDER, B.J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Phys. Rev. Lett.**, v. 45, p. 566, 1980.

CHADI, D.J.; COHEN, M.L. Special Points in the Brillouin Zone. **Phys. Rev. B**, v. 8, p. 5747, 1973.

CHANG, C.M.; CHOU, M.Y. Alternative Low-Symmetry Structure for 13-Atom Metal Clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 93, p. 133401-1, 2004.

COX, A.J. et al. Magnetism in 4d-transition metal clusters. **Phys. Rev. B**, v. 49, p. 12295, 1994.

COX, A.J.; LOUDERBACK, J.G.; BLOOMFIELD, L.A. Experimental observation of magnetism in rhodium clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 71, p. 923, 1993.

DA SILVA, J.L.F.; STAMPFL, C.; SCHEFFLER, M. Converged properties of clean metal surfaces by all-electron first-principles calculations. **Surface Science**, v. 600, p. 703, 2006.

DE HEER, W.A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. **Rev. Mod. Phys.**, v. 65, p. 611, 1993.

DELIN, A.; TOSATTI, E.; WEHT, R. Comment on "Magnetism in atomic-size palladium contacts and nanowires" Reply. **Phys. Rev. Lett.**, v. 96, p. 079702, 2006.

DELIN, A.; TOSATTI, E.; WEHT, R. Magnetism in atomic-size palladium contacts and nanowires. **Phys. Rev. Lett.**, v. 92, p. 057201, 2004.

ERKOÇ, S.; SHALTAF, R. Monte Carlo computer simulation of copper clusters. **Phys. Rev. A**, v. 60, p. 3053, 1999.

FAROKHZAD, O.C.; LANGER, R. Impact of Nanotechnology on Drug Delivery. **ACS Nano**, v. 3(1), p. 16, 2009.

FERMI, E. **Z. Phys.**, v. 48, p. 73, 1928.

FRITSCHÉ, L.; NOFFKE, J.; ECKARDT, H. A relativistic treatment of interacting spin-aligned electron systems: application to ferromagnetic iron, nickel and palladium metal. **Journal of Phys. F: Met. Phys.**, v. 17, p. 943, 1987.

FUCHS, M. et al. Cohesive properties of group-III nitrides: A comparative study of all-electron and pseudopotential calculations using the generalized gradient approximation. **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 245212, 2002.

GALICIA, R. **Rev. Mex. Fís.**, v. 32, p. 51, 1985.

GRANJA, F.A. et al. Structure and magnetism os small rhodium clusters. **Phys. Rev. B**, v. 66, p. 224410, 2002.

GRUENE, P. et al. Structures of Neutral Au₇, Au₁₉, and Au₂₀ Clusters in the Gas Phase. **Science**, v. 321, p. 674, 2008.

GUNNARSSON, O.J. Band model for magnetism of transition metals in the spin-density-functional formalism. **Phys. F: Met. Phys.**, v. 6, p. 587, 1976.

HAMANN, D.R.; SCHLÜTER, M.; CHIANG, C. Norm-Conserving Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.**, v. 43, p. 1494, 1979.

HENRY, C.R. Surface studies of supported model catalysts. **Surf. Sci. Rep.**, v. 31, p. 231, 1998.

HERRING, C. A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. **Phys. Rev.**, v. 57, p. 1169, 1940.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 864, p. 136, 1964.

HOPPE, R. Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR). **Z. Kristallogr.**, v. 150, p. 23, 1979.

HOPPE, R. The Coordination Number – an “Inorganic Chameleon”. **Angew. Chem. Internat.**, Edit. 9, p. 25, 1970.

HVOLBAEK, B. et al. Catalytic activity of Au nanoparticles. **Nanotoday**, v. 2, p. 14, 2007.

JANAK, J.F. Uniform susceptibilities of metallic elements. **Phys. Rev. B**, v. 16, p. 255, 1977.

JEON, Y.T.; LEE, G.H. Magnetism of the fcc Rh and Pd nanoparticles. **J. Appl. Phys.**, v. 103, p. 094313, 2008.

JEON, Y.T.; LEE, G.H. Magnetismo of the fcc Rh e Pd nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 103, p. 094313, 2008.

JOSWING, J.-O.; SPRINGBORG, M. Genetic-algorithms search for global minima of aluminum clusters using a Sutton-Chen potential. **Phys. Rev. B**, v. 68, p. 085408, 2003.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. John Wiley & Sons, Inc. Sétima edição, 1996.

KLEINMAN, L.; BYLANDER, D.M. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. **Phys. Rev. Lett.**, v. 48, p. 1425, 1982.

KNIGHT, W.D. et al. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 52, p. 2141, 1984.

KOHN, W.; SHAM, L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev. A**, v. 40, p. 11331, 1965.

KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Phys. Rev. B**, v. 54, p. 11169, 1996.

KRESSE, G.; HAFNER, J. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium. **Phys. Rev. B**, v. 49, p. 14251, 1994.

KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, v. 59, p. 1758, 1999.

KUMAR, V.; KAWAZOE, Y. Evolution of atomic and electronic structure of Pt clusters: planar, layered, pyramidal, Cage, cubic, and octahedral growth. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 205418, 2008.

KUMAR, V.; KAWAZOE, Y. Icosahedral growth, magnetic behavior, and adsorbate-induced metal-nonmetal transition in palladium clusters. **Phys. Rev. B**, v. 66, p. 144413, 2002.

LI, Z.-Q. et al. Calculations on the magnetic properties of rhodium clusters. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 7, p. 47, 1995.

LIU, X. et al. Structure and magnetization of small monodisperse platinum clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 97, p. 253401-1, 2006.

MAKOV, G.; PAYNE, M. C. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. **Phys. Rev. B**, v. 51, p. 4014, 1995.

MEUNIER, F.C. Bridging the Gap between Surface Science and Industrial Catalysis. **ACS Nano**, v. 2, p. 2441, 2008.

MILANI, P.; IANNOTTA, S. **Clusters beam synthesis of Nanostructured materials**. Springer, Berlin, 1999.

MIRKIN, C.A. et al. A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. **Nature**, v. 382, p. 607, 1996.

MOHN, P. **Magnetism in the solid state – An introduction**. Springer, 2003.

MONKHORST, H.J.; PACK, J.D. Special points for Brillouin-zone integrations. **Phys. Rev. B**, v. 13, p. 5188, 1976.

MORUZZI, V.L.; MARCUS, P.M. Magnetism in fcc rhodium and palladium. **Phys. Rev. B**, v. 39, p. 471, 1989.

MURNAGHAN, F.D. **Proc. Nat. Acad. Sci. USA**, v. 50, p. 697, 1944.

OBA, Y.; SATO, T.; SHINOHARA, T. Ferromagnetism induced by strains in Pd nanoparticles. **Phys. Rev. B**, v. 78, p. 224417, 2008.

PAN, X. et al. Enhanced ethanol production inside carbon-nanotube reactors containing catalytic particles. **Nature Mater.**, v. 6, p. 507, 2007.

PAYNE, M.C. et al. Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. **Reviews of Modern Physics**, v. 64, p. 1045, 1992.

PERDEW, J.P.; BURKE, S.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865, 1996.

PERDEW, J.P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation for the electron-gas correlation energy. **Phys. Rev. B**, v. 45, p. 13244, 1992.

PERDEW, J.P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Phys. Rev. B**, v. 23, p. 5048, 1981.

PETTIFOR, D.G. Bonding and Structure of Molecules and Solids. Oxford University Press Inc., New York, 1995.

PHILLIPS, J.C.; KLEINMAN, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. **Phys. Rev.**, v. 116, p. 287, 1959.

PICKETT, W.E. **Comput. Phys. Rep.**, v. 9, p. 115, 1989.

PIOTROWSKI, M.J.; DA SILVA, J.L.F.; PIQUINI, P. A density functional theory investigation of the 3d, 4d, and 5d metals 13-atom clusters. (Em preparação).

PIVETEAU, B. et al. Magnetic properties of 4d transition-metal clusters. **Phys. Rev. B**, v. 53, p. 9251, 1996.

REDDY, B. V. et al. Electronic structure and magnetismo of Rh_n ($n=2 - 13$) clusters. **Phys. Rev. B**, v. 59, p. 5214, 1999.

REDDY, B.V.; KHANNA, S.N.; DUNLAP, B.I. Giant magnetic moments in 4d clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 70, p. 3323, 1993.

REIF, M. et al. Size-dependent properties of small deposited chromium clusters by x-ray absorption spectroscopy. **Phys. Rev. B**, v. 72, p. 155405, 2005.

REINHARD, D. et al. Size-Dependent Icosahedral-to-fcc Structure Change Confirmed in Unsupported Nanometer-Sized Copper Clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 79, p. 1459, 1997.

REINHARD, D. et al. Unsupported nanometer-sized copper clusters studied by electron diffraction and molecular dynamics. **Phys. Rev. B**, v. 58, p. 4917, 1998.

ROACH, P.J. et al. Complementary Active Sites Cause Size-Selective Reactivity of Aluminum Cluster Anions with Water. **Science**, v. 323, p. 492, 2009.

ROGAN, J. et al. Alternative search strategy for minimal energy nanocluster structures: The case of rhodium, palladium, and silver. **The Journal of Chem. Phys.**, v. 125, p. 214708, 2006.

ROGAN, J. et al. Small Pd clusters: A comparison of phenomenological and ab initio approaches. **Phys. Rev. B**, v. 72, p. 115421, 2005.

ROSSI, G.; FERRANDO, R. Searching for low-energy structures of nanoparticles: a comparison of different methods and algorithms **Phys.: Condens. Matter**, v. 21, p. 084208, 2009.

SACHDEV, A.; MASEL, R.I.; ADAMS, J.B. An investigation of the shape of small platinum clusters using the embedded atom method. **Catal. Lett.**, v. 15, p. 57, 1992.

SAKURAI, M. et al. Magic number in transition metal (Fe, Ti, Zr, Nb, e Ta) clusters observed by time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chem. Phys.**, v. 111, p. 235, 1999.

SLATER, J.C. Wave Functions in a Periodic Potential. **Phys. Rev.**, v. 51, p. 846, 1937.

STAVE, M.S.; DEPRISTO, A.E. The structure of Ni_N e Pd_N clusters: $4 \leq N \leq 23$. **J. Chem. Phys.**, v. 97, p. 3386, 1992.

STOKBRO, K. Mixed ultrasoft/norm-conserved pseudopotential scheme. **Phys. Rev. B**, v. 53, p. 6869, 1996.

SUN, H. et al. Geometry, electronic structure, and magnetism of Rh_n ($n = 9, 13, 15, 17, 19$) clusters. **Physica B**, v. 293, p. 260, 2001.

SUN, Y.; ZHANG, M.; FOURNIER, R. Periodic trends in the geometric structures of 13-atom metal clusters. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 075435, 2008.

TAYLOR, K.J. et al. Ultraviolet photoelectron spectra of coinage metal clusters. **J. Chem. Phys.**, v. 96, p. 3319, 1992.

THOMAS, L.H. **Proc. Camb. Phil. Soc.**, v. 23, p. 542, 1926.

TOSHIMA, N. Core/shell-structured bimetallic nanocluster catalysts for visible-light-induced electron transfer. **Pure Appl. Chem.**, v. 72, p. 317, 2000.

TROULLIER, N.; MARTINS, J.L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. **Phys. Rev. B**, v. 43, p. 1993, 1991.

TSAI, C.J.; JORDAN, K. D. Use of an eigenmode method to locate the stationary points on the potential energy surfaces of selected argon and water clusters. **J. Phys. Chem.**, v. 97(43), p. 11227, 1993.

TURNER, M. et al. Selective oxidation with dioxygen by gold nanoparticle catalysts derived from 55-atom clusters. **Nature**, v. 454, p. 981, 2008.

VAJDA, S. et al. Subnanometre platinum clusters as highly active and selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane. **Nature Mater.**, v. 8, p. 213, 2009.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Phys. Rev. B**, v. 41, p. 7892, 1985.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Phys. Rev. B**, v. 41, p. 7892, 1990.

WALES, D.J. **Energy Landscapes with Applications to Clusters, Biomolecules and Glasses**. Cambridge University, Cambridge, Inglaterra, 2003.

WALES, D.J.; DOYE, J.P.K. Global Optimization by Basin-Hopping and the Lowest Energy Structures of Lennard-Jones Clusters Containing up to 110 Atoms. **J. Phys. Chem. A**, v.101(28), p. 5111, 1997.

WANG, L.; GE, Q. Studies of rhodium nanoparticles using the first principles density functional theory calculations. **Chem. Phys. Lett.**, v. 366, p. 368, 2002.

WANG, L.-L.; JOHNSON, D.D. Density functional study of structural trends for late-transition-metal 13-atom clusters. **Phys. Rev. B**, v. 75, p. 235405, 2007.

WATARI, N.; ONISHI, S. Atomic and electronic structures of Pd₁₃ and Pt₁₃ clusters. **Phys. Rev. B**, v. 58, p. 1665, 1998.

WIJAYA, A. et al. Selective Release of Multiple DNA Oligonucleotides from Gold Nanorods. **ACS Nano**, v. 3(1), p. 80, 2009.

WU, H.; DESAI, S.R.; WANG, L.-S. Electronic Structure of Small Titanium Clusters: Emergence and Evolution of the 3*d* Band. **Phys. Rev. Lett.**, v. 76, p. 212, 1996.

XIAO, L.; WANG, L. Structures of Platinum Clusters: Planar or Spherical? **J. Phys. Chem. A**, v. 108, p. 8605, 2004.

ZHAN, L. et al. Asynchronous multicanonical basin hopping method and its application to cobalt nanoclusters. **J. Chem. Phys.**, v. 122, p. 244707, 2005.

ZHANG, W.; GE, Q.; WANG, L. Structure effects on the energetic, electronic, and magnetic properties of palladium nanoparticles. **J. Chem. Phys.**, v. 118, p. 5793, 2003.

APÊNDICE A – Critério de Stoner

Dentro da teoria microscópica do magnetismo, temos a teoria do magnetismo de banda, que se aplica a materiais com elétrons não localizados. Em metais há uma competição entre a energia potencial de Coulomb e energia cinética. Se a energia potencial for maior que a cinética ocorre o magnetismo localizado, caso contrário, temos o magnetismo itinerante ou magnetismo de banda.

A teoria de Stoner do magnetismo itinerante descreve partículas que se movem livremente no potencial periódico do sólido. Estes estados eletrônicos se sobrepõem e formam bandas de elétrons, além de níveis de energia discretos.

Os momentos magnéticos dos metais de transição são números racionais e inteiros, que não podem ser explicados por uma ocupação sucessiva de orbitais como descrito pelas regras de Hund. Um modelo para o magnetismo de metais tem que levar em conta a estrutura eletrônica, que na verdade é responsável por todas as propriedades que distinguem os metais de outros sólidos. O modelo de elétrons itinerantes do magnetismo, que veio a suprir essa carência, foi formulado por Stoner em 1930.

Para um melhor entendimento desse modelo, vamos considerar o gás de elétrons livres (gás ideal de Fermi). Partindo da distribuição de Fermi podemos obter a densidade de estados para o gás ideal:

$$D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}. \quad (83)$$

Considerando a inclusão de um campo magnético estático, $\vec{B} = B_0 \hat{k}$ no sistema, teremos uma energia acrescida de $E_B = |\mu_B B_0|$, logo o Hamiltoniano será:

$$H = H_E + H_B = \frac{p^2}{2m} + 2\mu_B B_0 S_Z \quad (84)$$

onde H_E é o Hamiltoniano eletrônico e H_B é o Hamiltoniano magnético.

Como S_Z pode ter autoestados $+1/2$ e $-1/2$, podemos escrever:

$$H = \begin{cases} \frac{p^2}{2m} + \mu_B B_0 \\ \frac{p^2}{2m} - \mu_B B_0 \end{cases}. \quad (85)$$

Assim, a densidade de estados pode ser reescrita como:

$$D(E) = \begin{cases} D\left(\frac{p^2}{2m} + \mu_B B_0\right) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left(\frac{p^2}{2m} + \mu_B B_0\right)^{1/2} \\ D\left(\frac{p^2}{2m} - \mu_B B_0\right) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{3/2} \left(\frac{p^2}{2m} - \mu_B B_0\right)^{1/2}. \end{cases} \quad (86)$$

Nesse sentido, a magnetização pode ser escrita como:

$$M = \int_{E_F} \left(D\left(\frac{p^2}{2m} + \mu_B B_0\right) - D\left(\frac{p^2}{2m} - \mu_B B_0\right) \right) d\left(\frac{p^2}{2m}\right). \quad (87)$$

E a energia total do sistema como:

$$E = \int_{E_F} \left[D\left(\frac{p^2}{2m} + \mu_B B_0\right) - D\left(\frac{p^2}{2m} - \mu_B B_0\right) \right] \frac{p^2}{2m} d\left(\frac{p^2}{2m}\right) - \frac{I_S M^2}{2}. \quad (88)$$

O primeiro termo do lado direito correspondente a integral constitui-se no termo de partícula única enquanto o segundo termo do lado direito corresponde a energia magnética, onde I_S é a integral de troca de Stoner.

No modelo do gás ideal de Fermi, o campo magnético aplicado faz com que haja um deslocamento dos níveis de energia, o que poderia ser visto em um gráfico de densidade de estados. No nível de Fermi haverá uma diferença no número de elétrons com *spin up* e *spin down*, ocorrerá uma polarização de spin, o que é a causa da existência de um momento magnético no material, independente da temperatura, que é descrito pela suscetibilidade de Pauli,

$$\chi_P = 2\mu_B^2 D(E_F). \quad (89)$$

O modelo de Stoner é baseado nos seguintes postulados: (i) o magnetismo ocorre devido à banda d incompleta; (ii) leva em conta a estatística de Fermi e (iii) efeitos de troca são tratados dentro do termo de energia magnética (Mohn, 2003).

Stoner incluiu as interações elétron-elétron, acrescentando essa energia no deslocamento de bandas. A susceptibilidade fica sendo:

$$\chi_S = \chi_P = \frac{1}{1 - I_S D(E_F)}. \quad (90)$$

Analisando o denominador da expressão acima, temos que o critério de Stoner para o ferromagnetismo é dado por:

$$I_S D(E_F) > 1. \quad (91)$$

Para o material ser ferromagnético o critério de Stoner, expressão (94), deve ser seguido.

Esse critério é uma condição envolvendo a interação de troca, em termos da integral de troca I_S (que leva o sistema ao ferromagnetismo para grandes valores de I_S) e a energia cinética em termos da DOS na energia de Fermi, $D(E_F)$, que aumenta nos estados magnéticos. Quanto menor a $D(E_F)$ mais larga é a banda e menor é a densidade de estados. Se a integral de troca e a DOS não-magnética forem, ambas, grandes na energia de Fermi, teremos o favorecimento do ferromagnetismo.

A integral de troca I_S é um parâmetro intra-atômico e, na aproximação mais simples, independe do ambiente local de um dado átomo. Uma tendência global é reportada por: Gunnarson (1976) e é dada por:

$$I_{3d} > I_{4d} > I_{5d} \quad (92)$$

para a série de metais de transição .

Sabendo-se que a DOS deve ser normalizada, quando integrada sobre toda a largura da banda W ,

$$\int_W D_l(\varepsilon) d\varepsilon = 2l + 1 \quad (93)$$

temos que, na aproximação de banda retangular, a DOS será inversamente proporcional à largura de banda,

$$D(E_F) \sim \frac{1}{W}. \quad (94)$$

No limite atômico, em que a largura de banda converge para zero, o critério de Stoner é sempre satisfeito, e encontram-se momentos que concordam com a primeira regra de Hund. Em geral, a DOS consiste de contribuições de elétrons nos estados s , p , d e f . Para metais de transição as maiores contribuições provêm dos elétrons d , e a hibridização $d-d$ determina a forma da densidade de estados. Assim, restringe-se aos elétrons d ,

$$D(E_F) \approx D_d(E_F) \sim \frac{1}{W_d}. \quad (95)$$

A largura média da banda local $\bar{W}_d(\bar{R}_i)$ para um átomo i na posição \bar{R}_i pode ser estimada em um modelo *tight-binding* de vizinhos mais próximos, aplicável para os elétrons

itinerantes mais fortemente ligados ao estado d de átomos de metais de transição (Barreteau *et al.*, 2000), sendo:

$$W_d \approx \overline{W}_d(\vec{R}_i) = 2\sqrt{N_{nn}(\vec{R}_i)}h_d(R_{nn}) \quad (96)$$

ou seja, a largura da banda depende de duas quantidades: os elementos da matriz de hopping h_d dos elétrons d e o número de átomos vizinhos mais próximos N_{nn} (número de coordenação).

Os elementos da matriz de *hopping* dependem da sobreposição das funções de onda dos elétrons d . Ela decresce com o aumento da constante de rede ou distância R_{nn} para o átomo vizinho mais próximo e, para uma dada constante de rede, ela aumenta com a extensão da função de onda, ou, equivalentemente, com o número de nodos.

Pode-se então deduzir a seguinte tendência:

$$h_{3d} < h_{4d} < h_{5d} \Rightarrow W_{3d} < W_{4d} < W_{5d} \Rightarrow D_{3d} > D_{4d} > D_{5d}. \quad (97)$$

Devido à blindagem do potencial de Coulomb nos núcleos pelos elétrons d , as funções de onda d do início da série dos metais de transição são mais estendidas que no final dessa série. Assim, os elementos da matriz de *hopping* no início da série são maiores que no final, com a consequência conhecida para a largura da banda W e para a $D(E_F)$. Quanto menor o número de coordenação N_{nn} menor a hibridização $d-d$ e menor será a largura da banda.

Em suma: a redução do número de coordenação leva a diminuição da hibridização $d-d$, e assim ao estreitamento da banda, e a tendência ao magnetismo é consideravelmente aumentada. A redução do número de coordenação é responsável pelo fato que o magnetismo aumenta em superfícies quando comparado ao *bulk*, e o magnetismo de filmes ultrafinos deve ser ainda maior que o magnetismo em superfícies. Pode-se até esperar que metais de transição, que são não-magnéticos na fase *bulk*, tornem-se magnéticos em superfícies, filmes ultrafinos e/ou clusters.

APÊNDICE B – Pontos k

Em um sólido cristalino, como por exemplo os cristais (*bulk*) dos metais de transição Rh, Pd e Pt, os átomos ocupam posições regularmente distribuídas no espaço, o que dá origem a uma rede regular que é chamada de rede cristalina. A estrutura de todos os cristais pode ser descrita em termos de uma rede de Bravais, com um grupo de átomos (os átomos da base), ligados a cada ponto da rede. A ordem característica do estado cristalino consiste deste arranjo periódico de seus átomos.

Um cristal pode ser imaginado como uma coleção de células unitárias sobrepostas, preenchendo todo o espaço disponível. Se a célula unitária contiver o menor volume possível (geralmente correspondente a um ponto apenas da rede de Bravais) então ela é denominada de célula primitiva. Uma célula unitária não primitiva pode conter mais do que um ponto da rede de Bravais.

A célula unitária primitiva representa a menor parte não equivalente possível do cristal, a partir da qual, através de transformações de simetria do grupo espacial da rede de Bravais, leva ao preenchimento completo de todo espaço e conseqüentemente a constituição completa do cristal. Segundo o Teorema de Bloch é possível associar ao sistema assim formado um potencial que segue a periodicidade da rede. Esse potencial pode ser escrito através de uma série de Fourier dada em termos de um conjunto de vetores especiais (vetores de onda, \vec{k}), que formam o espaço recíproco (inverso do espaço real). Assim, a existência de uma rede no espaço real automaticamente implica na existência de uma rede no espaço k . A introdução desse espaço também implica que toda informação estará contida na célula unitária da rede recíproca, conhecida como 1° Zona de Brillouin (ZB).

Por conseguinte, toda problemática envolvida na resolução da equação de Schroedinger para o cristal pode ser simplificada a partir da associação, a cada estado do sistema, de vetores de onda \vec{k} no espaço recíproco. Assim, dada uma estrutura cristalina qualquer, esta terá associada a si uma rede de Bravais (espaço real) e uma rede recíproca (espaço recíproco, com dimensões iguais ao inverso do comprimento). Poderíamos dizer que o padrão de difração de um cristal corresponde a um mapa da sua rede recíproca, enquanto

que uma imagem microscópica corresponderia a um mapa da sua rede cristalina. As distribuições eletrônicas são iguais para planos de uma mesma família de planos cristalinos especificados pelos seus índices de Miller (hkl) em uma determinada rede cristalina. Conseqüentemente, tais índices podem ser representados por um único ponto na rede recíproca determinado por um vetor de onda \vec{k} , com módulo proporcional ao momento dos elétrons e conseqüentemente a sua energia. No caso de elétrons, estamos interessados em seus possíveis estados e não em suas posições no espaço real. Assim, o número de estados acessíveis aos elétrons em um sistema tridimensional é dado por:

$$N = \left(\frac{1}{2\pi} \right)^3 V_{k3} V_{r3} \quad (98)$$

onde V_{k3} e V_{r3} são os respectivos volumes no espaço recíproco e no espaço real. A energia do sistema é dada por:

$$E(k) = \frac{p^2}{2m_e} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e}. \quad (99)$$

Para uma temperatura $T = 0 K$ os elétrons ocuparão os níveis acessíveis em um metal em ordem crescente de energia. Como a energia está diretamente associada ao módulo do vetor de onda \vec{k} , os elétrons ocuparão níveis de energia crescentes em \vec{k} dentro de uma esfera no espaço recíproco. Assim os N elétrons do sistema irão ocupar os estados eletrônicos dentro de uma esfera no espaço recíproco de volume $(4/3)\pi k_F^3$, onde k_F é o vetor de onda de Fermi, e corresponde ao estado preenchido com maior valor de \vec{k} . Substituindo essa expressão do volume no espaço recíproco (V_{k3}) na expressão de N , chega-se a:

$$N = \frac{1}{3\pi^2} k_F^3 V_{r3}. \quad (100)$$

Definindo a densidade eletrônica como $n = N/V$ teremos que k_F é o raio da esfera de Fermi, dado por:

$$k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}. \quad (101)$$

Os níveis ocupados de maior energia corresponderão aos elétrons na superfície da esfera de Fermi, e terão sua energia dada por:

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2 n)^{2/3}. \quad (102)$$

O termo acima é conhecido como energia de Fermi.

Para temperaturas diferentes de zero a ocupação eletrônica dos níveis do sistema obedecerá a distribuição de Fermi-Dirac:

$$f_D(E, T) = \frac{1}{e^{(E-\mu)/k_B T} + 1} \quad (103)$$

onde μ é o potencial químico, também chamado de nível de Fermi. A energia do nível de Fermi corresponde aquela em que a ocupação é de 50%.

A determinação de propriedades extensivas, como a energia total, as quais dependem do volume do material, deve ser feita a partir da integração sobre todos os pontos k na 1ª ZB da propriedade desejada. A princípio são necessários infinitos pontos k para se ter uma boa descrição. Na prática, torna-se impossível considerar-se estes infinitos pontos nas integrais sobre a ZB. Assim, faz-se necessário determinar um conjunto finito de pontos que reproduza com precisão aceitável o valor que seria obtido considerando-se todos os pontos da ZB. A este conjunto de pontos finitos dentro da ZB, dá-se o nome de pontos especiais.

Em pontos próximos no espaço k , as funções de onda são parecidas e podem ser substituídas por um único ponto representativo no lugar de vários. Cada um desses pontos representativos é multiplicado por um fator relacionado ao volume da célula no espaço recíproco.

Os cálculos serão mais precisos quanto maior for a densidade do conjunto de pontos k . Nesse sentido, computacionalmente só é possível realizar uma aproximação onde as integrais são trocadas por somas sobre os pontos k especiais,

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} \Rightarrow \sum_{i=1}^N w_{ik} . \quad (104)$$

Onde Ω é o volume da célula unitária, N é o número de pontos especiais e w_{ik} consiste no peso relativo.

Os trabalhos de Chadi & Cohen (1973) e Monkhorst & Pack (1976) sistematizaram a escolha de pontos especiais dentro da ZB, de modo que tornou-se possível o cálculo das integrais levando em consideração apenas alguns pontos especiais da ZB, em vez de uma integração sobre infinitos pontos.

Considere uma seqüência de p números, representados por:

$$u_\lambda = \frac{2\lambda - p - 1}{2p} \quad (105)$$

com $\lambda = 1, \dots, p$. Estes números definem um conjunto de p^3 pontos k , expressos por:

$$\vec{k}_{abc} = u_a \hat{b}_1 + u_b \hat{b}_2 + u_c \hat{b}_3 \quad (106)$$

onde os \hat{b}_i são vetores da rede recíproca. Os \vec{k}_{abc} dentro da ZB irreduzível são pontos especiais e recebem um peso 1 (um). Para os \vec{k}_{abc} fora da ZB irreduzível, são escolhidos pontos equivalentes dentro da ZB. Caso haja mais de um ponto \vec{k}_{abc} fora da ZB que correspondam a um mesmo ponto equivalente dentro da ZB, este respectivo ponto na ZB passa a ser um ponto especial com peso aumentado de um. Após, realiza-se a normalização dos vetores \vec{k}_{abc} pelo fator: $1/(p^3)$.

Nos cálculos realizados para os cristais de Rh, Pd e Pt adotamos $p = 12$ nas direções \hat{b}_1 , \hat{b}_2 e \hat{b}_3 o que resultou em 182 pontos especiais. Já para o caso dos clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃ utilizamos apenas a escolha do ponto especial gama (um ponto k somente) para a descrição da ZB (Baldereschi, 1973; Makov *et al.*, 1995). Isso ocorreu devido ao fato de estarmos trabalhando com clusters que assim como moléculas não possuem repetição periódica no espaço real. O espaço recíproco é artificial, usado somente para fins de realização de cálculo.