

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

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS
DE PARTÍCULAS DE 13 E 55 ÁTOMOS
DE METAIS DE TRANSIÇÃO**

TESE DE DOUTORADO

Maurício Jeomar Piotrowski

Santa Maria, RS, Brasil.

2012

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS
DE PARTÍCULAS DE 13 E 55 ÁTOMOS
DE METAIS DE TRANSIÇÃO**

Maurício Jeomar Piotrowski

Tese apresentada ao Curso de Doutorado 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 **Doutor em Física**.

Orientador: Prof. Paulo Cesar Piquini

Santa Maria, RS, Brasil.

2012

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Piotrowski, Maurício Jeomar
propriedades estruturais e eletrônicas de partículas de
13 e 55 átomos de metais de transição / Maurício Jeomar
Piotrowski.-2012.
227 p.; 30cm

Orientador: Paulo Cesar Piquini
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Física, RS, 2012

1. Clusters 2. Nanopartículas 3. Nanoligas 4. Ligantes
5. Teoria do Funcional da Densidade I. Piquini, Paulo
Cesar II. Título.

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS
DE PARTÍCULAS DE 13 E 55 ÁTOMOS
DE METAIS DE TRANSIÇÃO**

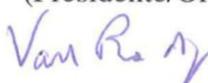
elaborada por
Maurício Jeomar Piotrowski

como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:



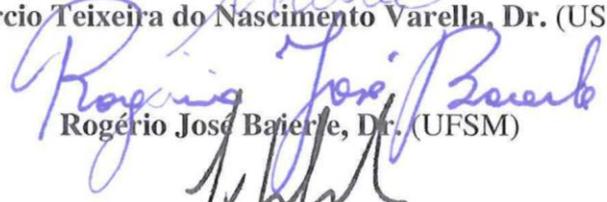
Paulo Cesar Piquini, Dr.
(Presidente/Orientador)



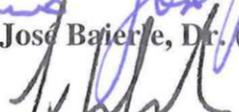
Varlei Rodrigues, Dr. (UNICAMP)



Márcio Teixeira do Nascimento Varella, Dr. (USP)



Rogério José Bayerle, Dr. (UFSM)



Lucio Strazzabosco Dorneles, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 1º de junho de 2012.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que contribuíram para a minha formação e para a realização desta tese de doutorado. Agradeço em especial:

- ao professor Dr. Paulo C. Piquini, orientador deste trabalho, pelo apoio, confiança, incentivo e valiosos ensinamentos que contribuíram para minha instrução pessoal e profissional;

- ao Dr. Juarez L. F. Da Silva pela colaboração, ajuda, paciência e pela disposição e profissionalismo fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho e para minha formação;

- aos professores do curso de Física e do Programa de Pós-Graduação em Física da UFSM;

- a todos os integrantes do LEEIMat (Laboratório de Estrutura Eletrônica dos Materiais) e também do Instituto de Física de São Carlos;

- à secretária de Programa de Pós-Graduação em Física, Saionara, pela ajuda e prestatividade;

- à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física;

- à CAPES pelo apoio financeiro;

- aos meus pais Jorge e Irene, meu irmão Leonardo e à minha noiva Jaqueline pelo apoio, confiança e amor incondicional. Minha eterna gratidão, por serem a razão da minha existência e fontes únicas da minha persistência.

- à Deus, por tudo.

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE PARTÍCULAS DE 13 E 55 ÁTOMOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

AUTOR: MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI
ORIENTADOR: PAULO CESAR PIQUINI
Data e Local da Defesa: Santa Maria, 2012.

Nesta tese de doutorado realizou-se o estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de partículas de metais de transição (TMs) utilizando modelos com 13 e 55 átomos para descrever clusters, nanopartículas (NPs), nanoligas, NPs protegidas por ligantes e adsorção sobre clusters, via Teoria do Funcional da Densidade. Primeiramente, realizou-se um estudo sistemático dos TMs 3d, 4d e 5d da Tabela Periódica usando o modelo de clusters com 13 átomos. Este estudo possibilitou a obtenção de tendências nas propriedades dos clusters em relação à ocupação dos estados d. Fazendo-se uso de uma estratégia de obtenção de estruturas de mais baixa energia baseada em simulações de dinâmica molecular e *simulated annealing*, foi possível não só obter as estruturas mais estáveis reportadas na literatura, mas também novas configurações de mais baixa energia ainda não reportadas. As seguintes conclusões foram obtidas: (i) A energia de ligação e o comprimento médio de ligação possuem uma curvatura parabólica em função da ocupação dos estados d e, assim, muitas das propriedades podem ser explicadas pelo modelo de níveis ligante e antiligante. (ii) Estruturas compactas do tipo icosaédricas (ICO) são energeticamente favoráveis no início de cada série; estruturas mais abertas, tais como bicamada hexagonal (HBL) e cúbica simples dupla (DSC) são energeticamente favoráveis no meio de cada série e estruturas com um alto número de coordenação ocorrem para grandes ocupações dos estados d. (iii) Para o caso específico de Au_{13} , verificou-se que o acoplamento spin-órbita favorece estruturas 3D, ou seja, a estrutura 3D é 0,10 eV mais estável que a configuração de mais baixa energia 2D, a qual era tida como a mais estável na literatura. (iv) As interações de troca magnética possuem um importante papel para sistemas tais como Fe, Cr e Mn. Verificou-se que muitas tendências são compartilhadas por clusters e os respectivos cristais. Estruturas inesperadas (DSC), abertas e com baixa coordenação, foram obtidas para Ru_{13} , Rh_{13} , Os_{13} e Ir_{13} , contrastando com os cristais, que possuem estruturas fechadas. A excepcionalidade destas estruturas abertas levou-nos a investigar a influência de diferentes aproximações para o termo de troca e correlação (locais, semilocais e não locais) na determinação das estruturas de equilíbrio destes clusters. O emprego de funcionais locais e semilocais confirmou a estrutura DSC como sendo a mais estável e apresentou boa concordância nas energias relativas obtidas, mesmo para estruturas com pequenas diferenças de energia, ou seja, confirmou-se os resultados obtidos com o funcional PBE (Perdew, Burke e Ernzerhof). No entanto, o emprego de abordagens utilizando as aproximações PBE+U e funcional híbrido aplicados para alguns sistemas, mostrou que o aumento da localização eletrônica influencia diretamente a estabilidade dos clusters. A correção parcial do problema de auto-interação aumenta a estabilidade das estruturas fechadas. A hibridização sd auxilia na explicação da estabilidade estrutural, já que esta decresce para as configurações DSC e aumenta para as ICO. O estudo da adsorção da

molécula de NO sobre alguns dos TM_{13} de maior interesse na literatura: Rh_{13} , Pd_{13} , Ir_{13} e Pt_{13} e a comparação com os resultados obtidos para as respectivas superfícies de $TM(111)$ possibilitou a constatação de que a adsorção sobre os clusters varia significativamente, com forte dependência do ambiente químico próximo aos sítios de adsorção; enquanto que as tendências obtidas para os parâmetros geométricos característicos são similares aos observados para $NO/TM(111)$. Do estudo de TM_{55} obteve-se que as NPs de Co_{55} e Rh_{55} possuem a estrutura ICO como sendo a mais estável, enquanto que estruturas HBL e DSC foram obtidas respectivamente para Co_{13} e Rh_{13} . Já para Pt_{55} e Au_{55} uma estrutura não-icosaédrica é obtida como sendo a mais estável, com baixa simetria e com o tamanho de caroço reduzido, 7 – 9 átomos, fato que tem conseqüências diretas para aplicações em catálise, devido a maior quantidade de átomos na superfície. Após o estudo de NPs de TM_{55} estudou-se nanoligas de Pt_nTM_{55-n} ($TM = Co, Rh, Au$) em função da composição (n), verificou-se que as NPs de $PtTM$ preferem um padrão de composição com os átomos de Co ou Rh (Pt) na região do caroço e os átomos de Pt (Au) na região de superfície. Obteve-se que Pt_nRh_{55-n} e, especialmente, Pt_nCo_{55-n} tendem a formar ligas, principalmente entre $n = 28 - 42$ e $n = 20 - 42$, sendo que as configurações *core-shell* ICO ($Pt_{42}Co_{13}$ e $Pt_{42}Rh_{13}$) são estáveis para esses sistemas, devido a diminuição do *stress* causada pelas diferenças de tamanhos atômicos. Já para Pt_nAu_{55-n} apenas a composição $n = 13$ é favorável (estrutura *core-shell*), as demais composições não são favorecidas energeticamente, da mesma forma como ocorre para as fases cristalinas. Mostrou-se que os efeitos da mistura de dois TMs nas propriedades catalíticas podem ser entendidos por meio do deslocamento do centro de gravidade dos estados d ocupados. Desta análise, observou-se a possibilidade de obtenção de nanoligas $PtTM$ que podem ser mais acessíveis economicamente e ter melhores propriedades catalíticas que NPs puras de Pt . Obteve-se que Pt_{55} e Co_{55} possuem baixos e altos valores de momento magnético, respectivamente, logo Pt_nCo_{55-n} segue uma tendência onde os átomos de Co dominam o comportamento magnético. Para $PtRh$ observou-se valores de momento magnético algumas vezes maiores que para as NPs puras e para o caso de $PtAu$ temos a mesma tendência, porém em menor magnitude. Devido as estruturas inesperadas obtidas para as NPs Pt_{55} e Au_{55} estudou-se esses sistemas, acrescentando ligantes (PH_3 , SH_2 e PH_2), verificando assim, as alterações na estabilidade. Obteve-se que a diferença de estabilidade relativa entre as estruturas ICO e LOW (configuração de mais baixa energia) diminui com o emprego de ligantes. As estruturas LOW deixam de ser as mais estáveis (Au) ou ficam muito próximas em energia da estrutura ICO (Pt) quando 18 ligantes são adicionados às NPs.

Palavras-chave: Clusters. Nanopartículas. Nanoligas. Ligantes. Teoria do Funcional da Densidade.

ABSTRACT

Doctorate Thesis
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF 13- AND 55-ATOMS TRANSITION METAL PARTICLES

AUTHOR: MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI

ADVISER: PAULO CESAR PIQUINI

Santa Maria, 2012.

In this thesis we performed a theoretical study of the structural, electronic, and magnetic properties of transition metal (TM) particles using two models, with 13 and 55 atoms to describe clusters, nanoparticles (NPs), nanoalloys, protected NPs, and adsorption on clusters by Density Functional Theory. Firstly, we performed a systematic study for 3d, 4d, and 5d TMs of the Periodic Table using clusters with 13 atoms. This study gives the trends of the properties as function of the d occupation. We implemented a strategy to obtain the clusters' structures, which is based on high-temperature molecular dynamic calculations and simulated annealing. New lower energy configurations were identified for some 13 atom clusters and previous known structures were confirmed. The following conclusions were identified: (i) The analysis of the binding energies and average bond lengths show a parabolic-like shape as a function of the occupation of the d states and hence, most of the properties can be explained by the chemistry picture of occupation of the bonding and antibonding states. (ii) Ground state structures are seen to depend on the d band occupation, with compact icosahedral-like (ICO) forms at the beginning of each metal series, more opened structures such as hexagonal bilayer-like (HBL) and double simple-cubic (DSC) layers at the middle of each metal series, and structures with an increasing effective coordination number occur for large d states occupation. (iii) For Au_{13} , we found that spin-orbit coupling favors 3D structures, i.e., a 3D structure is about 0.10 eV lower in energy than the previously assumed lowest energy 2D configuration. (iv) The magnetic exchange interactions play an important role for particular systems such as Fe, Cr, and Mn. Several trends are similar for clusters and bulk, however, the atomic structures for Ru_{13} , Rh_{13} , Os_{13} , and Ir_{13} are considered unexpected, since the respective elemental crystals crystallize in compact structures. In this context, we employed different local, semilocal, and non-local exchange and correlation energy functional, to understand the performance of different exchange and correlation schemes in the prediction of the physical and chemical properties of TM clusters. The local and semilocal functionals confirm the DSC configuration as the lowest energy structure for the studied TM_{13} clusters. A good agreement in the relative total energies is obtained even for structures with small energy differences, i.e., the PBE (Perdew, Burke, and Ernzerhof) results are confirmed. With the study employing PBE+U and hybrid functionals we found that a partial correction of the self-interaction problem decreases the relative stability of opened structures such as the DSC, and hence, compact structures became the lowest energy ones. The sd hybridization helps to explain the dependence of the structural stabilities with the self-interaction correction. We found that, for Co_{13} and Rh_{13} , the sd hybridization decreases for DSC and increases for ICO. The study of NO adsorption on TM_{13} clusters, such as: Rh_{13} , Pd_{13} , Ir_{13} and Pt_{13} , and the comparison with

the results obtained for the respective TM(111) surfaces, allowed the finding that the adsorption on clusters changes significantly, with a strong dependence of the chemical environment close to the adsorption sites, whereas the trend obtained for the characteristic geometric parameters are similar to those observed for NO/TM (111). For the TM_{55} we get that Co_{55} and Rh_{55} NPs have ICO lowest energy structures, contrarily to the respective 13 atoms clusters. For Pt_{55} and Au_{55} NPs we found a non-icosahedral structure, with lower symmetry and the reduced core size, 7 - 9 atoms, which is very important for catalysis due to the larger number of atoms at the surface. After the TM_{55} study, we performed the study for $\text{Pt}_n\text{TM}_{55-n}$ (TM = Co, Rh, Au) nanoalloys as a function of the composition (n). It is confirmed that PtTM NPs prefer a composition pattern where the Co and Rh (Pt) atoms are in the core region and Pt (Au) atoms are at the surface region. Furthermore, we get that $\text{Pt}_n\text{Rh}_{55-n}$ and, especially, $\text{Pt}_n\text{Co}_{55-n}$ tend to form alloys, mainly between $n = 28 - 42$ and $n = 20 - 42$, where the core-shell ICO configurations ($\text{Pt}_{42}\text{Co}_{13}$ and $\text{Pt}_{42}\text{Rh}_{13}$) are stable for both systems, due to the different atomic sizes that cause a release of stress in the NPs. For $\text{Pt}_n\text{Au}_{55-n}$ nanoalloys only $n = 13$ is energetically favorable, forming a core-shell structure. For the other compositions of PtAu we have the same trend as for the crystalline alloys reported experimentally, i.e., non-alloy formation. The effects on the catalytic properties of mixing two-TMs can be understood through the shift of the gravity center of the d occupied states. In this analysis, we observed that it is possible to obtain PtTM nanoalloys that can be more affordable and have better catalytic properties than pure Pt NPs. In terms of magnetic properties, we found that Pt_{55} and Co_{55} have smaller and larger values of magnetic moments, respectively, so PtCo follows the tendency where the Co atoms dominate the magnetic properties. For PtRh, the magnetic moment values are higher than for pure NPs. In the case of PtAu we observed the same trend, although with a lower magnitude. The lowest energy structures for Pt_{55} and Au_{55} are non-icosahedral, with an unexpectedly small core. Thus, we study these systems adding ligands, and verifying the changes in the stability. We studied the interaction of TM NPs with ligands such as: PH_3 , PH_2 , and SH_2 , in order to verify the changes in stability, structural, and electronic properties. We obtained that the relative stability differences between ICO and LOW (lowest energy configuration) structures decreases with the use of ligands. The LOW structures are not the most stable (Au) or very similar in energy than ICO structures (Pt) when 18 ligands are added to NPs.

Keywords: Clusters. Nanoparticles. Nanoalloys. Ligands. Density Functional Theory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 –	Ilustração esquemática da LDA para um sistema de densidade não-homogênea. . . .	53
Figura 2.2 –	Representação esquemática das três contribuições para a função real.	70
Figura 2.3 –	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 PP (linha tracejada) (Payne <i>et al.</i> , 1992).	71
Figura 2.4 –	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. . . .	72
Figura 3.1 –	MD para o cluster de Pt ₁₃ , na qual duas estruturas são selecionadas.	93
Figura 3.2 –	Configurações simétricas calculadas para os clusters de 13 átomos para os 30 metais de transição.	93
Figura 3.3 –	Energias relativas totais, ΔE_{tot} , para todas as configurações de clusters calculadas em relação a configuração ICO ideal (linha tracejada).	96
Figura 3.4 –	(a) Energias de ligação, E_b , dos clusters com 13 átomos nas configurações de mais baixa energia. (b) Energias de coesão, E_{coh} , dos <i>bulk</i> para os TM, obtidos da Tabela 3.2 (linha preta – quadrado) e valores de E_{coh} provenientes da literatura (Kittel, 1996) (linha vermelha – círculo).	98
Figura 3.5 –	Estruturas de mais baixa energia para os clusters com 13 átomos. As configurações em que há duas cores de átomos indicam os momentos magnéticos locais com valores positivos e negativos (átomos escuros) localizados nos respectivos átomos.	101
Figura 3.6 –	Comprimento médio de ligação, d_{av} , e ECN médio para os clusters LOW (linhas pretas, círculos), clusters ICO (linhas vermelhas, quadrados), clusters BBP (linhas azuis, diamantes) e cristais (<i>bulk</i>) (linhas verdes, triângulos) obtidos em nossos cálculos. ECN e d_{av} médios para os cristais obtidos a partir das constantes de redes experimentais (Kittel, 1996) (linhas amarelas, triângulos horizontais).	107
Figura 3.7 –	(a) Momentos magnéticos totais, m_T , para os clusters com 13 átomos dados para todas as estruturas calculadas (quadrados abertos). Para as configurações LOW os valores de m_T são indicados em vermelho (círculos cheios). (b) Valores de m_T por átomo para os TMs na fase cristalina (<i>bulk</i>) (linha preta, quadrado) e para as estruturas LOW (linha vermelha, círculo). Valores experimentais para o momento magnético dos clusters (triângulo verde) (Cox <i>et al.</i> , 1993; 1994; Knickelbein, 2002) e dos cristais (triângulo horizontal azul) (Stearns, 1986).	110
Figura 3.8 –	Frequências vibracionais para as estruturas de mais baixa energia, mostradas na Figura 3.5, para os clusters de 13 átomos.	112
Figura 4.1 –	Conjunto de estruturas atômicas para os TM ₁₃ : (a) DSC, ICO, CUB, HBL e BBP, e (b) estruturas de mais baixa energia obtidas via cálculos PBE para Ru ₁₃ , Rh ₁₃ , Os ₁₃ e Ir ₁₃	123
Figura 4.2 –	Energias totais relativas, momentos magnéticos totais, ECN e comprimentos médios de ligação para as configurações ICO, CUB, BBP, HBL e LOW de Ru ₁₃ , Rh ₁₃ , Os ₁₃ e Ir ₁₃ , para os funcionais LDA, PBE, PBEsol e AM05. As energias relativas são dadas em relação a configuração ICO.	124
Figura 4.3 –	Energias totais relativas PBE, ECNs e comprimentos médios de ligação como função dos momentos magnéticos totais para as configurações DSC e ICO para Rh ₁₃ . As energias relativas são dadas em relação a configuração ICO. Os símbolos preenchidos representam cálculos sem simetria e os símbolos não-preenchidos representam cálculos com simetria.	127

Figura 4.4 – Energias totais relativas calculadas para os cristais de Co, Rh e Hf nas estruturas fcc, bcc e hcp em função de U_{eff} e E_x^{HF} . As energias relativas são dadas em relação a estrutura fcc.	129
Figura 4.5 – Volumes de equilíbrio calculados para os cristais de Co, Rh e Hf nas estruturas fcc, bcc e hcp em função de U_{eff} e E_x^{HF}	130
Figura 4.6 – Configurações atômicas, ICO, HBL e DSCI (DSC-like) para Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13} calculados com o funcional PBE. Os números entre parênteses indicam a energia relativa (em eV) em relação a configuração ICO, o comprimento médio de ligação (em Å) e o ECN.	131
Figura 4.7 – Energias totais relativas, momentos magnéticos totais, ECNs e comprimentos médios de ligação para os clusters de Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13} como função do U_{eff}	132
Figura 4.8 – Energias totais relativas, momentos magnéticos totais, ECNs e comprimentos médios de ligação para os clusters de Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13} como função da quantidade de troca exata E_x^{HF} (%).	133
Figura 5.1 – Estrutura icosaédrica com 13 átomos (grupo espacial I_h). Os sítios de adsorção de alta-simetria, <i>top</i> (<i>onefold</i>), <i>bridge</i> (<i>twofold</i>) e <i>hollow</i> (<i>threefold</i>) são indicados. Há dois átomos não-equivalentes, o átomo central e os átomos da camada externa.	143
Figura 5.2 – Estruturas de mais baixa energia obtidas para Rh_{13} , Pd_{13} , Ir_{13} e Pt_{13}	144
Figura 5.3 – Energia de adsorção da molécula de NO sobre a estrutura ICO em função do número de coordenação do sítio de adsorção, <i>top</i> (<i>onefold</i>), <i>bridge</i> (<i>twofold</i>) e <i>hollow</i> (<i>threefold</i>).	145
Figura 5.4 – Energia de adsorção da molécula de NO sobre as estruturas LOW em função do número de coordenação do sítio de adsorção <i>onefold</i> , <i>twofold</i> e <i>threefold</i>	147
Figura 5.5 – Configurações para a energia de adsorção da molécula de NO sobre a estrutura ICO (<i>onefold</i> , <i>twofold</i> e <i>threefold</i>).	147
Figura 5.6 – Configurações de mais baixa energia para a molécula de NO nos sítios <i>onefold</i> , <i>twofold</i> e <i>threefold</i> das estruturas LOW. Não há configuração <i>threefold</i> para o caso de NO/ Ir_{13} LOW.	148
Figura 5.7 – Densidade de estados local para NO/ TM_{13} nas configurações mais estáveis. O nível de Fermi está no zero de energia, as linhas verticais e pontilhadas de cor preta e verde representam os centros de gravidade dos estados <i>d</i> ocupados para os átomos de TMs que participam do sítio de adsorção e para os átomos restantes do cluster, respectivamente.	151
Figura 6.1 – Estruturas icosaédrica (grupo espacial I_h) e cuboctaédrica (grupo espacial O_h) com 55 átomos. Os átomos são indicados com diferentes tamanhos e cores para mostrar os 5 átomos não equivalentes em ambas as configurações, 1 átomo no centro M1, 12 átomos na primeira camada M2, átomos M3, M4 e M5 na segunda camada composta por 42 átomos.	160
Figura 6.2 – Estruturas de mais baixa energia para as NPs TM_{55} (TM = Co, Rh, Pt e Au).	163
Figura 6.3 – <i>Excess energy</i> , E_{exc} , para as nanoligas de Pt_nCo_{55-n} , Pt_nRh_{55-n} e Pt_nAu_{55-n} . A linha contínua (cor vermelha) liga as configurações de mais baixa energia para cada composição, como uma linha-guia.	165
Figura 6.4 – Estruturas de mais baixa energia para os sistemas de Pt_nTM_{55-n} (TM = Co, Rh e Au).	166
Figura 6.5 – Distribuição do número de coordenação efetivo (ECN) para as estruturas de mais baixa energia para os sistemas de Pt_nTM_{55-n} (TM = Co, Rh e Au).	166
Figura 6.6 – Centro de gravidade com respeito ao nível de Fermi para os estados <i>d</i> ocupados, C_g^d , em eV, para as nanoligas de Pt_nTM_{55-n} (TM = Co, Rh e Au). Para cada configuração temos o C_g^d para spin <i>up</i> (<i>down</i>) para os átomos de TMs de superfície e para os de caroço. A energia de Fermi é referenciada no zero.	170

Figura 6.7 – Momentos magnéticos, em μ_B , para as nanoligas de Pt_nTM_{55-n} (TM = Co, Rh e Au). Para cada configuração temos o momento magnético total e as médias dos momentos magnéticos locais para átomos de caroço e superfície de Pt e TM (Co, Rh e Au).	174
Figura 7.1 – Moléculas PH_3 (C_{3v}), SH_2 (C_{2v}) e PH_2 (C_{2v}), utilizadas em nossos cálculos como ligantes, os átomos são indicados e numerados para melhor descrição das propriedades estruturais.	179
Figura 7.2 – Configurações de Pt_{55} e Au_{55} em fase gasosa. Abaixo de cada NP temos a energia relativa em relação a NP icosaédrica, entre parênteses temos o valor do comprimento médio de ligação, C indica o número de átomos de caroço e S o número de átomos de superfície para cada NP.	180
Figura 7.3 – Configurações de mais baixa energia para $TM_{55}(Lig.)$, onde TM = Pt e Au e Lig. = PH_3 , SH_2 e PH_2	181
Figura 7.4 – Configurações de mais baixa energia para $TM_{55}(Lig.)_{12}$, onde TM = Pt e Au e Lig. = PH_3 , SH_2 e PH_2	184
Figura 7.5 – Densidades de estados locais para as configurações de mais baixa energia para TM_{55} e $TM_{55}(Lig.)_{12}$, onde TM = Pt e Au e Lig. = PH_3 , SH_2 e PH_2 . A energia de Fermi está representada pela linha vertical tracejada localizada no zero. As demais linhas verticais (pontilhadas) indicam o centro de gravidade para cada conjunto de átomos das NPs.	188

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Referências bibliográficas para o estudo de clusters com 13 átomos para os 30 TMs, via cálculos de primeiros princípios.	87
Tabela 3.2 – Constantes de rede de equilíbrio, a_0 e c_0 , raio atômico estimado, r_{TM} , e energias de coesão, E_{coh} , para os 30 TMs. Os números entre parênteses são os desvios (em %) em relação aos valores experimentais (Kittel, 1996).	90
Tabela 3.3 – Energias totais relativas (em eV) e momento magnético total (em μ_B) calculados sem SOC para os estados de valência.	97
Tabela 3.4 – Energias totais relativas (em eV) calculadas com SOC para os estados de valência. Os números entre parênteses são cálculos com SOC para configurações atômicas fixas sem SOC.	99
Tabela 3.5 – Valores do número de coordenação padrão, CN, e do número de coordenação efetivo, ECN, para as redes sc, fcc, bcc e hcp.	105
Tabela 3.6 – Comparação dos nossos resultados (ΔE_{tot} , ECN e d_{av}) com os resultados obtidos das estruturas atômicas reportadas por Sun <i>et al.</i> (2008). Os números entre parênteses indicam os resultados obtidos das estruturas de Sun <i>et al.</i> (2008) sem relaxação, enquanto os resultados do lado direito foram obtidos realizando uma relaxação geométrica destas estruturas com os mesmos parâmetros computacionais de nossos cálculos.	113
Tabela 4.1 – Constantes de rede de equilíbrio, a_0 e c_0 para os cristais de Ru, Rh, Os e Ir. Os números entre parênteses são os desvios (em %) em relação aos valores experimentais (Kittel, 1996).	121
Tabela 4.2 – Energias de coesão e ligação, E_{coh} e E_b (em eV/átomo), para os cristais e clusters LOW dos sistemas Ru, Rh, Os e Ir. Para E_{coh} os números entre parênteses indicam o erro relativo (em %) em relação aos valores experimentais (Kittel, 1996), enquanto para E_b , os números entre parênteses indicam a magnitude de E_b com respeito a E_{coh} (em %).	122
Tabela 4.3 – Comprimentos médios de ligação (em Å) para as configurações <i>bulk</i> , ICO e LOW. Os números entre parênteses indicam as diferenças entre d_{av} para clusters e <i>bulk</i> (em %).	125
Tabela 4.4 – Propriedades dos clusters de Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13} nas configurações ICO, HBL e DSC calculadas com PBE, PBE+U ($U_{eff} = 1,00$ eV para Co_{13} , 2,00 eV para Rh_{13} e 3,00 eV para Hf_{13}) e HSE (5% para Co_{13} , 15% para Rh_{13} e 25% para Hf_{13}). Energias totais relativas, ΔE_{tot} , momentos magnéticos totais, m_{tot} , comprimento médio de ligação, d_{av} , e ECNs.	134
Tabela 4.5 – Índice de hibridização, hib_i^{sd} , para os clusters de Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13} nas configurações ICO, HBL e DSC calculadas com PBE e PBE+U.	135
Tabela 5.1 – Propriedades estruturais dos <i>bulk</i> de TM, TM_{13} e NO/TM_{13} , e as energias relativas totais para os clusters. Distância entre vizinhos mais próximos do <i>bulk</i> , d_0 , comprimento de ligação médio dos átomos de TMs nos TM_{13} e NO/TM_{13} , d_{av} , e ECN dos átomos de TMs em TM_{13} e NO/TM_{13} . Os números com ⁺ para TM_{13} (NO/TM_{13}) são as mudanças relativas de d_{av} em porcentagem comparado com d_0 (d_{av} para os TM_{13}). Os números com [#] indicam as mudanças nos ECNs dos TM_{13} em porcentagem devido a adsorção de NO. As energias relativas totais para TM_{13} e NO/TM_{13} são dadas em relação ao cluster ICO.	142
Tabela 5.2 – Energia de adsorção, em eV, da molécula de NO sobre os clusters TM_{13} . Resultados PBE obtidos para $NO/TM(111)$ em 0,25 ML são reportados para comparação (Zeng <i>et al.</i> , 2010). Os valores para os sítios mais estáveis são mostrados em negrito.	146

Tabela 5.3 –	Parâmetros estruturais da molécula de NO adsorvida em TM_{13} . Comprimento de ligação N-TM, d_{N-TM} , e comprimento de ligação N-O, d_{N-O} . Os valores para os sítios mais estáveis são mostrados em negrito.	149
Tabela 5.4 –	Frequências vibracionais, em cm^{-1} , da molécula de NO sobre TM_{13} e $TM(111)$ em 0,25 ML. Os números entre parênteses indicam o deslocamento relativo em porcentagem (%) comparado com a molécula de NO em fase gasosa (1917 cm^{-1}). Os valores para os sítios mais estáveis são mostrados em negrito.	150
Tabela 5.5 –	Centro de gravidade dos estados d ocupados, em eV, para os átomos de TMs nos sistemas de NO/TM_{13} para as configurações ICO e LOW e para os átomos de superfície no caso $NO/TM(111)$. Os átomos de TMs no caso dos clusters são separados em dois grupos, os átomos de TMs ligados diretamente a molécula de NO, TM^b , e o restante dos átomos de TMs. Os valores para os sítios mais estáveis são mostrados em negrito.	153
Tabela 6.1 –	Comprimento de ligação médio, d_{av} , número de coordenação efetivo, ECN, momentos magnéticos e energias relativas totais para os cristais de TMs e sistemas TM_{55} . Os números entre parênteses são os desvios (em %) em relação aos valores experimentais (Kittel, 1996).	162
Tabela 7.1 –	Comprimentos de ligação, d_{P-H} e d_{S-H} , em Å, ângulos, a , em graus e frequências vibracionais, ν_{freq} , em cm^{-1} , para as moléculas PH_3 , SH_2 e PH_2 . Comparação entre valores calculados (Calc.) e valores obtidos da literatura (Ref.) (cccbdb). Ver Figura 7.1.	180
Tabela 7.2 –	Energias relativas totais entre as estruturas LOW e ICO, $\Delta E_{tot}^{LOW-ICO}$, em eV. Energias de ligação, E_b , em eV, momentos magnéticos totais, m_T , em μ_B e comprimento médio de ligação das NPs, d_{av}^{TM} , em Å, para os sistemas $TM_{55}(Lig.)$ e $TM_{55}(Lig.)_6$ de mais baixa energia.	183
Tabela 7.3 –	Energias relativas totais entre as estruturas LOW e ICO, $\Delta E_{tot}^{LOW-ICO}$, em eV. Energias de ligação, E_b , em eV, momentos magnéticos totais, m_T , em μ_B e comprimento médio de ligação das NPs, d_{av}^{TM} , em Å, para os sistemas $TM_{55}(Lig.)_{12}$ e $TM_{55}(Lig.)_{18}$ de mais baixa energia.	185
Tabela 7.4 –	Comprimentos médios de ligação das NPs, em Å, para os átomos do caroço (central + 12 átomos) e de superfície (12 pontos de pressão + 30 átomos de superfície) das NPs ICO sem ligantes e com 12 ligantes (PH_3 e SH_2).	187
Tabela A.1 –	Metais de transição: estados de valência (estados de semi-caroço em negrito) e os parâmetros RCORE (em a.u.), EAUG (em eV) e ECUT (em eV).	224
Tabela A.2 –	Energias relativas (em eV) para os clusters de Ru_{13} , nas configurações ICO,CUB, HBL, BBP e DSC, calculadas em relação aos diferentes tamanhos de caixa cúbica (lados 9, 11, 13, 15, 17 e 19 Å). As energias são calculadas em relação ao cluster ICO.	225
Tabela A.3 –	Energias relativas (em eV) para os clusters de Ru_{13} para uma caixa de tamanho 14 Å, nas configurações ICO,CUB, HBL, BBP e DSC, calculadas em relação aos diferentes valores de ECUT, variados de 50 em 50 eV (o valor padrão no VASP para Ru é $ECUT = 230,43\text{ eV}$). As energias são calculadas em relação ao cluster ICO.	226

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
1.1 Estrutura atômica e questões em aberto	25
1.2 Objetivos da Tese.....	31
1.3 Organização	33
2 METODOLOGIA.....	35
2.1 Problema de Muitos Corpos	35
2.1.1 Hamiltoniano de muitos corpos.....	35
2.1.2 Aproximação de Born e Oppenheimer	37
2.2 Métodos de Funções de Onda.....	39
2.2.1 Método de Hartree	39
2.2.2 Método de Hartree-Fock.....	41
2.3 Métodos de Densidade Eletrônica	43
2.3.1 Método de Thomas e Fermi.....	43
2.3.2 Teoria do Funcional da Densidade	45
2.3.3 Funcionais de troca e correlação locais e semilocais	51
2.3.4 Funcionais Híbridos.....	56
2.3.5 Método DFT+U	59
2.3.6 Formulação Relativística das Equações de Kohn e Sham.....	62
2.4 Sistemas Periódicos	65
2.5 PAW – <i>Projector Augmented Wave</i>	69
2.6 Força Atômica.....	79
2.7 Dinâmica Molecular	81
2.8 VASP – <i>Vienna Ab-initio Simulation Package</i>	86
3 CLUSTERS DE METAIS DE TRANSIÇÃO 3D, 4D E 5D COM 13 ÁTOMOS	87
3.1 Introdução	87
3.2 Propriedades dos cristais de metais de transição	89
3.3 Geração das estruturas atômicas com 13 átomos	91
3.4 Energia total relativa.....	95
3.5 Energia de ligação.....	96
3.6 Efeitos do acoplamento spin-órbita na estrutura atômica.....	99
3.7 Estrutura atômica dos clusters.....	100
3.8 Número de coordenação efetivo e comprimento de ligação médio	104
3.9 Momento magnético total	109
3.10 Freqüência vibracional.....	111
3.11 Comparação de resultados.....	112
3.12 Discussão	114
4 PERFORMANCE DE FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO PARA CLUSTERS COM 13 ÁTOMOS	117

4.1 Introdução.....	117
4.2 Estudo de funcionais locais e semilocais para clusters TM_{13}	120
4.2.1 Propriedades dos cristais de Ru, Rh, Os e Ir	121
4.2.2 Estrutura atômica dos clusters de Ru_{13} , Rh_{13} , Os_{13} e Ir_{13}	122
4.2.3 Energias de ligação e energias totais relativas para Ru_{13} , Rh_{13} , Os_{13} e Ir_{13}	123
4.2.4 Análise estrutural	124
4.2.5 Propriedades magnéticas.....	126
4.3 O papel da localização na estrutura atômica de clusters	128
4.3.1 Propriedades dos cristais de Co, Rh e Hf.....	128
4.3.2 Estrutura atômica dos clusters de Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13}	130
4.3.3 Energias totais relativas	131
4.3.4 Momentos magnéticos totais.....	133
4.3.5 ECN e comprimento médio de ligação	134
4.3.6 Mecanismo de estabilidade	134
4.4 Discussão	136
5 ADSORÇÃO DE NO SOBRE CLUSTERS DE RH_{13}, PD_{13}, IR_{13} E PT_{13}.....	139
5.1 Introdução.....	139
5.2 NO, TM_{13} e cristais de TMs.....	141
5.3 Energias de adsorção de NO sobre TM_{13}.....	144
5.4 Parâmetros geométricos	149
5.5 Freqüências vibracionais.....	150
5.6 Estrutura eletrônica.....	151
5.7 Discussão.....	153
6 NANOLIGAS DE PTTM (TM = CO, RH E AU)	155
6.1 Introdução.....	155
6.2 Configurações atômicas e ferramentas de análise	158
6.3 Propriedades dos cristais e NPs TM_{55}	162
6.4 Pt_nTM_{55-n} (TM = Co, Rh e Au).....	164
6.4.1 <i>Excess energy</i>	164
6.4.2 Estruturas de mais baixa energia para Pt_nTM_{55-n}	165
6.4.3 Análises da densidade de estados.....	169
6.4.4 Propriedades magnéticas.....	173
6.5 Discussão	175
7 O EFEITO DE LIGANTES EM NANOPARTÍCULAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM 55 ÁTOMOS	177
7.1 Introdução.....	177
7.2 Interação de Au_{55} e Pt_{55} com PH_3, SH_2 e PH_2.....	179
7.2.1 Estabilidade energética	181
7.2.2 Alterações estruturais.....	186
7.2.3 Propriedades eletrônicas	187
7.3 Discussão.....	189

8 CONCLUSÕES.....	191
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	199

1 Introdução

Nanociência. Resultado da evolução do conhecimento, levando a uma capacidade instrumental de manipulação da matéria em nível nanométrico (1 nanômetro = 1 nm = 10^{-9} m). Na nanociência tem-se a possibilidade de ir desde a escala atômica até cerca de 100 nanômetros. Nessa escala a matéria possui propriedades físicas e químicas que podem ser diferentes em escalas macroscópicas. Além de dependerem da composição, essas propriedades dependem ainda do número de átomos, da forma e da área da superfície (a razão da área de superfície pelo volume é muito grande).

As propriedades que surgem na matéria quando em nível nanoescalar se devem, em sua maioria, a efeitos quânticos relacionados ao confinamento resultante da redução dimensional. Entre os sistemas nanométricos, aglomerados de átomos (clusters e nanopartículas) ocupam um lugar muito importante, tanto no que diz respeito à ciência básica como em uma variedade de aplicações tecnológicas. Clusters e nanopartículas (NPs) possuem inúmeras aplicações em medicina, computação, indústria, eletrônica, catálise, entre outras, assim como em soluções de problemas relacionados ao meio ambiente e energia, todos indispensáveis à sociedade (Schmid & Fenske, 2010).

Dentre as áreas de aplicações, clusters e NPs possuem grande potencial de aplicação em catálise, com dispositivos catalíticos que empregam partículas de metais de transição (TM) depositadas sobre óxidos para a reação com determinadas moléculas nocivas ao meio ambiente; tomemos como exemplo os dispositivos catalíticos empregados em veículos automotores, os quais são usados para a redução dos poluentes provenientes da combustão. Partículas macroscópicas de Pt, Pd e Rh suportadas sobre substratos de óxidos são amplamente utilizadas como componentes ativos em dispositivos catalíticos, como nos *three-way-catalysts* (Kaspar *et al.*, 2003) e em dispositivos que realizam a eletro-oxidação do etanol (Del Colle *et al.*, 2008; Gomes *et al.*, 2008). Esses componentes formados por TMs representam uma parte substancial do custo de manufatura desses dispositivos catalíticos, portanto, o uso de NPs fornece a possibilidade de selecionar o tamanho e a forma das partículas visando um melhor custo-benefício. Existe assim, uma grande expectativa que NPs possam contribuir para aumentar a eficiência e reduzir o custo de dispositivos catalíticos.

Ao longo desta tese estudaremos clusters e NPs de TMs, haja vista a grande e promissora aplicabilidade desses sistemas no que diz respeito à catálise. Clusters, nanoclusters e NPs são termos frequentemente usados na literatura como sinônimos (Schmid, 2008) e, de uma forma geral, designam os agregados de átomos ou moléculas de tamanho nanométrico que podem ter em sua constituição de dois até milhares de componentes. Ao longo desta tese designaremos as partículas metálicas de tamanho nanométrico > 1 nm de “nanopartículas” e as de tamanho < 1 nm de clusters (Schmid, 2008). Devido ao fato de possuírem um número limitado de constituintes (tamanho nanométrico), esses sistemas são referidos como o elo entre átomos e cristais. Outro aspecto relevante é a grande razão de átomos de superfície (átomos expostos diretamente ao vácuo), em relação aos átomos em seu interior, fato que faz com que a energia de superfície tenha um importante papel no que diz respeito a sua estrutura. Além disso, para esses sistemas nanométricos cada átomo é importante, ou seja, as propriedades dos sistemas podem variar drasticamente com a adição ou remoção de um único átomo. Logo, o estudo da evolução das estruturas geométricas e eletrônicas de clusters e NPs e das suas propriedades é de grande interesse e relevância, ajudando na compreensão de um grande número de tópicos de Física da matéria condensada.

Os clusters e NPs podem ser homogêneos (formados por somente um tipo de átomo) ou heterogêneos (clusters bimetálicos, por exemplo); carregados ou neutros; podem ser protegidos (com ligantes em sua volta) ou sem ligantes; podem ser estudados em vários meios, tais como feixe molecular, fase vapor, suspensão coloidal ou isolados e, também, em matrizes inertes ou depositados sobre superfícies. Dependendo do caráter das ligações químicas, podem ser: (i) estabilizados por fortes interações eletrostáticas, como no caso dos clusters de NaCl; (ii) ligados por interações de van der Waals, como nos clusters de gases raros; (iii) dominados por ligações covalentes, como no caso dos clusters de Si; ou ainda, (iv) possuir ligações metálicas, como nos clusters de metais alcalinos e metais nobres (Alonso, 2000; Baletto & Ferrando, 2005). Todavia, várias propriedades dos clusters e NPs podem ser diferentes daquelas observadas em dimensões macroscópicas, como exemplo, no caso das ligações em certos clusters de TMs que possuem caráter mais covalente do que na fase cristalina (Wilcoxon & Abrams, 2006).

Clusters e NPs não possuem invariância translacional, logo podem apresentar estruturas não-cristalinas. No entanto, também pode-se gerar clusters e NPs 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, simetria O_h). 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 cuboetaédrica. Assim, como com a próxima camada de vizinhos (42 átomos) seria possível obter a NP cuboetaédrica com 55 átomos. Mackay (1962) propôs uma transformação estrutural que leva à alteração da estrutura CUB para a estrutura icosaédrica (ICO, simetria I_h) que, para o caso de 13 átomos, possui um átomo no centro e doze átomos equidistantes a sua volta, maximizando a esfericidade da estrutura. Da mesma forma que para a estrutura CUB, considerando-se uma segunda camada, mais 42 átomos seriam necessários para completar a estrutura ICO com 55 átomos. Essa sucessão de números que formam partículas com modelos estruturais de configurações compactas (*close-packed*), tipo ICO e CUB, podem ser obtidas pela expressão: $y = 10n^2 + 2 (n > 0)$ (Schmid, 1990), onde y é o número total de átomos e n representa as camadas de átomos na estrutura. Esses clusters de camada completa podem conter as seguintes quantidades de átomos: 13, 55, 147, 309, 561, 923,... (Sakurai *et al.*, 1999).

Além disso, estudos experimentais empregando espectroscopia de massa por tempo de voo (De Heer, 1993), mostram que partículas com um determinado número de átomos, chamados de números mágicos, ocorrem com maior frequência, fato que indica uma alta estabilidade relativa para estes sistemas. Clusters com 13 átomos, por exemplo, possuem uma alta taxa de ocorrência para Fe, Ti, Zr, Nb, Ta e Al (Yuan *et al.*, 2006; Dong & Gong, 2008). No entanto, diferentes sistemas podem possuir outros conjuntos de números mágicos.

1.1 Estrutura atômica e questões em aberto

Referente aos problemas em aberto na área de clusters e NPs de TMs, podemos mencionar, primeiramente, o fato de que para se obter qualquer entendimento, no que diz respeito às propriedades químicas e físicas de cluster e NPs, deve-se realizar a investigação das suas estruturas atômicas. Nesse sentido, um grande número de estudos tem sido realizado nos últimos anos (De Heer, 1993; Alonso, 2000; Baletto & Ferrando, 2005 e referências citadas nesses trabalhos). Todavia, a estrutura atômica de clusters e NPs, e sua dependência com o ambiente que os envolve, apesar dos muitos estudos até o momento, pode ainda ser considerada como um dos principais problemas a ser resolvido, a fim de se obter maior conhecimento sobre esses sistemas.

Várias técnicas experimentais, como espectroscopia vibracional (Gruene *et al.*, 2008), espectroscopia de absorção de raio-X (Reif *et al.*, 2005), espectroscopia fotoeletrônica (Liu *et*

al., 2001; Häkkinen *et al.*, 2003) e experimentos do tipo Stern-Gerlach com deflexão de feixe molecular (Cox *et al.*, 1993; Cox *et al.*, 1994; Knickelbein, 2001; Knickelbein, 2004; Knickelbein, 2005; Apsel *et al.*, 1996; Douglass *et al.*, 1992; Xu *et al.*, 2005) têm sido usadas para caracterizar propriedades de clusters e NPs. No entanto, existem grandes dificuldades em se obter a estrutura atômica (posições) de forma direta (De Heer, 1993; Alonso, 2000; Baletto & Ferrando, 2005), principalmente devido a complexidade envolvida no estudo de sistemas nanométricos.

Assim, aproximações teóricas baseadas em: (i) potenciais de pares, como Lennard-Jones; (ii) métodos semi-empíricos, tais como o *tight-binding* (Piveteau *et al.*, 1996; Barreteau *et al.*, 1998); e (iii) cálculos de primeiros princípios (Oviedo & Palmer, 2002; Chang & Chou, 2004; Wang & Johnson, 2007; Sun *et al.*, 2008; Chou *et al.*, 2009; Zhang & Fournier, 2009; Sun *et al.*, 2009) têm sido amplamente usados para se obter a estrutura atômica de clusters e NPs, tão bem como sua evolução estrutural com o tamanho (Piquini *et al.*, 1998; Reddy *et al.*, 1999; Bae *et al.*, 2004; Yuan *et al.*, 2006; Li *et al.*, 2007; Kumar & Kawazoe, 2008; Singh & Kroll, 2008). Contudo, mesmo aproximações teóricas enfrentam grandes desafios como, por exemplo, o aumento quase exponencial do número de configurações de mínimo local com o número de átomos (Baletto & Ferrando, 2005).

Dados experimentais obtidos para clusters e NPs, podem ajudar na identificação da estrutura atômica, agindo como guias em cálculos teóricos como, por exemplo, os valores obtidos experimentalmente para o momento magnético de clusters (Cox *et al.*, 1993; Cox *et al.*, 1994). Todavia, a combinação de experimentos para determinação do momento magnético com cálculos teóricos para a identificação de estruturas de equilíbrio, somente pode ser aplicada para sistemas com forte dependência do momento magnético sobre a configuração atômica. Para sistemas onde o momento magnético é praticamente constante para diferentes configurações atômicas, essa combinação não pode ser aplicada.

Assim, estudos teóricos via simulação computacional são muito importantes na busca das estruturas de mínima energia, as quais representam as estruturas atômicas de estado fundamental dos clusters e NPs. Porém, a superfície de energia potencial desses sistemas é muito complexa, com milhões de mínimos locais possíveis, o que dificulta a obtenção da geometria de mínima energia. Dessa forma, não existe atualmente um único método de busca de mínimos que seja capaz de obter com 100% de certeza a estrutura de estado fundamental.

Muitos algoritmos sofisticados têm sido utilizados para identificar as estruturas de menor energia para clusters e NPs, como por exemplo: (i) algoritmo genético (GA – *genetic algorithm*) (Schmid, 2008; Joswing & Springborg, 2003), (ii) *basin-hopping* Monte Carlo

(BHMC) (Zhan *et al.*, 2005; Aprà *et al.*, 2006; Wales & Doye, 1997; Kim *et al.*, 2008), (iii) *conformational space annealing* (Rogan *et al.*, 2006), (iv) *taboo search in descriptor space* (TSDS) (Sun *et al.*, 2008; Cheng & Fournier, 2004) e, (v) *dinâmica molecular* (MD – *molecular dynamics*) (Wang & Johnson, 2007).

Algoritmos como BHMC e GA são normalmente empregados em combinação com potenciais empíricos, tais como Lennard-Jones e Sutton-Chen, devido ao alto custo computacional que resultaria da combinação desses algoritmos com a Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*), já que milhares de famílias de clusters e/ou NPs teriam que ser otimizadas durante o procedimento de avaliação das estruturas. A combinação de potenciais empíricos com BHMC (Wales & Doye, 1997; Kim *et al.*, 2008), por exemplo, é um procedimento eficiente para a obtenção de estruturas de mínimo local com baixo custo computacional (configurações iniciais); todavia, esses potenciais possuem grandes dificuldades em fornecer uma descrição física satisfatória de clusters e NPs de TMs (Fournier, 2001; Da Silva *et al.*, 2010), já que os potenciais de pares atômicos geralmente possuem seus parâmetros ajustados por dados dos respectivos cristais, ao invés de dados provenientes de um conjunto de resultados para clusters. Além disso, as simplificações usadas na construção dos potenciais empíricos não levam em consideração efeitos puramente eletrônicos, não gerando assim a correta geometria de estado fundamental para clusters e NPs.

Uma estratégia alternativa consiste na combinação de MD ou TSDS com DFT (Wang & Johnson, 2007; Sun *et al.*, 2008) para a obtenção das estruturas de equilíbrio para clusters com até 13 átomos ou NPs com até 55 átomos. No caso da técnica de MD combinada com DFT, podemos citar alguns aspectos importantes: (i) ao contrário dos outros métodos, a técnica de MD (para temperaturas constantes) pode partir de uma configuração de clusters com coordenadas não-aleatórias; (ii) em termos de geração de estruturas, cálculos de MD geralmente são combinados com o algoritmo *simulated annealing*, que permite que o sistema em estudo seja tomado a altas temperaturas e, então resfriado; (iii) de uma maneira geral, a performance da MD depende da escala de tempo para uma exploração completa da superfície de energia potencial, sendo a disponibilidade de recursos computacionais requisito essencial.

O problema em se determinar a estrutura atômica de estado fundamental de clusters e NPs, está diretamente relacionada a área de catálise que, como podemos ver na literatura, conta com vários trabalhos em aberto sobre esse tópico. Por exemplo, partículas macroscópicas de ouro não são ativas para aplicações catalíticas (Bond, 2002), porém NPs de ouro com cerca de 1,5 nm mostram uma atividade catalítica inesperada em várias reações químicas (Turner *et al.*, 2008). Nanopartículas de ouro também têm sido extensivamente

estudadas no transporte seletivo de múltiplas drogas, em combinação com terapias para tratamento de doenças (Wijaya *et al.*, 2009). Nesse sentido, um grande número de estudos tem sido motivado em busca do entendimento da origem da atividade catalítica em clusters e NPs de ouro (Hvolbaek *et al.*, 2007; Gruene *et al.*, 2008; Schmid, 2008). Todavia, ainda não há uma explicação, que seja ao mesmo tempo satisfatória e simples, para as propriedades catalíticas destas NPs de ouro. Essa dificuldade está relacionada ao problema de se obter o completo conhecimento da estrutura atômica de clusters e NPs em fase gasosa ou protegidos por ligantes (Schmid, 2008; Walter *et al.*, 2008).

Estudos experimentais (Vajda *et al.*, 2009) também verificaram que clusters de Pt (8-9 átomos) estabilizados sobre substratos (Al_2O_3), são de 40-100 vezes mais ativos para o processo de dehidrogenação oxidativa do propano do que os catalisadores de Pt e vanádio estudados anteriormente. Pt, Pd, Rh e Au têm sido cada vez mais utilizados no estudo de NPs *core-shell*, já que dessa forma torna-se possível combinar propriedades de dois ou mais elementos para a confecção de melhores catalisadores (Toshima, 2000; Lee *et al.*, 2003; Wang *et al.*, 2004(a); Liu *et al.*, 2008; Alayoglu *et al.*, 2008; Meunier, 2008).

Metais de transição que são não-magnéticos na fase cristalina podem apresentar momentos magnéticos altos quando na configuração de NPs como é o caso, por exemplo, de Rh_n ($n = 12 - 32$) (Cox *et al.*, 1993; Reddy *et al.*, 1993; Cox *et al.*, 1994; Knickelbein, 2005; Jeon & Lee, 2008). Além disso, materiais magnéticos na fase cristalina podem ter um aumento de seus momentos magnéticos em nanoescala (Apsel *et al.*, 1996; Guevara *et al.*, 1998). Ambos os casos, podem ser muito importantes para aplicações no campo de armazenagem magnética e spintrônica.

Recentes estudos experimentais têm mostrado que clusters e NPs metálicas podem desempenhar um papel fundamental em catálise (Castleman & Jena, 2006; Roach *et al.*, 2009; Vajda *et al.*, 2009). Todavia, o desafio de se obter um entendimento atomístico é complexo. Um cluster (ou NP) usado em catálise pode mudar completamente sua performance se pequenas mudanças forem realizadas. Por exemplo, alteração do seu tamanho pela adição ou remoção de poucos átomos (Xu *et al.*, 1994; Sun *et al.*, 2007), mudança em sua forma (Schmid, 2008), adição de ligantes (Schmid, 2008), alteração no suporte óxido etc. Essas alterações podem afetar diretamente suas propriedades reativas.

Além do entendimento da estrutura atômica de clusters e NPs, outra questão de significativa relevância no que diz respeito à catálise é o entendimento dos efeitos da adsorção e reação de moléculas com clusters e NPs de TMs. Por exemplo, a redução catalítica de espécies como NO_x é uma das reações químicas mais estudadas (Kiskinova *et al.*, 1984;

Cornish & Avery, 1990; Ge & King, 1998; Matsumoto *et al.*, 2000; Wallace *et al.*, 2006; Getman & Schneider, 2007), já que envolve a adsorção de uma molécula nociva ao meio ambiente. Duas questões principais ocorrem: (i) tanto os estudos teóricos como os experimentais focam, principalmente, no entendimento atomístico da interação de moléculas de NO com superfícies de cristais de TMs, todavia, a interação com clusters e NPs ainda é pouco entendida. A forte dependência das propriedades de adsorção em relação ao tamanho dos clusters e suas diferentes configurações acessíveis tornam o problema muito complexo e fazem com que o conhecimento obtido para superfícies não possa ser diretamente transferido para a interação entre NO e clusters. (ii) Os estudos que existem para NO sobre clusters restringem-se a clusters de 2 a 7 átomos (Endou *et al.*, 1997; Gutsev *et al.*, 2006; Zhou *et al.*, 2007; Ghosh *et al.*, 2008; Lakaze-Dufaure *et al.*, 2011) e não focam nos principais TMs envolvidos em dispositivos catalíticos (Kaspar *et al.*, 2003).

Existe grande destaque no que diz respeito a combinação de dois ou mais TMs na mesma NP, constituindo as NPs heterogêneas ou nanoligas. A adição de outro elemento à NP confere ao sistema mais graus de liberdade e propriedades físicas e químicas diferentes dos sistemas monometálicos (Toshima & Yonezawa, 1998; Ferrando *et al.*, 2008). No entanto, a complexidade aumenta muito, já que isômeros adicionais surgem, podendo haver isômeros com a mesma estrutura, mas com permutação de átomos diferentes, *homotops* (Jellinek & Krissinel, 1999), bem como, isômeros com mesma composição, mas diferentes estruturas.

Devido ao aumento da complexidade envolvida no estudo de nanoligas de TMs, com um número aumentado de isômeros a serem explorados em cálculos teóricos, a maioria dos estudos existentes para estes sistemas empregam potenciais empíricos ou semi-empíricos (Montejano-Carrizales *et al.*, 1994; Jellinek & Krissinel, 1999; Baletto *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2005; Zhang & Fournier, 2006), uma vez que é fundamental a redução do custo computacional na exploração da superfície de energia potencial desses sistemas, o que pode ser obtido com o uso de algoritmos como BHMC ou GA. No entanto, potenciais empíricos não apresentam a melhor descrição física para NPs de TMs, como já mencionado. Sendo assim, faz-se necessário realizar o estudo de nanoligas usando princípios inteligentes de construção das mesmas, envolvendo tendências pré-existentes ou pré-testadas em combinação com cálculos utilizando DFT.

A dependência da reatividade química de NPs bimetálicas de TMs com seus tamanho e composição, faz delas candidatas particularmente apropriadas para catalisadores com boa reatividade química, seletividade e resistência a envenenamento, assim como reportado por Jellinek (2008). Lyman *et al.* (1995) tem usado NPs de PtRh como catalisadores na redução

de NO, obtendo boa eficiência. Estes mesmos autores observam que NPs ricas em Pt têm alta reatividade, sendo mais ativas que partículas de Pt puras. Além disso, nanoligas de PtAu, têm sido aplicadas por Maye *et al.* (2000) e Schrinner *et al.* (2008) em vários processos químicos, como a oxidação eletrocatalítica de CO e aplicações em *spherical polyelectrolyte brushes* (polieletrólitos), onde mostram alta atividade catalítica quando comparados com NPs de Au. Stamenkovic *et al.* (2007) também reportou o excelente desempenho de nanoligas de PtCo na eletrocatálise de células combustíveis. Nesse sentido, fica evidente que a combinação de dois TMs é vantajosa no que diz respeito a aplicações em catálise, mostrando uma eficácia superior às NPs puras.

Existem, basicamente, duas maneiras distintas de preparar as NPs de TMs: através do método físico, que envolve a sucessiva subdivisão de um cristal, ou através de um método químico, que envolve o crescimento das partículas a partir dos átomos de TMs, com a utilização de precursores iônicos ou moleculares. De uma forma geral, o método químico é mais apropriado no que diz respeito à obtenção de NPs menores e uniformes, porém, o controle da agregação atômica é um passo importante nesse método, para controle do tamanho e da forma das NPs. Esse passo é atingido através do uso de substâncias surfactantes e ligantes para a estabilização das NPs (Toshima & Yonezawa, 1998).

A utilização de ligantes geralmente ocorre para a estabilização do sistema, mas pode também alterar de forma significativa as propriedades físicas e químicas de clusters e NPs, dependendo do tipo de ligante utilizado. Além disso, ligantes podem também atuar na funcionalização de NPs, tornando as mesmas agentes de contraste para a obtenção de imagens em áreas de pouco acesso, bem como NPs imunocoloradoras, transportadoras de fármacos, sensores, dentre outras funcionalizações (Sperling *et al.*, 2008).

Ryu *et al.* (2011) mostrou recentemente que ligantes, tais como aminas e tióis, podem induzir a evolução estrutural de NPs de Pt₅₅, onde a quantidade de ligantes é fundamental na transformação estrutural da estrutura ICO para a estrutura CUB. Periyasamy & Remacle (2009) focaram no estudo de NPs de Au₅₅, fazendo uso de ligantes da família da fosfina, onde mostraram a clara concordância de propriedades eletrônicas com resultados experimentais, bem como as alterações estruturais no sistema. Logo, esses trabalhos reportam as alterações proporcionadas pelo uso de ligantes, sejam elas estruturais ou eletrônicas, mas sempre levando a discrepâncias em relação ao estudo dos sistemas sem ligantes. Tais estudos focam no emprego de estruturas de alta-simetria, o que nem sempre representa o que é obtido experimentalmente. Falta assim, a verificação de efeitos de ligantes em estruturas de alta

estabilidade, mas com baixa simetria (em fase gasosa), verificando o quanto a camada de ligantes pode influenciar nas propriedades físicas e químicas das NPs.

1.2 Objetivos da Tese

Dentre as questões em aberto no estudo de clusters e NPs, que enumeramos até o momento, estaremos interessados, ao longo da presente tese, no estudo e na busca de soluções para as seguintes questões:

- ▲ Estrutura atômica de clusters e NPs, determinação e verificação das variações de comportamento e propriedades devido as mudanças na geometria.
- ▲ Metodologia empregada nos cálculos de simulação computacional, uso de diferentes aproximações locais, semilocais e não-locais para o termo de troca e correlação.
- ▲ Interação de clusters com moléculas, como por exemplo NO, buscando entender as principais diferenças nas propriedades, quando comparados com o conhecimento já bem fundamentado de superfícies.
- ▲ Combinação de dois TMs, formando nanoligas, visando o entendimento de propriedades energéticas, eletrônicas e catalíticas, usando para isso, um método inteligente de construção das composições.
- ▲ E, por fim, NPs com ligantes, verificação dos efeitos de ligantes na estabilização e demais propriedades de NPs de TMs, fazendo uso de estruturas de alta e baixa simetria.

No que diz respeito ao problema da determinação das estruturas atômicas de clusters e NPs, não realizaremos um estudo da evolução dos clusters com o tamanho, mas sim, focaremos em tamanhos específicos, usando a idéia de números mágicos. Buscamos estudar, em um primeiro momento, clusters com 13 átomos (primeiro número mágico) e, em um segundo momento, NPs com 55 átomos (segundo número mágico); dando ênfase no entendimento desses sistemas, com a verificação de tendências ao longo da tabela periódica, bem como realizando comparações com os respectivos cristais.

No caso específico da otimização estrutural de clusters, estaremos empregando a DFT que, apesar de ser uma teoria exata em princípio, apresenta aproximações para os termos de troca e correlação, existindo uma grande gama de funcionais de troca e correlação disponíveis. No entanto, estes funcionais apresentam algumas limitações para o tratamento de sistemas cristalinos (Fuchs *et al.*, 2002; Da Silva *et al.*, 2007; Wang & Johnson, 2005). Além disso, não existem trabalhos que realizem uma verificação da performance desses funcionais

no caso de clusters. Logo, fez-se necessário verificar qual o desempenho de funcionais locais (Perdew *et al.*, 1992) e semilocais (Perdew & Wang, 1992; Perdew *et al.*, 1996(a); Armiento & Mattsson, 2005) para clusters. Ainda, para um maior entendimento de como a auto-interação (Svane & Gunnarsson, 1990) pode afetar as propriedades particulares de clusters, aplicamos metodologias que vão além dos funcionais locais e semilocais (Anisimov *et al.*, 1991; Heyd *et al.*, 2003).

No caso do estudo da interação de clusters com moléculas, por exemplo NO, temos que TMs como Rh, Pd e Pt, já são empregados em dispositivos catalíticos, existindo um bom entendimento na literatura sobre os efeitos de NO sobre superfícies TM(hkl) (Zeng *et al.*, 2010). Porém, a interação de clusters TM_{13} com a molécula de NO, não é ainda completamente entendida, devido a menor coordenação, com sítios mais reativos, além obviamente, da grande quantidade de ambientes locais disponíveis para as moléculas. Sendo necessária uma comparação entre as tendências obtidas para NO/ TM_{13} e NO/TM(hkl).

No caso das nanoligas de TMs, temos o fato das nanoligas de PtTM serem de grande relevância. As NPs de Pt puras, são muito empregadas em catálise, mas possuem um alto custo. Logo, nanoligas de PtTM podem ser usadas, não somente para melhorar determinadas propriedades físicas e químicas, com a combinação de dois TMs diferentes, mas também, para a redução de custos. Dentro desse contexto, buscaremos uma maior e melhor compreensão, no que diz respeito a estabilização energética, aos padrões estruturais e, principalmente, as alterações que surgem nas propriedades catalíticas com as mudanças na composição.

Por fim, o estudo de NPs de TMs com ligantes, tem relevância desde a geração das NPs. Quimicamente, a maneira mais eficiente de geração de NPs de TMs envolve a utilização de ligantes para a estabilização do sistema. Sendo assim, entender as alterações das propriedades em NPs devido a presença de ligantes é de suma importância. Dentre os sistemas passíveis de estudo, NPs de Au e Pt mostram-se especialmente interessantes, dado que suas propriedades divergem das propriedades de fase cristalina e por apresentarem resultados que divergem dos demais TMs, como a obtenção de estruturas de mínima energia inesperadas (baixa simetria). Sendo assim, faz-se muito interessante a verificação do efeito de diferentes ligantes nesses sistemas.

1.3 Organização

A redação desta tese de doutorado está organizada da seguinte maneira: no Capítulo 2 é apresentada a metodologia adotada para os cálculos realizados. Nos Capítulos 3, 4 e 5, apresentamos os resultados obtidos para clusters com 13 átomos.

Para o Capítulo 3, trazemos uma discussão detalhada do estudo sobre a estrutura de equilíbrio e propriedades fundamentais de clusters de TMs com 13 átomos, que resultou na publicação Piotrowski *et al.* (2010).

O Capítulo 4 apresenta o estudo comparativo das previsões de funcionais locais e semilocais para clusters de TMs selecionados, resultantes na publicação Piotrowski *et al.* (2011)(a). Além disso, o Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos através do uso de abordagens que vão além das respostas obtidas via funcionais locais e semilocais (Piotrowski *et al.* (2011)(b)).

O Capítulo 5 abarca o estudo da interação de NO com TM_{13} , fazendo também uma comparação com o conhecimento já estabelecido para superfícies, trabalho submetido à publicação (Piotrowski *et al.* (2012)(a)). Nos Capítulos 6 e 7 faz-se uso do modelo de NPs com 55 átomos.

No Capítulo 6 apresentamos o estudo de nanoligas de Pt_nTM_{55-n} ($TM = Co, Rh$ e Au), trabalho também submetido para publicação (Piotrowski *et al.* (2012)(b)).

Com o Capítulo 7 finaliza-se os resultados da tese abordando o estudo das NPs de Au_{55} e Pt_{55} com os ligantes PH_3 , SH_2 e PH_2 , verificando o efeito desses ligantes nas propriedades das NPs, que resultou num trabalho ora em preparação (Piotrowski *et al.*, (2012)(c)).

Por fim, com o Capítulo 8 sistematizamos nossas conclusões e perspectivas para a presente tese.

2 Metodologia

Neste capítulo, será apresentada a metodologia que utilizamos para a obtenção dos resultados desta tese. Este capítulo está dividido em: (2.1) problema de muitos corpos; (2.2) métodos de funções de onda; (2.3) métodos de densidade eletrônica; (2.4) sistemas periódicos; (2.5) PAW – *Projector Augmented Wave*; (2.6) força atômica; (2.7) dinâmica molecular; e (2.8) VASP – *Vienna Ab-initio Simulation Package*.

2.1 Problema de Muitos Corpos

2.1.1 Hamiltoniano de muitos corpos

O estudo atômico de átomos, moléculas, clusters e sólidos só é possível a partir do conhecimento das propriedades e interações dos seus constituintes, ou seja, núcleos e elétrons. Através do operador Hamiltoniano, que depende dos graus de liberdade eletrônicos e nucleares, é possível descrever o comportamento quântico do sistema explicitando-se as interações existentes. Sendo assim, o Hamiltoniano representa um problema de muitos corpos, onde temos a descrição de um sistema de N elétrons interagindo entre si e com M núcleos, que também interagem entre si. A função de onda, $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}; t)$, descreve um sistema de N elétrons e M núcleos e é obtida através da resolução da equação de Schrödinger para o sistema em questão:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}; t)}{\partial t} = \hat{H} \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}; t). \quad (2.1)$$

Consideraremos um Hamiltoniano não-relativístico para sistemas estacionários envolvendo N elétrons com coordenadas: $\{\vec{r}_i\} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ e M núcleos com coordenadas $\{\vec{R}_\alpha\} = \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M$, assim:

$$\hat{H}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = \hat{T}_n(\{\vec{R}_\alpha\}) + \hat{T}_e(\{\vec{r}_i\}) + \hat{V}_{n-e}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) + \hat{V}_{e-e}(\{\vec{r}_i\}) + \hat{V}_{n-n}(\{\vec{R}_\alpha\}). \quad (2.2)$$

O primeiro termo é a energia cinética dos núcleos,

$$\hat{T}_n(\{\vec{R}_\alpha\}) = \sum_{\alpha=1}^M \frac{(-i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{R}_\alpha})^2}{2M_\alpha}, \quad (2.3)$$

onde M_α denota a massa nuclear do α -ésimo núcleo, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π e o operador Laplaciano $\nabla_{\vec{R}_\alpha}^2$ envolve a diferenciação com respeito as coordenadas do α -ésimo núcleo na posição \vec{R}_α . O segundo termo é a energia cinética dos elétrons,

$$\hat{T}_e(\{\vec{r}_i\}) = \sum_{i=1}^N \frac{(-i\hbar \vec{\nabla}_{\vec{r}_i})^2}{2m_0}, \quad (2.4)$$

onde m_0 denota a massa do elétron e o operador Laplaciano $\nabla_{\vec{r}_i}^2$ envolve a diferenciação com respeito ao i -ésimo elétron na posição \vec{r}_i . O terceiro termo é a energia de interação núcleo-elétron,

$$\hat{V}_{n-e}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}_i|}, \quad (2.5)$$

onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, Z_α é o número atômico do átomo cujo núcleo é α e e é a carga do elétron. O quarto termo é a interação elétron-elétron,

$$\hat{V}_{e-e}(\{\vec{r}_i\}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j)}}^N \sum_{j=1}^N \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}, \quad (2.6)$$

e o quinto termo representa a interação núcleo-núcleo,

$$\hat{V}_{n-n}(\{\vec{R}_\alpha\}) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{\alpha=1 \\ (\alpha \neq \beta)}}^M \sum_{\beta=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}. \quad (2.7)$$

Consideraremos também que as energias de interação potenciais não possuem dependência temporal, logo podemos escrever que,

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}; t) = \Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) \tau(t). \quad (2.8)$$

Substituindo as expressões (2.2) e (2.8) na equação de Schrödinger, (2.1), e aplicando a técnica de separação de variáveis, temos as seguintes equações resultantes:

$$\hat{H}\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) = E\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}), \quad (2.9)$$

$$i\hbar \frac{\partial \tau(t)}{\partial t} = E\tau(t). \quad (2.10)$$

A solução da equação (2.10) é:

$$\tau(t) = Ae^{\frac{-iEt}{\hbar}}, \quad (2.11)$$

onde A é uma constante arbitrária.

A equação (2.9) é uma equação diferencial ordinária, conhecida como equação de Schrödinger independente do tempo e, uma vez que essa equação é resolvida, a $\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\})$ é encontrada. Como a dependência temporal da função de onda é determinada em (2.11), podemos escrever $\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}; t)$ em (2.8) como:

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}; t) = \Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\}) A e^{\frac{-iEt}{\hbar}}, \quad (2.12)$$

onde a constante E representa a energia total do sistema. Assim, o problema a partir de agora, passa a ser a resolução da equação de Schrödinger independente do tempo.

Por conveniência, a partir de agora passaremos a utilizar unidades atômicas para simplificar a notação. Ao usarmos unidades atômicas, teremos que a unidade de comprimento será o bohr (1 bohr = 0,529177 Å), a unidade de energia será o Hartree (1 Hartree é igual a 2 Rydberg, sendo que -1 Rydberg é a energia do estado fundamental do átomo de hidrogênio). O sistema eletrostático gaussiano será usado, onde $4\pi\epsilon_0 = 1$. Além disso, o módulo da carga do elétron ($|e|$), a massa do elétron (m_0) e a constante de Planck (\hbar) são iguais a unidade.

2.1.2 Aproximação de Born e Oppenheimer

Como visto na expressão (2.1), o termo de interação elétron-núcleo, $\hat{V}_{n-e}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_\alpha\})$, acopla os movimentos nucleares e eletrônicos. Sendo assim, a primeira aproximação a ser feita é, justamente, o desacoplamento entre a parte eletrônica e os núcleos atômicos, conhecida como aproximação de Born e Oppenheimer (Born & Oppenheimer, 1927; Born & Huang, 1954).

Nessa aproximação, leva-se em consideração que os núcleos possuem massas (M_α) muito maiores que a massa do elétron (para o caso próton-elétron: $M_\alpha/m_0 = 1836,1$). Portanto, a velocidade dos elétrons é maior que a dos núcleos e, pode-se então supor, que os primeiros reagem instantaneamente aos movimentos dos segundos. Baseando-se nesse fato, a função de onda eletrônica ajusta-se adiabaticamente e podemos assumir que o movimento dos dois subsistemas (elétrons e núcleos) é desacoplado, isto é, os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos e serão sempre rearranjados para seu estado fundamental em cada configuração nuclear.

Assim, escreve-se a função de onda de muitos corpos como um produto da função de onda nuclear $\psi^n(\{\vec{R}_\alpha\})$ pela função de onda eletrônica $\psi^e(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\alpha^p\})$:

$$\Phi(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\alpha\}) = \psi^n(\{\vec{R}_\alpha\})\psi^e(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\alpha^p\}), \quad (2.13)$$

onde $\{\vec{R}_\alpha^p\}$ representa a dependência paramétrica da função de onda eletrônica em relação as coordenadas nucleares. Tal dependência significa que para diferentes arranjos dos núcleos, a função de onda eletrônica será uma função diferente, com diferentes autovalores. Substituindo a expressão (2.13) na equação (2.9), temos:

$$\hat{H}\psi^n(\{\vec{R}_\alpha\})\psi^e(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\alpha^p\}) = E\psi^n(\{\vec{R}_\alpha\})\psi^e(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\alpha^p\}), \quad (2.14)$$

com isso o Hamiltoniano pode ser separado em:

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

Utilizando (2.15) na expressão (2.14) podemos reescrever:

$$\hat{H}_e\psi^e(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\alpha^p\}) = E_e\psi^e(\{\vec{r}_i\},\{\vec{R}_\alpha^p\}) \quad (2.16)$$

$$\hat{H}_n\psi^n(\{\vec{R}_\alpha\}) = E_n\psi^n(\{\vec{R}_\alpha\}). \quad (2.17)$$

Para a parte eletrônica, devido a consideração de que os núcleos são fixos, a energia cinética nuclear pode ser desprezada e o termo de interação repulsiva núcleo-núcleo passa a ser uma constante. O restante dos termos constitui o chamado Hamiltoniano eletrônico dos N elétrons em um campo de M núcleos fixos,

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e}. \quad (2.18)$$

Uma vez resolvido o problema eletrônico, o próximo passo consiste na resolução do problema nuclear. Sendo o movimento dos elétrons mais rápido que o dos núcleos, é razoável considerar o movimento nuclear em um campo médio gerado pelos elétrons. Logo, a energia eletrônica passa a atuar como uma energia potencial para o problema nuclear, com o Hamiltoniano nuclear dado por:

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + \langle \hat{H}_e \rangle. \quad (2.19)$$

Aplicando esse Hamiltoniano na expressão (2.17), pode-se obter a função de onda nuclear, que descreve o problema nuclear, que pode ainda ser separado em partes rotacionais, vibracionais e translacionais.

A solução analítica da equação de Schrödinger para a função de onda eletrônica ainda é impossível (a menos que o número de elétrons seja igual a unidade) devido, principalmente, ao termo de interação elétron-elétron. Há várias metodologias empregadas para a solução da equação (2.16). Essas metodologias podem ser classificadas em: (i) a aproximação baseada na

função de onda multieletrônica, onde temos os Métodos de Hartree e Hartree-Fock (HF) e (ii) a aproximação que tem como variável fundamental a densidade eletrônica, sendo o Método de Thomas e Fermi (TF) o precursor dessa ideia. É a partir dessas duas aproximações que praticamente todas as metodologias de estrutura eletrônica utilizadas hoje foram derivadas. Nas duas próximas seções trataremos do Método de HF e do Método de TF. Este último pode ser considerado o precursor da metodologia mais empregada atualmente no cálculo de estrutura eletrônica, ou seja, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

2.2 Métodos de Funções de Onda

2.2.1 Método de Hartree

Uma das primeiras abordagens para o tratamento do problema eletrônico é conhecida como o Método de Hartree. Segundo esse método, a aproximação mais simples para tornar tratável o problema eletrônico consiste em assumir uma forma específica para a função de onda multieletrônica, a qual seria apropriada caso os elétrons fossem partículas não-interagentes, ou seja,

$$\psi_H(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)\dots\varphi_N(\vec{r}_N). \quad (2.20)$$

As funções de ondas $\varphi_i(\vec{r}_i)$ consistem em estados em que os elétrons estariam se fossem independentes (o que não são), sendo denominados de estados de uma partícula (orbitais monoelétrônicos). Basicamente, a aproximação de Hartree desacopla o movimento dos N elétrons do sistema, transformando assim um problema de N corpos em N problemas de um corpo.

Tendo a função de onda, podemos calcular a energia total do sistema através do cálculo do valor esperado do Hamiltoniano. Para isso, consideramos o Hamiltoniano formado pela soma do termo cinético com um potencial efetivo. Este último, por sua vez, é constituído pela soma do potencial externo, $\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ (potencial proveniente da interação dos núcleos com os elétrons) com um potencial que consiste em uma aproximação para a interação elétron-elétron (campo médio), $\hat{V}_H(\vec{r})$ (potencial de Hartree). Assim, substituindo (2.20) em (2.16), temos:

$$E_H = \langle \psi_H | \hat{H} | \psi_H \rangle = \sum_i \int \varphi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) d\vec{r} +$$

$$+ \sum_{i,j} \iint \frac{|\varphi_i(\vec{r})|^2 |\varphi_j(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}'. \quad (2.21)$$

O procedimento a ser seguido consiste em introduzir multiplicadores de Lagrange para a condição de normalização dos orbitais monoelétrônicos. Usando o método variacional pode-se realizar a minimização do valor esperado do Hamiltoniano para cada função de onda eletrônica, obtendo assim as equações de uma partícula de Hartree:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{eff}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (2.22)$$

onde as constantes ε_i são os multiplicadores de Lagrange, introduzidos para levar em conta a normalização dos estados de uma partícula $\varphi_i(\vec{r})$, e $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$ é dado por:

$$\hat{V}_{eff}(\vec{r}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) = -\sum_k \frac{Z_k}{|\vec{R}_k - \vec{r}|} + \sum_i \int \frac{|\varphi_i(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}', \quad (2.23)$$

onde Z_k é o número atômico e \vec{R}_k é o vetor posição do k -ésimo núcleo. Cada elétron possui um potencial $\hat{V}_{eff}(\vec{r})$ diferente, dependente de todos os outros orbitais, e a solução do problema é obtida de forma auto-consistente.

O método de Hartree foi o primeiro método a introduzir a ideia de cálculo auto-consistente, além de ter sido também um dos primeiros a descrever a função de onda de muitos elétrons através de orbitais monoelétrônicos. Contudo, o Método de Hartree padece de algumas deficiências, que se originam da definição da função de onda multieletrônica de Hartree. O valor esperado do Hamiltoniano no estado definido pela função de Hartree resulta em um potencial que inclui somente a repulsão Coulombiana entre os elétrons, sendo uma aproximação de campo médio para a interação elétron-elétron, onde apenas a carga eletrônica é levada em consideração (que não aparece em $\hat{V}_H(\vec{r})$ na expressão (2.23) porque estamos usando unidades atômicas), consistindo assim em uma grande simplificação. Assim, o fato de considerar a função de onda total como um produto de orbitais espaciais de um único elétron faz com que sejam ignorados os efeitos eletrônicos de troca e correlação, superestimando as interações entre os elétrons dado pelo potencial de Hartree.

Os efeitos de troca são provenientes do fato de que se dois elétrons trocam de posições, a função de onda deve mudar de sinal, o que é uma consequência da estatística de Fermi-Dirac, à qual os elétrons (e os férmions em geral) estão sujeitos. Além disso, cada

elétron é afetado pelo movimento de cada um dos outros elétrons no sistema, o que é denominado de correlação eletrônica.

2.2.2 Método de Hartree-Fock

A função de onda de Hartree não obedece ao princípio de antissimetria da função de onda, dado por:

$$\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N), \quad (2.24)$$

onde $\vec{x} = (\vec{r}, \sigma)$ possui os graus de liberdade espaciais e os de spin (caso seja levado em consideração a polarização de spin).

Elétrons são partículas que tem spin semi-inteiro e obedecem à estatística de Fermi-Dirac. A generalização mais simples que incorpora a natureza fermiônica na função de onda, provém da escolha de uma função de onda que é apropriadamente uma versão antisimetrizada da função de onda de Hartree, isto é, que muda de sinal quando as coordenadas de dois elétrons são trocadas. Esta aproximação é denominada de aproximação de Hartree e Fock (HF) e consiste na substituição da expressão (2.20) por um determinante de Slater de funções de uma partícula:

$$\psi_{HF}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_1(\vec{x}_2) & \dots & \phi_1(\vec{x}_N) \\ \phi_2(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_2(\vec{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\vec{x}_1) & \phi_N(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.25)$$

onde $\phi_i(\vec{x}_j)$ são funções de onda de um elétron dependentes de spin, chamadas de spin-orbitais e são formadas pelo produto de uma função de onda espacial $\phi_{i\sigma}(\vec{r}_j)$ pela componente de spin $\chi(\sigma)$, onde $\sigma = \uparrow$ ou \downarrow . Com os orbitais de spin sendo ortonormais:

$$\langle \chi(\sigma_i) | \chi(\sigma_j) \rangle = \delta_{ij}.$$

Munidos com a função de onda total, dada pelo determinante de Slater, podemos realizar o cálculo da energia total através do cálculo do valor esperado do Hamiltoniano (independente de spin), que resulta em:

$$E_{HF} = \langle \psi_{HF} | \hat{H} | \psi_{HF} \rangle = \sum_i \sum_{\sigma} \int \phi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{ext}(\vec{r}) \right) \phi_{i\sigma}(\vec{r}) d\vec{r} +$$

$$+ \sum_{i,j} \sum_{\sigma_i, \sigma_j} \iint \frac{|\varphi_{i\sigma_i}(\vec{r})|^2 |\varphi_{j\sigma_j}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' - \sum_{i,j} \sum_{\sigma} \iint \frac{\varphi_{i\sigma}^*(\vec{r}) \varphi_{j\sigma}^*(\vec{r}') \varphi_{i\sigma}(\vec{r}) \varphi_{j\sigma}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}', \quad (2.26)$$

onde o primeiro termo do lado direito da expressão (2.26) contém os valores esperados dos operadores de uma partícula. Já o segundo termo, na segunda linha da expressão (2.26), consiste no valor esperado do termo de Hartree (também chamado de termo direto), o qual representa a interação de Coulomb. E o terceiro termo da expressão (2.26) consiste no valor esperado do termo de Fock, proveniente da antissimetização. Este último termo é o que diferencia o Hamiltoniano de Hartree do Hamiltoniano de Hartree-Fock.

Equivalentemente ao método de Hartree, o procedimento agora consiste na minimização do valor esperado do Hamiltoniano com relação aos orbitais, sob a condição de normalização, para fornecer as equações de HF de uma partícula:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + \hat{V}_{eff}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) + \left(-\sum_j \int \frac{\varphi_j^*(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\vec{r}), \quad (2.27)$$

onde $\hat{V}_{eff}(\vec{r}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r})$. A expressão (2.27) possui um termo adicional em relação as equações de uma partícula de Hartree, (2.22), que é o termo de Fock ou termo de troca. As equações de HF também devem ser resolvidas de forma auto-consistente, já que o potencial efetivo é diferente para cada elétron, dependendo de todos os outros orbitais.

A principal limitação do método de HF consiste em não tratar o movimento correlacionado dos elétrons. Sendo assim, cada elétron interage com o campo médio dos outros elétrons, o que resulta em um tratamento incompleto da interação de repulsão elétron-elétron. Isso ocorre devido a função de onda multieletrônica ser representada como um único determinante de Slater. Baseado no método de HF a energia de correlação é definida como a diferença entre a energia exata total do sistema eletrônico e a energia exata total do sistema calculado na aproximação de HF.

Por outro lado a interação de troca é tratada de forma exata. A antissimetria da função de onda produz uma separação espacial entre os elétrons de mesmo spin e assim, reduz a energia de Coulomb do sistema eletrônico; essa redução, que é denominada de energia de troca, é incluída de forma exata em cálculos de energia total na aproximação de HF.

No método de HF não há contribuição para a energia total que seja proveniente da auto-interação eletrônica, ou seja, ocorre um cancelamento exato das componentes de troca e de Coulomb. Observando a expressão (2.26) percebe-se que para $i = j$ o termo de Fock fica igual (e negativo) ao termo de Hartree, cancelando a interação Coulombiana e evitando,

assim, problemas de auto-interação. Desenvolveram-se vários métodos para a adição de outras configurações eletrônicas, além daquela dada pelo determinante de Slater, como as combinações lineares de determinantes de Slater, onde os coeficientes são determinados variacionalmente ou via métodos perturbativos.

Um exemplo é o uso da solução de HF como ponto inicial para cálculos de teoria de perturbação de Mollet-Plesset (Szabo & Ostlund, 1982), ou ainda, de forma alternativa tem-se a interação de configurações (CI), onde efeitos de correlação podem ser considerados de uma forma sistemática através da expansão da função de onda multieletrônica em uma série de determinantes de Slater representando diferentes configurações eletrônicas. Todavia, esses métodos pós-HF, como a CI, possuem um limite de aplicabilidade, devido ao custo computacional.

2.3 Métodos de Densidade Eletrônica

2.3.1 Método de Thomas e Fermi

Thomas (1926) e Fermi (1928), de forma independente, propuseram um método para resolução de problemas de muitos elétrons baseado no modelo de Fermi-Dirac para um gás de elétrons livres. O método de Thomas e Fermi (TF), como ficou conhecido, foi utilizado como base para o posterior desenvolvimento da DFT.

A ideia básica do método de TF foi considerar a energia total do sistema como um funcional da densidade eletrônica. A energia total foi escrita como a soma da energia cinética, da energia potencial de fontes externas (os núcleos, por exemplo) e da energia de interação clássica de Hartree. Como essas duas últimas energias podem ser escritas em termos da densidade eletrônica e, como as energias de troca e correlação não são consideradas nesse modelo, falta apenas escrever a energia cinética em termos da densidade. Para isso utiliza-se uma situação-modelo, o gás de elétrons livres, onde a energia cinética pode ser expressa em termos da densidade.

Assim, usando o gás de elétrons livres, temos que para temperaturas usuais ($k_B T \ll V_{ext}$) a estatística de Fermi-Dirac impõe a ocupação dos estados eletrônicos na ordem do aumento da energia destes estados. Considerando assim o problema correspondente ao movimento de um conjunto de partículas independentes (elétrons) com uma energia potencial

do tipo poço quadrado infinito, podemos escrever a energia do gás de Fermi, E^F , e conseqüentemente temos que a energia total, E_T , no modelo de TF é dada por:

$$E_T = E^F + V_{eff}(\vec{r}), \quad (2.28)$$

onde:

$$E^F = \frac{1}{2}(3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{2/3}, \quad (2.29)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade de carga. O potencial efetivo é dado pela soma do potencial externo e do potencial de Hartree:

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}'. \quad (2.30)$$

Agora, o potencial de Hartree aparece escrito em termos da densidade, $\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\vec{r})|^2$ e $V_{ext}(\vec{r})$ (no caso mais comum) consiste no potencial de interação núcleo-elétron. Das expressões (2.28), (2.29) e (2.30) podemos obter a expressão:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} [2(E_T - V_{eff}(\vec{r}))]^{3/2}. \quad (2.31)$$

Tendo em vista que os potenciais de interação eletrostáticos relativos as interações elétron-elétron e núcleo-elétron estão representados por $V_H(\vec{r})$ e $V_{ext}(\vec{r})$, respectivamente, em $V_{eff}(\vec{r})$, podemos fazer uso da equação de Poisson:

$$\nabla^2 V_{eff}(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}), \quad (2.32)$$

e através de um processo auto-consistente entre (2.31) e (2.32) podemos chegar à solução do problema, fornecendo assim a densidade de carga para o sistema.

Uma vez tendo obtida a densidade para o sistema, pode-se empregar o modelo de gás de elétrons livres em sistemas não-homogêneos para a dedução de funcionais para a energia cinética e para a dedução da energia total em função dessa densidade. Assim, do modelo de gás de elétrons livres, a densidade de energia cinética pode ser escrita como:

$$t_s = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} = c_F \rho^{5/3}, \quad (2.33)$$

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

A densidade de energia cinética, representada pela expressão (2.33), pode ser aplicada de forma local, fazendo com que possamos escrever uma aproximação da energia cinética para um sistema não-homogêneo como,

$$T \approx T_S^{LDA}[\rho] = c_F \int \rho^{5/3} d\vec{r}, \quad (2.34)$$

que é denominada de aproximação de TF ou aproximação local da densidade (LDA – *Local Density Approximation*) para a energia cinética.

Para escrevermos a expressão da energia total como funcional da densidade, também precisamos realizar uma aproximação para o termo referente a energia de interação Coulombiana entre os elétrons através do termo direto de Hartree, que em termos da densidade fica:

$$U \approx U_H[\rho] = \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (2.35)$$

A contribuição de energia proveniente do potencial dos núcleos pode ser expressa por:

$$V[\rho] = \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.36)$$

Logo, a energia total como funcional da densidade fica sendo:

$$E_{TF}[\rho] = T_S^{LDA}[\rho] + U_H[\rho] + V[\rho]. \quad (2.37)$$

Obtida a expressão para a energia total no método de TF, a idéia básica consiste em aplicar o princípio variacional e buscar o valor de $\rho_0(\vec{r})$, que consiste no valor da densidade para o qual se tem a energia do estado fundamental no modelo de TF.

A maior fonte de erro do método de TF provém do tratamento impreciso dado para a energia cinética, que é escrita como uma soma sobre as energias de um sistema homogêneo. Devemos notar que a energia cinética representa uma porção considerável da energia total do sistema. Além disso, a descrição das interações elétron-elétron é feita de maneira muito simplificada, sem levar em consideração efeitos de troca e correlação.

2.3.2 Teoria do Funcional da Densidade

O estabelecimento da DFT ocorreu com os trabalhos de Hohenberg & Kohn (1964) e Kohn & Sham (1965). Na 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, a densidade é uma função real apenas da posição (3 variáveis espaciais).

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. Essa teoria baseia-se em dois teoremas apresentados e demonstrados por

Hohenberg e Kohn, sendo posteriormente, tornada prática através do método auto-consistente proposto por Kohn e Sham.

1º Teorema (Hohenberg & Kohn, 1964): Existe uma correspondência unívoca entre a densidade $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons e o potencial externo V_{ext} . Dessa forma, a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental.

A demonstração desse teorema consiste em supor que dois potenciais externos diferentes, $V_{ext}(\vec{r})$ e $V'_{ext}(\vec{r})$, 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:

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = E_0 \quad \text{e} \quad \langle \varphi' | H' | \varphi' \rangle = E'_0. \quad (2.38)$$

Logo,

$$\langle \langle \varphi | H | \varphi \rangle \rangle = E_0 < \langle \langle \varphi' | H' | \varphi' \rangle \rangle = \langle \varphi' | H' | \varphi' \rangle + \langle \varphi' | H - H' | \varphi' \rangle, \quad (2.39)$$

no qual:

$$\langle \varphi' | H' | \varphi' \rangle + \langle \varphi' | H - H' | \varphi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.40)$$

Por outro lado, temos:

$$\langle \langle \varphi' | H' | \varphi' \rangle \rangle = E'_0 < \langle \langle \varphi | H | \varphi \rangle \rangle = \langle \varphi | H | \varphi \rangle + \langle \varphi | H' - H | \varphi \rangle, \quad (2.41)$$

onde:

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle + \langle \varphi | H' - H | \varphi \rangle = E_0 - \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.42)$$

Das equações (2.39) e (2.40),

$$E_0 < E'_0 + \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r} \quad (2.43)$$

e das equações (2.41) e (2.42), temos:

$$E'_0 < E_0 - \int \rho(\vec{r}) [V_{ext}(\vec{r}) - V'_{ext}(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (2.44)$$

Somando as equações (2.43) e (2.44), obtemos

$$(E_0 + E'_0) < (E_0 + E'_0), \quad (2.45)$$

o que é um absurdo! Portanto, dois potenciais externos diferentes não podem corresponder à mesma densidade.

2º Teorema (Hohenberg & Kohn, 1964): A energia do estado fundamental obedece ao princípio variacional e é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ correta.

O funcional da energia total do estado fundamental pode ser escrito como,

$$E[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + V_{ext}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) v_{ext}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.46)$$

onde o termo $T[\rho]$ corresponde a energia cinética, o termo $U[\rho]$ representa o potencial de interação elétron-elétron e $V_{ext}[\rho]$ consiste na contribuição do potencial externo. Do lado direito da igualdade temos o funcional da densidade de HK, $F_{HK}[\rho]$, que é universal (pois contém a mesma forma funcional para todos os sistemas eletrônicos). O termo dado pela integral representa a contribuição do potencial externo.

O funcional da energia total atinge seu valor mínimo (igual a energia do estado fundamental) para a verdadeira densidade do estado fundamental correspondente,

$$E[\rho_0] \leq E[\rho']. \quad (2.47)$$

Restrito a condição de conservação do número de elétrons,

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (2.48)$$

Ou seja, na formulação de HK, a densidade exata para o estado fundamental pode ser determinada minimizando-se o funcional, $E[\rho]$:

$$E_0 = \min_{\rho \in \{\rho\}} E[\rho], \quad (2.49)$$

onde a energia calculada para qualquer densidade ρ' , que não a densidade do estado fundamental, sempre será maior ou igual a energia do estado fundamental, ou seja, existe um número infinito de possíveis densidades, mas apenas uma, a do estado fundamental, ρ_0 , é a que minimiza $E[\rho]$. Assim, quando $E[\rho]$ for avaliado para a densidade ρ_0 ter-se-á a energia do estado fundamental.

Em princípio, a partir do estabelecimento dos teoremas de HK deveria ser possível realizar o cálculo de todos os observáveis do sistema, já que estes são funcionais da densidade do estado fundamental, mas ainda não sabemos como determinar, na prática, a densidade do estado eletrônico fundamental. Os teoremas de HK não mostram como realizar o mapeamento de: $\psi_0 \rightarrow \rho_0$ (e o inverso) e nem a forma funcional de $F_{HK}[\rho]$. Assim, a minimização de $E[\rho]$ é um procedimento numérico importante que exige aproximações confiáveis para $T[\rho]$ e $U[\rho]$. No caso da energia cinética, por exemplo, não há uma expressão exata que a relacione com a densidade. Porém, a energia cinética pode ser calculada a partir da função de onda do sistema, caso a mesma seja conhecida. Dessa forma, um mesmo método que una as perspectivas da função de onda com as da densidade poderia ajudar na resolução desse problema, sendo esse o caso do método baseado nas equações de Kohn e Sham (KS).

Em 1965 Kohn e Sham propuseram uma maneira de resolver o problema de elétrons interagentes, substituindo sua energia cinética pela energia cinética de um sistema equivalente de partículas não-interagentes. Este sistema foi denominado de sistema de KS e, que consiste em um gás de elétrons. Dessa maneira, o método de KS baseia-se no fato de que há um sistema de elétrons não-interagentes que é possuidor de uma densidade eletrônica do estado fundamental igual a densidade do sistema interagente.

No método de KS a energia cinética $T[\rho]$ é dividida em duas partes, a energia cinética de um gás de partículas não-interagentes $T_s[\rho]$ e a energia de correlação dinâmica $V_c[\rho]$, que fará parte da energia de correlação $E_c[\rho]$. O potencial de interação elétron-elétron, $U[\rho]$, é reescrito como a soma entre a interação Coulombiana entre elétrons, $U_H[\rho]$, também chamado de potencial eletrostático de Hartree e, a interação de troca e os efeitos de correlação, $V_x[\rho]$, contidos em $U[\rho]$. Por conseguinte, KS reescreveram o funcional universal $F_{HK}[\rho]$ como:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + U[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.50)$$

onde $E_{xc}[\rho]$ é denominado de energia de troca e correlação. $E_{xc}[\rho]$ inclui todas as contribuições energéticas não incluídas de forma explícita: (i) a energia de troca, (ii) a energia de correlação, (iii) uma porção da energia cinética (diferença das energias cinéticas entre um sistema de elétron não-interagente e um interagente) e, (iv) a correção para a auto-interação, introduzida pelo potencial de Coulomb clássico.

Considerando a energia total do sistema, dado um potencial externo $V_{ext}[\rho]$, reescrevemos a equação (2.46) como:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.51)$$

onde podemos explicitar o termo de Hartree:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho] + \int \rho(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.52)$$

A equação (2.52) pode ser reescrita como (Kohn & Sham, 1965),

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

Um fato relevante é que $T_s[\rho]$ não é exatamente um funcional de ρ , mas é facilmente expresso em termos de orbitais de uma partícula, $\psi_i(\vec{r})$, de um sistema não-interagente com densidade ρ , sempre satisfazendo a correspondente densidade total:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad \text{com } \rho(\vec{r}) \geq 0 \quad \forall \vec{r}. \quad (2.54)$$

Assim, $T_S[\rho]$ pode ser escrito da seguinte forma:

$$T_S[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_i^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.55)$$

que representa a energia cinética total para um sistema de partículas não-interagentes. Os orbitais $\psi_i(\vec{r})$ são funcionais de ρ , o que faz com que T_S seja um funcional implícito da densidade: $T_S[\rho] = T_S[\{\psi_i[\rho]\}]$, com dependência sobre o conjunto completo de orbitais ocupados e, por sua vez, cada um dos orbitais apresentando uma dependência sobre a densidade.

Os orbitais de uma partícula introduzidos recebem o nome de orbitais de KS e, devem obedecer ao vínculo de ortonormalidade:

$$\int (\psi_i(\vec{r}))^* \psi_j(\vec{r}) d\vec{r} = \delta_{ij}, \quad (2.56)$$

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

O termo T_S é um funcional orbital, (2.55) e, sabendo que E_{xc} é um funcional da densidade, como consequência ao 1º teorema de HK, podemos obter os orbitais de KS minimizando o funcional de energia total do sistema, (2.53), em relação à densidade eletrônica com o vínculo de que os orbitais de KS devem obedecer a equação (2.56).

Para o problema de minimização com vínculo é conveniente utilizar o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. Neste método o vínculo é representado de tal forma que seja zero quando satisfeito. O vínculo da conservação do número de partículas é introduzido multiplicando-se a equação de vínculo por uma constante indeterminada, μ , que é o multiplicador indeterminado de Lagrange, e adicionado o produto resultante ao funcional a ser minimizado. Então, o mínimo dessa expressão requer que seu diferencial seja igual a zero, ou seja,

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \left\{ E[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right] \right\} = 0. \quad (2.57)$$

Assim, de forma equivalente podemos escrever:

$$\int \delta \rho(\vec{r}) \left\{ \xi(\vec{r}) + \frac{\delta T_S[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} + V_{xc}(\rho(\vec{r})) - \mu \right\} d\vec{r} = 0, \quad (2.58)$$

com:

$$\xi(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.59)$$

e

$$V_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}, \quad (2.60)$$

onde a expressão (2.60) é o potencial de troca e correlação do gás de elétrons uniforme de densidade ρ . O multiplicador de Lagrange, μ , passa a ser associado ao vínculo:

$$\int \delta \rho(\vec{r}) d\vec{r} = 0. \quad (2.61)$$

A equação (2.58) mostra-nos que a densidade eletrônica, que minimiza o funcional da energia de HK, pode ser encontrada a partir dos zeros do operador que aparece no integrando dessa equação. Esse termo corresponde a um sistema de partículas que são não interagentes, que se movem com uma energia potencial de interação dada por um campo externo efetivo, igual a:

$$V_{eff}^{KS} = \xi(\vec{r}) + V_{xc}(\rho(\vec{r})) = V_{ext}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}, \quad (2.62)$$

onde, por definição, temos que:

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} = \frac{d(\rho \varepsilon_{xc}(\rho))}{d\rho}. \quad (2.63)$$

Escrever o potencial V_{eff}^{KS} implica que a densidade exata do estado fundamental de um sistema com N elétrons pode ser obtida por (2.54) desde que ψ_i corresponda ao conjunto das N soluções de energia mais baixa da equação de uma partícula:

$$\left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}^{KS} \right) \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}). \quad (2.64)$$

As equações (2.54), (2.62) e (2.64) constituem as equações de KS. As funções ψ_i são os orbitais de KS e as energias ε_i são os autovalores de KS. O procedimento para a resolução das equações de KS é auto-consistente e envolve os seguintes passos: (i) proposta de uma densidade inicial; (ii) construção do potencial efetivo; (iii) determinação dos orbitais de KS, com a resolução da equação (2.64); (iv) cálculo de uma nova densidade eletrônica; (v) comparação entre a nova densidade e a densidade no passo anterior, através de um critério de convergência pré-estabelecido; (vi) satisfeito o critério, tem-se a densidade procurada, caso contrário, o ciclo recomeça com a utilização de uma mistura (combinação) entre as duas densidades (nova e anterior) para formar a densidade a ser usada no próximo passo.

Uma vez obtida a densidade eletrônica auto-consistentemente, escreve-se a energia eletrônica total do estado fundamental, a partir da equação (2.53):

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho], \quad (2.65)$$

e obtêm-se $V_{ext}(\vec{r})$ da expressão (2.62):

$$V_{ext}(\vec{r}) = V_{eff}^{KS}(\vec{r}) - \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' - \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (2.66)$$

Logo,

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{eff}^{KS}(\vec{r}) d\vec{r} - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \rho(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho]. \quad (2.67)$$

Multiplicando cada termo da expressão (2.64) por $\psi_i^*(\vec{r})$ e integrando em \vec{r} , obtemos:

$$\varepsilon_i = \int \psi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int |\psi_i(\vec{r})|^2 V_{eff}^{KS}(\vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.68)$$

somando sobre i a expressão (2.68), podemos reescrevê-la como,

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) V_{eff}^{KS}(\vec{r}) d\vec{r} = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{eff}^{KS}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.69)$$

Dessa forma, usando (2.69), a expressão para a energia eletrônica total (2.67) pode ser reescrita como:

$$E[\rho] = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' - \int \rho(\vec{r}) V_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} + E_{xc}[\rho], \quad (2.70)$$

onde a soma no primeiro termo do lado direito da equação (2.70) ocorre sobre todos os estados ocupados.

2.3.3 Funcionais de troca e correlação locais e semilocais

Em princípio, a DFT produz a energia exata do estado fundamental para qualquer sistema, desde que a forma exata do funcional de energia de troca e correlação seja conhecida.

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é escrito como uma integral:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}([\rho(\vec{r})], \vec{r}) d\vec{r}, \quad (2.71)$$

onde $\varepsilon_{xc}([\rho(\vec{r})], \vec{r})$ é a energia exata de troca e correlação por partícula. A expressão (2.71) pode ser dividida em troca mais correlação:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = E_x[\rho(\vec{r})] + E_c[\rho(\vec{r})]. \quad (2.72)$$

O termo de troca surge devido ao fato da função de onda multieletrônica ter que ser antissimétrica frente à troca de coordenadas entre dois elétrons. O termo de correlação resulta do 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.

Ao longo dos anos foram desenvolvidos muitos funcionais para o termo de troca e correlação. Nesse trabalho, utilizaremos um funcional local, dado pela aproximação da densidade local (LDA – *Local Density Aproximation*) (Perdew & Wang, 1992) e alguns dos vários tipos de funcionais semilocais construídos dentro da aproximação do gradiente generalizado (GGA – *Generalized Gradient Aproximation*) (Perdew *et al.*, 1996(a)), mais especificamente os funcionais: PBE (Perdew *et al.*, 1996(a)), PBEsol (Perdew *et al.*, 2008) e AM05 (Armiento & Mattsson, 2005).

Aproximação da Densidade Local: Na LDA escreve-se ε_{xc} como a energia por partícula de um gás de elétrons homogêneo de densidade ρ . Considera-se que cada região (infinitesimal) do espaço do sistema não-homogêneo (por exemplo, átomo, molécula ou sólido) seja tratada localmente como um gás de elétrons homogêneo. Assim, a energia de troca e correlação desse sistema pode ser substituída localmente pela energia de troca e correlação do gás de elétrons homogêneo com a mesma densidade, ou seja,

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) d\vec{r}, \quad (2.73)$$

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, que pode ser escrita como uma soma da energia de troca e da energia de correlação para esse gás:

$$\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho) = \varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho) + \varepsilon_c^{\text{hom}}(\rho). \quad (2.74)$$

Dessa forma, a densidade de energia de troca e correlação é determinada a partir do valor da densidade eletrônica em cada ponto \vec{r} , ou seja, o gás de elétrons não-homogêneo em uma pequena região em torno da posição \vec{r} , é tratado como se fosse parte de um gás homogêneo de elétrons de densidade constante $\rho = \rho(\vec{r})$, assim como mostrado na Figura 2.1.

O correspondente potencial de troca e correlação da LDA é dado por:

$$V_{xc}^{LDA}(\vec{r}) = \frac{\partial[\rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r}))]}{\partial\rho(\vec{r})} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) + \rho(\vec{r}) \frac{\partial\varepsilon_{xc}^{\text{hom}}(\rho(\vec{r}))}{\partial\rho(\vec{r})}. \quad (2.75)$$

Para um gás de elétrons livres pode-se utilizar o termo de troca proveniente do método de HF, que resulta em (Ashcroft & Mermin, 1976):

$$\varepsilon_x^{\text{hom}}(\rho(\vec{r})) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi} \right)^{1/3}, \quad (2.76)$$

para o qual podemos escrever $\rho(\vec{r})$ em termos do raio de Wigner-Seitz, r_s (que corresponde ao raio de uma esfera contendo aproximadamente um elétron): $\rho(\vec{r}) = 3/(4\pi r_s^3)$.

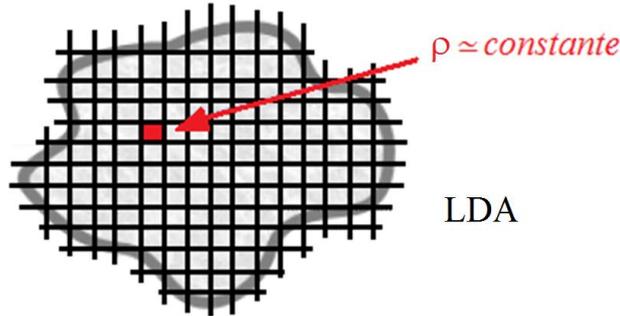


Figura 2.1 – Ilustração esquemática da LDA para um sistema de densidade não-homogênea.

A forma exata da energia de correlação é desconhecida. Entretanto, existem valores fornecidos por simulações quânticas muito precisas usando o método de Monte Carlo para um gás de elétrons homogêneo feitas por Ceperley & Alder (1980). Vários autores apresentam também expressões analíticas baseadas em sofisticados esquemas de interpolação. Uma das expressões mais usadas (e que também utilizamos) é a apresentada por Vosko, Wilk e Nusair (1980):

$$\varepsilon_c^{\text{hom}} = \frac{A}{2} \left(\ln \frac{x^2}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \text{arctg} \frac{Q}{2x+b} \right) - \frac{A}{2} \frac{bx_0}{X(x_0)} \left(\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \text{arctg} \frac{Q}{2x+b} \right). \quad (2.77)$$

onde $x = \left(\frac{1}{4/3\pi} \right)^{1/6}$, $X(x) = x^2 + bx + c$, $Q = \sqrt{4c - b^2}$, $A = 0,0621814$, $x_0 = -0,409286$, $b = 13,0720$ e $c = 42,7198$.

Aproximações de Gradiente Generalizado: As primeiras aproximações além da LDA que tentam incluir uma certa não-localidade no funcional de troca e correlação são as aproximações de gradiente generalizado (GGA). Estas levam em consideração, além da densidade eletrônica no ponto \vec{r} , o gradiente da densidade eletrônica no ponto \vec{r} onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada. Funcionais de troca e correlação GGA podem ser escritos, de forma genérica, por:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] = \int f(\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla}\rho(\vec{r})|) d\vec{r}. \quad (2.78)$$

Com os correspondentes potenciais de troca e correlação GGA, sendo escritos como:

$$V_{xc}^{GGA}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} = \frac{\partial f}{\partial \rho(\vec{r})} - \vec{\nabla} \left(\frac{\partial f}{\partial \vec{\nabla} \rho(\vec{r})} \right). \quad (2.79)$$

A função $f(\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla} \rho(\vec{r})|)$ não é unicamente definida e diferentes funções têm sido propostas, existindo ainda um debate de qual delas é a mais adequada.

Podemos escrever qualquer funcional em termos do fator de intensificação (*enhancement factor*), F_{xc} , o qual consiste em funções analíticas que descrevem efeitos de não-homogeneidade e servem para destacar o incremento dos gradientes. Logo, podemos reescrever E_{xc} :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = -A_x \int \rho^{4/3}(\vec{r}) F_{xc}(s) d\vec{r}, \quad (2.80)$$

onde: $A_x = -\frac{3}{4\pi} (3\pi^2)^{1/3}$ e F_{xc} tem dependência em s , que é o gradiente da densidade reduzido:

$$s = \frac{|\vec{\nabla} \rho|}{2(3\pi^2)^{1/3} \rho^{4/3}} = \frac{|\vec{\nabla} \rho|}{2k_F \rho}, \quad (2.81)$$

que corresponde a um parâmetro de inhomogeneidade, medindo quanto a densidade varia na escala do comprimento de Fermi local, $2\pi/k_F$, sendo k_F o vetor de onda de Fermi, $k_F(\vec{r}) = (3\pi^2 \rho(\vec{r}))^{1/3}$.

Uma das possíveis formulações para $f(\rho(\vec{r}), |\vec{\nabla} \rho(\vec{r})|)$ levou ao desenvolvimento do funcional PBE, que recebeu esse nome devido aos seus autores: Perdew, Burke e Ernzerhof. O funcional PBE consiste 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 de modo a 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 por:

$$E_x^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) F_x^{PBE}(s) d\vec{r}, \quad (2.82)$$

onde o fator de *enhancement* para o funcional PBE é:

$$F_x^{PBE}(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu s^2}{k}}, \quad (2.83)$$

com $\mu = \frac{\beta \pi^2}{3}$, $\beta = 0,066725$ e $k = 0,804$.

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

$$E_c^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) (\varepsilon_c(\rho(\vec{r})) + H_c^{PBE}(r_s, t)) d\vec{r}, \quad (2.84)$$

onde:

$$H_c^{PBE}(r_s, t) = \gamma \ln \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right), \quad (2.85)$$

com:

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, \quad A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma} \frac{1}{(\gamma e^{-\varepsilon_c/\gamma} - 1)}, \quad t(\vec{r}) = \frac{|\vec{\nabla} \rho(\vec{r})|}{2k_s \rho(\vec{r})} \text{ e } k_s = \sqrt{4k_F/\pi}, \quad (2.86)$$

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

O funcional PBEsol tem a mesma forma analítica do funcional PBE, com a diferença de que dois parâmetros são alterados de maneira a satisfazer as condições de melhor reprodutibilidade para sólidos. O valor do parâmetro μ presente na equação (2.83) é modificado para o valor $\mu = 10/81$, para satisfazer a expansão de segunda ordem em gradientes da energia de troca, que é relevante para regimes em que a densidade varia lentamente, tal como no caso dos elétrons de valência em sólidos com grande fator de empacotamento. Para a parte de correlação, o valor de β , presente na segunda equação em (2.86), é alterado de maneira a reproduzir os valores precisos para as energias de troca e correlação da superfície de um modelo *jellium*, obtidos dos cálculos meta-GGA de Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria (TPSS) (2003).

Já o funcional de Armiento e Mattsson, AM05, difere do funcional PBE em dois aspectos: na forma de construção e na utilização de outro paradigma. Além de usar o gás de elétrons uniforme, usa também o gás de Airy (Vitos *et al.*, 2000). O gás de Airy é um modelo de elétrons em um potencial linear, $v(r) = Lz$, onde L é um comprimento de escala. O funcional AM05 parte de uma aproximação local do gás de Airy (LAA) e realiza uma interpolação entre os regimes de *bulk* (baixos gradientes reduzidos) e de superfícies, que devido às bordas, representa altos valores para s . Esses dois subsistemas são misturados usando um índice X para levar em conta a natureza local do sistema para o qual o funcional AM05 está sendo aplicado. Para regiões cristalinas a aproximação LDA é usada, enquanto para regiões tipo superfície o funcional LAA é usado. As energias de troca e correlação por unidade de volume são dadas, respectivamente, por:

$$\varepsilon_x^{LAA}(\rho, s) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho) \{ X(s) + [1 - X(s)] F_x^{LAA}(s) \} \quad (2.87)$$

$$\varepsilon_c^{LAA}(\rho, s) = \varepsilon_c^{LDA}(\rho) \{X(s) + [1 - X(s)]\gamma\} \quad (2.88)$$

onde: $\gamma = 0,8098$ e $X(s) = 1 - \alpha s^2 / (1 + \alpha s^2)$, com $\alpha = 2,804$. Sendo α e γ ajustados de acordo com a energia de troca e correlação do modelo de superfície do *jellium*.

2.3.4 Funcionais Híbridos

Tanto em DFT como em métodos de muitos corpos em geral, é dada uma grande relevância ao uso de orbitais, sejam eles orbitais de KS no caso da DFT, ou orbitais de HF. Logo, construir funcionais dependentes de orbitais mostra-se uma maneira de melhorar a aproximação para o termo de troca e correlação, indo além das formulações locais e semilocais e tentando superar suas limitações (Cohen *et al.*, 2008). Vários funcionais orbitais têm sido desenvolvidos como, por exemplo, funcionais com correção de auto-interação, funcionais meta- e hiper-GGAs e funcionais híbridos. Dentre esses tipos, daremos ênfase aos funcionais híbridos, por terem sido adotados nesse trabalho.

Funcionais híbridos são obtidos através da combinação do termo de troca exato (método de Hartree-Fock) com os potenciais locais e semilocais da DFT. A origem desses funcionais reside na chamada teoria da conexão adiabática (Harris & Jones, 1974; Kümmel & Kronik, 2008), onde um parâmetro α conecta o caso limite do Hamiltoniano de KS não-interagente ao Hamiltoniano interagente (via interação de Coulomb).

De forma sucinta, podemos generalizar o modelo adiabático considerando um Hamiltoniano de muitos elétrons da seguinte forma:

$$\hat{H}_\alpha = \hat{T} + \alpha \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext,\alpha}, \quad (2.89)$$

onde \hat{T} e \hat{V}_{e-e} são os operadores de energia cinética e energia Coulombiana de muitos elétrons, respectivamente, e $\hat{V}_{ext,\alpha}$ é o operador de potencial externo, que é sempre ajustado para garantir que a densidade eletrônica seja a do sistema real, o qual é dado por:

$$\hat{V}_{ext,\alpha} = \sum_i v_{ext,\alpha}(\vec{r}_i), \quad \text{sendo: } 0 \leq \alpha \leq 1. \quad (2.90)$$

Para $\alpha = 1$, teremos \hat{H}_1 igual ao Hamiltoniano multieletrônico, já que $v_{ext,1}(\vec{r}_i) = v_{n-e}(\vec{r}_i)$ (potencial de atração elétron-núcleo). Para um α qualquer, deve-se escolher $v_{ext,\alpha}(\vec{r}_i)$ tal que ele produza uma densidade de estado fundamental igual a do sistema físico (real). O Hamiltoniano de KS é um caso especial da equação (2.89) com $\alpha = 0$, ou seja, $v_{ext,0}(\vec{r}_i) = v_{KS}(\vec{r}_i)$ (equação (2.62)).

No caso limite $\alpha = 0$, ou seja, KS não-interagente, a correlação é nula por definição e a função de onda se reduz ao determinante de Slater formado pelos orbitais de KS. A parte de troca não depende de α , pois é uma consequência do requerimento de antissimetria da função de onda, que é independente da constante de acoplamento. Nesse sentido, $E_x[\rho]$ é dada pela energia de troca exata de KS, (nenhuma aproximação foi atribuída ao termo de troca até agora). Como a função de onda é um determinante de Slater, a energia de troca exata será dada pelo termo de Fock (equação (2.26)), porém, com um conjunto diferente de orbitais, ou seja, os orbitais de KS. Para o caso limite do sistema físico, $\alpha = 1$, a função de onda é a multieltrônica e o termo de troca e correlação contém todas as interações de repulsão eletrônicas, além das eletrostáticas.

Becke (1993) usou a ideia do modelo adiabático para a criação de uma ferramenta prática para a construção de funcionais. Ele introduziu a ideia de combinar uma fração de troca exata com funcionais semilocais, sendo que no primeiro funcional híbrido criado usava-se a porcentagem de troca exata de 50%.

Nesse sentido, como a transição de α entre os dois extremos ocorre de forma monotônica, foi possível realizar a generalização de uma expressão para o funcional de troca e correlação híbrido, que ao longo do tempo foi aperfeiçoado e, levando em consideração um coeficiente a ($0 \leq a \leq 1$) e realizando a separação entre os termos de troca e correlação, pôde ser escrito como:

$$E_{xc}^{hib}[\rho] = aE_x^{exata}[\rho] + (1-a)E_x^{approx}[\rho] + E_c^{approx}[\rho], \quad (2.91)$$

que adiciona uma porção do termo de troca exato, E_x , ao termo de troca aproximado, proveniente da DFT. O termo de troca exato E_x foi obtido anteriormente da expressão (2.26) e consiste no termo de Fock:

$$E_x^{exata}[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\sigma} \iint \frac{\varphi_{i\sigma}^*(\vec{r})\varphi_{j\sigma}^*(\vec{r}')\varphi_{i\sigma}(\vec{r}')\varphi_{j\sigma}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}'. \quad (2.92)$$

Uma das formas de obtenção do parâmetro de mistura a , para um dado funcional, pode ocorrer através da minimização de erros sobre um dado conjunto de propriedades moleculares. Um exemplo é o trabalho de Becke (1996) em que são encontrados valores entre 0,16 e 0,28 para o parâmetro de mistura, dependendo do tipo de funcional aproximado empregado. Já Perdew *et al.* (1996)(b) racionalizaram a obtenção do parâmetro de mistura, encontrando o valor de $a = 0,25$. Assumindo a forma da expressão (2.91),

$$E_{xc}^{PBE0} = 0,25E_x^{HF} + 0,75E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (2.93)$$

onde o coeficiente de mistura é $a = 0,25$ e é determinado através da teoria de perturbação (Perdew *et al.*, 1996(b)). O funcional PBE0 tem sido empregado em vários estudos (Paier *et al.*, 2005; Marsman & Kresse, 2006).

Em nosso trabalho, estaremos interessados no funcional híbrido conhecido como HSE, que recebe esse nome devido a seus desenvolvedores: Heyd, Scuseria e Ernzerhof (2003). Nesse funcional considera-se o potencial de Coulomb blindado (*screened*), para a interação de troca, de maneira a eliminar a parte de longo alcance desta interação, proveniente de HF. Todas as outras interações existentes no Hamiltoniano, tais como o termo de repulsão elétron-elétron, não usam potencial blindado. Isso faz com que possamos dividir o operador Coulombiano em duas componentes: a de longo alcance (LR) e a de curto alcance (SR):

$$\frac{1}{r} = \left(\frac{\text{erfc}(\omega r)}{r} \right)_{SR} + \left(\frac{\text{erf}(\omega r)}{r} \right)_{LR} \quad (2.94)$$

onde $\text{erfc}(\omega r)$ é a função de erro complementar, sendo $\text{erfc}(\omega r) = 1 - \text{erf}(\omega r)$ e ω é um parâmetro ajustável. Para $\omega = 0$, o termo de longo alcance torna-se nulo e, o termo de curto alcance torna-se equivalente ao operador de Coulomb. O limite oposto, $\omega \rightarrow \infty$, também é válido.

Analisando as diferenças entre HSE e PBE0 (Perdew *et al.*, 1996(b); Ernzerhof *et al.*, 1997; Ernzerhof & Scuseria, 1999; Adamo & Barone, 1999), verificamos que PBE0 baseia-se no funcional de troca e correlação de Perdew *et al.* (1996)(b), já no caso do funcional híbrido HSE, temos que o termo de energia de troca pode ser dividido em termos de longo e curto alcance:

$$E_{xc}^{HSE} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + aE_x^{HF,LR}(\omega) + (1-a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + (1-a)E_x^{PBE,LR}(\omega) + E_c^{PBE}. \quad (2.95)$$

Testes numéricos para valores realísticos de ω , mostram que os termos de troca de longo alcance de HF e PBE possuem magnitudes pequenas e tendem a se cancelar mutuamente. Assim, trabalha-se com a suposição de que esses termos são desprezíveis e, podem ser compensados por outros termos no funcional. Dessa forma, temos:

$$E_{xc}^{HSE} = aE_x^{HF,SR}(\omega) + (1-a)E_x^{PBE,SR}(\omega) + E_c^{PBE}, \quad (2.96)$$

onde ω é um parâmetro ajustável que governa o alcance das interações de curto alcance. Dessa forma, temos que o funcional HSE é equivalente ao PBE0 para $\omega = 0$ e assintoticamente alcança PBE quando $\omega \rightarrow \infty$.

Assim, no funcional híbrido HSE, temos a mistura do termo de troca exato considerando-se apenas as interações de curto alcance dentro da DFT, ou seja, o longo

alcance do potencial Coulombiano é cortado pela função de erro complementar (Heyd *et al.*, 2003). Em geral usa-se um parâmetro de *screening* igual a 0,109 Å, valor este obtido de cálculos para um grande número de sistemas (Heyd *et al.*, 2006).

2.3.5 Método DFT+U

O método DFT+U envolve cálculos do tipo LDA ou GGAs acoplados com uma interação adicional com dependência orbital. Assim, esse método constitui-se em outra linha de aproximações que tenta corrigir o problema de auto-interação e é importante em sistemas com elétrons localizados ou elétrons fortemente interagentes. Essa abordagem é baseada em uma metodologia DFT modificada, que utiliza conhecimentos provenientes de estudos de Hamiltonianos-modelo para correlações fortes, como o modelo de Hubbard (1963) e, tenta incorporá-los à DFT (Anisimov *et al.*, 1991).

A localização de elétrons da camada d pode causar correlações eletrônicas fortes nos sítios atômicos, esse fato tem um papel importante no comportamento físico de metais de transição e cria alguns problemas para aproximações convencionais do tipo LDA e GGAs, que não são construídas para tratar elétrons fortemente correlacionados.

Basicamente, os elétrons são classificados em dois tipos: (i) os elétrons localizados d (f), para os quais a interação Coulombiana d-d (f-f) deve ser levada em consideração, através de um termo: $\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$ adicionado à aproximação LDA (ou GGAs), onde n_i são as ocupações dos orbitais d, assim como em uma aproximação de campo médio e; (ii) os elétrons delocalizados (itinerantes) s e p, que podem ser descritos pelo uso de um potencial, que independe dos orbitais, como o potencial LDA.

Dessa forma, a principal ideia do método é usar conhecimentos do formalismo de muitos corpos para tentar corrigir alguns dos defeitos da DFT e ir além da aproximação de campo médio. O ponto inicial do método é a descrição do sistema pelo método LDA, por exemplo, supondo que o termo de energia $E_{LDA}[\rho(\vec{r})]$ possui algum tipo de correlação. Então, essa contribuição “errada” ($E_{dc}[\{N\}]$) (modelada por alguma teoria de campo médio) é subtraída do funcional de energia. Em seguida, um termo de correção, em que as correlações são supostamente tratadas de forma apropriada, é adicionado, $E_{Hub}[\{n_i\}]$. Resultando no seguinte funcional de energia total:

$$E_{LDA+U}[\rho(\vec{r})] = E_{LDA}[\rho(\vec{r})] - E_{dc}[\{N\}] + E_{Hub}[\{n_i\}], \quad (2.97)$$

onde $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica, n_i são as ocupações dos orbitais dos níveis localizados (d ou f) e, $N = \sum_i n_i$, é o número total de elétrons d (f). O termo $E_{LDA}[\rho(\vec{r})]$ na equação (2.97) é o funcional de energia usual de cálculos DFT-LDA, $E_{Hub}[\{n_i\}]$, é o termo que contém o funcional correto de correlação no sítio (*on-site*) e $E_{dc}[\{N\}]$ contém a aproximação de campo médio para esse funcional, o qual modela a contribuição LDA para as interações eletrônicas *on-site* e deve ser subtraída para evitar dupla contagem.

Anisimov *et al.* (1991; 1993) e Solovyev *et al.* (1994) foram os primeiros a propor uma expressão para o método LDA+U. A principal ideia da aproximação pode ser verificada na formulação do funcional de energia total:

$$E = E_{LDA} - UN \frac{(N-1)}{2} + \frac{1}{2} U \sum_{i \neq j} n_i n_j, \quad (2.98)$$

onde U é o parâmetro de Hubbard, que descreve as correlações *on-site* e, os segundo e terceiro termos do lado direito da expressão (2.98) são, respectivamente, E_{dc} e E_{Hub} . Obtemos as energias dos orbitais (autovalores), ε_i , através da derivação da expressão (2.98) em relação às ocupações dos orbitais, n_i , resultando em:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_{LDA} + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right). \quad (2.99)$$

Dessa forma, que a expressão (2.99) desloca o orbital de energia LDA por $-U/2$ para orbitais ocupados ($n_i = 1$) e por $U/2$ para orbitais desocupados ($n_i = 0$).

O potencial com dependência orbital, $V_i(r)$, é obtido a partir da variação do funcional de energia em relação a densidade do i -ésimo orbital, $n_i(r)$:

$$V_i(r) = \frac{\partial E}{\partial n_i(r)} = V_{LDA}(r) + U \left(\frac{1}{2} - n_i \right). \quad (2.100)$$

Assim, o potencial LDA+U com dependência orbital dado pela expressão (2.100), fornece as bandas superiores e inferiores de Hubbard, com a separação de energia entre elas sendo igual ao parâmetro U .

O método proposto contém os mecanismos físicos que poderiam levar a abertura de gap em sistemas fortemente correlacionados, mas o acoplamento de troca é desprezado, assim como o possível caráter não-esférico do potencial efetivo (a dependência de U em relação ao número quântico magnético m). Além disso, a equação (2.98) não é invariante frente a rotação do conjunto base de orbitais atômicos usados para definir n_i . Sendo assim, Anisimov *et al.* (1997) introduziu uma formulação independente do conjunto base, em que E_{Hub} e E_{dc} são dadas por expressões mais gerais. A equação (2.97) pode ser reescrita da seguinte forma:

$$E_{LDA+U}[\rho^\sigma(\vec{r}), \{n^\sigma\}] = E_{LSDA}[\rho^\sigma(\vec{r})] - E_{dc}[\{n^\sigma\}] + E_{Hub}[\{n^\sigma\}], \quad (2.101)$$

onde $\rho^\sigma(\vec{r})$ é a densidade de carga para os elétrons com spin- σ (σ é o índice de spin), e E_{LSDA} é o funcional LSDA (*Local Spin-Density Approximation*). Os termos E_{Hub} e E_{dc} são escritos da seguinte maneira:

$$E_{Hub}[\{n^\sigma\}] = \frac{1}{2} \sum_{\{m\}, \sigma} \{ \langle m, m' | V_{ee} | m', m'' \rangle n_{mm}^\sigma n_{m''m}^{-\sigma} + \\ - (\langle m, m' | V_{ee} | m', m'' \rangle - \langle m, m' | V_{ee} | m''', m' \rangle) n_{mm}^\sigma n_{m''m''}^\sigma \} \quad (2.102)$$

$$E_{dc}[\{n^\sigma\}] = \frac{1}{2} UN(N-1) - \frac{1}{2} J [N^\uparrow (N^\uparrow - 1) + N^\downarrow (N^\downarrow - 1)] \quad (2.103)$$

onde U e J são os parâmetros de Coulomb e de troca, respectivamente, $N^\sigma = Tr(n_{mm}^\sigma)$ e $N = N^\uparrow + N^\downarrow$. A integral de V_{ee} descreve a interação Coulombiana entre elétrons d no mesmo sítio. É uma expressão emprestada da expansão do potencial de Coulomb em termos de harmônicos esféricos.

Uma simplificação comumente usada na literatura, e que também empregamos nessa tese, consiste em considerar somente um parâmetro de interação (que pode ser chamado de U_{eff}) correspondendo a $U_{eff} = U - J$, que é denominada de aproximação invariante por rotação de Dudarev *et al.* (1998). Além disso, utilizamos em nossos cálculos o método PBE+U, onde o U de Hubbard é adicionado ao plano teórico do funcional PBE, fazendo a equação (2.98) ser alterada para:

$$E_{PBE+U} = E_{PBE} + \frac{U_{eff}}{2} \sum_{i,j} n_i n_j, \quad (2.104)$$

que representa a energia total reescrita em termos dos parâmetros U e J de acordo com Dudarev *et al.* (1998). O fator $\frac{1}{2}$ no último termo da expressão (2.104) representa a correção de dupla contagem. Assim, como explicitado ao longo dessa seção, a contribuição de U_{eff} será dada para elétrons d nos sistemas de interesse.

Focaremos na variação do parâmetro U_{eff} , mas cabe destacar que U utilizado nos cálculos, também poderia ser estimado de cálculos auto-consistentes de energia total. Usando para isso a expressão:

$$U = E(n_d + 1) + E(n_d - 1) - 2E(n_d), \quad (2.105)$$

que é uma medida da energia de repulsão intrasítio na banda d . Nessa mesma linha de raciocínio, pode-se definir a energia no sítio, ε_d , em termos da energia para retirar um elétron do nível d , $E(n_d) - E(n_d - 1)$,

$$\varepsilon_d + U(n_d - 1) \approx E(n_d) - E(n_d - 1). \quad (2.106)$$

Assim, verificamos que a metodologia DFT+U é uma aproximação razoável para o tratamento de correlações.

2.3.6 Formulação Relativística das Equações de Kohn e Sham

Em 1928 Dirac generalizou a equação de Schrödinger em uma forma relativisticamente covariante:

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = (c\alpha \cdot \vec{p} + \beta mc^2)\Psi = H\Psi, \quad (2.107)$$

onde Ψ é a função de onda de uma partícula que descreve partículas de spin $\frac{1}{2}$ e o operador momento é dado por: $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$. Para um melhor entendimento, somente nessa seção, não serão usadas unidades atômicas. α_i e β são matrizes 4×4 escritas em termos das matrizes de Pauli:

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} 0 & \sigma_i \\ \sigma_i & 0 \end{pmatrix} \quad \text{e} \quad \beta = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.108)$$

onde as matrizes de spin de Pauli são dadas por:

$$\sigma_1 = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_2 = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \sigma_3 = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.109)$$

e as matrizes unitárias, contidas em β , são matrizes unitárias 2×2 .

Uma possível solução para a expressão (2.107) é:

$$\Psi(x^\mu) = e^{-i\epsilon t/\hbar} \begin{pmatrix} \phi(\vec{r}) \\ \chi(\vec{r}) \end{pmatrix}, \quad (2.110)$$

onde $\phi(\vec{r})$ e $\chi(\vec{r})$ são spinores independentes do tempo, descrevendo a parte espacial e os graus de liberdade de spin. A exponencial na expressão (2.110) consiste na solução temporal já apresentada na expressão (2.11). Substituindo a expressão (2.110) na expressão (2.107) obtemos as seguintes equações acopladas:

$$\begin{aligned} c(\sigma \cdot \vec{p})\chi &= (\epsilon - V - mc^2)\phi \\ c(\sigma \cdot \vec{p})\phi &= (\epsilon - V + mc^2)\chi \end{aligned} \quad (2.111)$$

Para soluções com valores positivos de energia temos que $\phi(\vec{r})$ é um componente maior que $\chi(\vec{r})$ por um fator $1/(mc^2)$.

Se considerarmos que $V(r)$ é um potencial esférico, podemos fazer uso da conservação de paridade e conservação do momento angular total, denotados pelos números

quânticos jm . Então, a função de onda para cada número quântico n pode ser escrita em termos de funções radiais e spin-angulares (Bjorken & Drell, 1964),

$$\psi_{njm}^l = \begin{pmatrix} g_{nj}(r)\phi_{jm}^l \\ if_{nj}(r)\frac{\sigma \cdot \hat{r}}{r}\phi_{jm}^l \end{pmatrix}. \quad (2.112)$$

Como temos dois possíveis valores de l , $l = j \pm \frac{1}{2}$, a expressão (2.112) define duas funções com o mesmo jm , mas com paridades opostas. Além disso, para $j = l + \frac{1}{2}$:

$$\phi_{jm}^l = \sqrt{\frac{l + \frac{1}{2} + m}{2l + 1}} Y_l^{m-\frac{1}{2}} \chi_{\frac{1}{2}+\frac{1}{2}} + \sqrt{\frac{l + \frac{1}{2} - m}{2l + 1}} Y_l^{m+\frac{1}{2}} \chi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}} \quad (2.113)$$

e para $j = l - \frac{1}{2}$:

$$\phi_{jm}^l = \sqrt{\frac{l + \frac{1}{2} - m}{2l + 1}} Y_l^{m-\frac{1}{2}} \chi_{\frac{1}{2}+\frac{1}{2}} - \sqrt{\frac{l + \frac{1}{2} + m}{2l + 1}} Y_l^{m+\frac{1}{2}} \chi_{\frac{1}{2}-\frac{1}{2}}. \quad (2.114)$$

A fim de simplificar as funções radiais, vamos considerar algumas definições. Para a energia, escrevemos:

$$\varepsilon' = \varepsilon - mc^2, \quad (2.115)$$

e definimos uma massa que varia radialmente,

$$M(r) = m + \frac{\varepsilon' - V(r)}{2c^2}, \quad (2.116)$$

por fim, o número quântico,

$$\kappa = \pm(j + \frac{1}{2}), \quad (2.117)$$

onde teremos o sinal positivo se $l = j + \frac{1}{2}$, resultando em $\kappa = l$ e o sinal negativo se $l = j - \frac{1}{2}$, resultando em $\kappa = -(l + 1)$. Para os demais valores teremos: $\kappa(\kappa + 1) = l(l + 1)$.

Com essas definições podemos escrever as equações acopladas na forma de equações radiais:

$$\begin{aligned} & -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dg_{nk}}{dr} \right) + \left[V + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{l(l+1)}{r^2} \right]_{g_{nk}} + \\ & -\frac{\hbar^2}{4M^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{dg_{nk}}{dr} - \frac{\hbar^2}{4M^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{(1+\kappa)}{r} g_{nk} = \varepsilon' g_{nk}, \end{aligned} \quad (2.118)$$

e

$$\frac{df_{nk}}{dr} = \frac{1}{\hbar c} (V - \varepsilon') g_{nk} + \frac{(\kappa - 1)}{r} f_{nk}. \quad (2.119)$$

As expressões (2.118) e (2.119) são as equações gerais para o potencial esférico, sem nenhuma aproximação. A expressão (2.118) tem a mesma forma da equação de Schrödinger

usual, exceto pelo fato da massa ser uma função do raio e por haver dois termos adicionais: o de Darwin e o de acoplamento spin-órbita, respectivamente. Sendo que o último pode ser escrito explicitamente em termos do spin, usando:

$$\vec{L} \cdot \vec{\sigma} \varphi_{\kappa m} = -\hbar(1 + \kappa) \varphi_{\kappa m}, \quad (2.120)$$

onde $\varphi_{\kappa m}$ é o φ_{jm}^l apropriado, determinado por κ .

Equação Escalar-Relativística: Se o termo spin-órbita for considerado pequeno, ele pode ser omitido das equações radiais para g e f , teremos assim a equação escalar-relativística. Dessa forma, o sistema pode ser tratado pela equação escalar-relativística e o termo spin-órbita pode ser tratado pela teoria de perturbação. A expressão (2.118) pode ser reescrita e, juntamente com as expressões (2.119) e (2.120), passam a ter dependência somente em relação ao número quântico principal n e em relação ao momento angular orbital l , de maneira que, podem ser reescritas em termos das funções aproximadas \tilde{g}_{nl} e \tilde{f}_{nl} :

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d\tilde{g}_{nl}}{dr} \right) + \left[V + \frac{\hbar^2}{2M} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] \tilde{g}_{nl} - \frac{\hbar^2}{4M^2 c^2} \frac{dV}{dr} \frac{d\tilde{g}_{nl}}{dr} = \varepsilon' \tilde{g}_{nl}, \quad (2.121)$$

e

$$\tilde{f}_{nl} = \frac{\hbar}{2Mc} \frac{d\tilde{g}_{nl}}{dr}, \quad (2.122)$$

com a condição de normalização:

$$\int (\tilde{g}_{nl}^2 + \tilde{f}_{nl}^2) r^2 dr = 1. \quad (2.123)$$

A equação (2.121) é a equação radial escalar-relativística, que pode ser resolvida aplicando as mesmas técnicas da equação não-relativística usual.

Acoplamento Spin-Órbita: O acoplamento spin-órbita (SOC – *Spin-Orbit Coupling*) é um efeito relativístico proveniente do acoplamento do momento magnético intrínseco do elétron (proporcional ao seu momento angular de spin) com o campo magnético induzido por seu movimento orbital em torno dos núcleos (proporcional ao seu momento angular orbital). O SOC torna-se mais efetivo com o aumento da carga nuclear para átomos com muitos elétrons, ou seja, para átomos pesados. A maior contribuição energética do SOC para os elétrons de valência é proveniente da região mais próxima ao núcleo.

Em cálculos *ab-initio*, os efeitos do SOC são explicitamente incluídos via generalização relativística das equações de KS, deduzidas a partir da DFT relativística

(MacDonald & Vosko, 1979; Rajagopal & Callaway, 1973), como já mencionado na seção 2.3.6. As equações resultantes, são as equações de Dirac de uma partícula com um potencial auto-consistente; exemplos de aplicações são dados em Anton *et al.* (2004) e Theileis & Bross, (2000).

Dessa forma, pode-se realizar cálculos relativísticos completos para elétrons do caroço e tratar elétrons de valência pela aproximação escalar-relativística. O SOC dos elétrons de valência pode ser incluído pelo uso do método proposto por Koelling & Harmon (1977), onde usam-se as autofunções escalar-relativísticas para os estados de valência e o SOC é incluído como uma perturbação. Por exemplo, seguindo a aproximação de MacDonald *et al.* (1980), o Hamiltoniano com SOC é dado por:

$$H_{so} = \frac{\hbar^2}{2M^2c^2} \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} \vec{L} \cdot \vec{\sigma}, \quad (2.124)$$

o qual pode ser tratado como uma pequena perturbação. A inclusão do SOC permite, por exemplo, a determinação dos eixos de magnetização e o cálculo das energias de anisotropia.

2.4 Sistemas Periódicos

De um ponto de vista químico um sólido pode ser considerado como uma grande molécula. Porém, para o estudo das propriedades cristalinas faz-se necessário levar em conta, de forma explícita, a natureza infinita do sistema. Todavia, a densidade de 10^{23} átomos/cm³ faz com que simplificações sejam necessárias para reduzir o tamanho do problema a ser tratado. Se o sistema for periódico uma escolha direta são as condições periódicas de contorno.

No que diz respeito ao conceito de sistemas materiais periódicos, temos que os átomos ocupam posições regularmente distribuídas no espaço, o que dá origem a uma rede regular, que é chamada de rede cristalina. Assim, para o caso de sólidos cristalinos, temos que a estrutura cristalina 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. Dessa forma é possível entender o cristal como uma coleção de células unitárias justapostas, preenchendo todo o espaço disponível. A célula unitária de menor volume possível é denominada célula primitiva.

A célula unitária primitiva representa a menor parte não equivalente 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, V , (o potencial externo atuando sobre os elétrons) que segue a periodicidade da rede, $V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r})$, onde $\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$ é o vetor de translação da rede cristalina e \vec{a}_i são os vetores da célula unitária.

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 são os vetores da rede recíproca, que formam um subconjunto dos vetores do espaço recíproco. Assim, a existência de uma rede no espaço real implica na existência de uma rede no espaço recíproco. Como na rede no espaço real, o conteúdo não-equivalente do espaço recíproco estará contido na célula unitária da rede recíproca, conhecida como 1° Zona de Brillouin (ZB), que possui volume Ω .

Define-se \vec{G} como um vetor da rede recíproca que consiste em uma combinação linear dos vetores primitivos da rede recíproca \vec{b}_1 , \vec{b}_2 e \vec{b}_3 : $\vec{G} = n_1\vec{b}_1 + n_2\vec{b}_2 + n_3\vec{b}_3$, com n_1 , n_2 e n_3 sendo coeficientes inteiros. Vetores de onda no espaço recíproco \vec{k} definidos dentro da 1° ZB têm uma estrutura periódica cujos vetores de rede fundamentais, \vec{b}_i , são relacionados aos vetores do espaço real (direto) \vec{a}_i , como segue:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij}, \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (2.125)$$

Por conseguinte, toda problemática envolvida na resolução das equações de KS para o cristal, pode ser simplificada a partir da associação, a cada estado do sistema, de vetores de onda \vec{k} dentro da 1° ZB do 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). Passa a ser conveniente identificar cada orbital cristalino com: (a) um vetor \vec{k} do espaço recíproco dentro da 1° ZB e (b) o índice i , para representar os autovalores para um dado \vec{k} na ZB. Os orbitais de KS ficam representados por: $\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$ e os autovalores por $\varepsilon_i(\vec{k})$.

O Hamiltoniano eletrônico e todas as quantidades físicas que descrevem o sistema periódico também possuem a invariância translacional da rede e isto permite que o uso do teorema de Bloch transforme o problema da determinação de infinitas funções de onda em um problema em que se busca um número finito de funções de onda, mas com infinitos pontos \vec{k} . A função de onda pode então ser escrita como funções de Bloch:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_i(\vec{r}, \vec{k}). \quad (2.126)$$

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

Ainda, segundo o teorema de Bloch, as soluções do Hamiltoniano de um elétron, devem obedecer a relação: $\psi_i(\vec{r} + \vec{R}, \vec{k}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi_i(\vec{r}, \vec{k})$. A translação por um múltiplo de um vetor de rede introduz uma modulação da fase da função de onda com a periodicidade do espaço de rede real, isto é,

$$\left| \psi_i(\vec{r} + \vec{R}, \vec{k}) \right|^2 = \left| \psi_i(\vec{r}, \vec{k}) \right|^2. \quad (2.127)$$

As condições periódicas de contorno são muito usadas nos cálculos de primeiros princípios e também serão usadas neste trabalho. Para sistemas periódicos, como sólidos, as condições periódicas de contorno são as primeiras simplificações a serem usadas (Makov & Payne, 1995). Caso o sistema não possua periodicidade, as condições periódicas de contorno ainda podem ser empregadas, mas agora a uma supercélula periódica, contendo as particularidades do sistema. Por exemplo, para o caso de um defeito em um cristal, a supercélula deve englobar o defeito e a região cristalina em volta do mesmo. Sendo essencial incluir uma região cristalina suficiente na supercélula de maneira que um defeito não interaja com sua imagem na supercélula vizinha. Nos casos de superfícies, moléculas e clusters as condições periódicas de contorno também podem ser aplicadas. Para tanto, é necessário que a supercélula contenha região de vácuo, nas direções não-periódicas, que seja suficiente para não haver interação entre células vizinhas.

Assim, na resolução das equações de KS, infinitas funções de onda deveriam ser calculadas e, como elas se estendem por todo o espaço, uma base infinita deveria ser utilizada. Devido à periodicidade, condições de contorno passam a ser válidas e o teorema de Bloch permite uma simplificação nos cálculos. As funções de Bloch podem ser expandidas em qualquer conjunto de funções de base. Somente para exemplificar, vamos utilizar ondas planas:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_i(\vec{k} + \vec{G}) e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}, \quad (2.128)$$

onde \vec{k} é o vetor de onda na primeira ZB, Ω é o volume da célula unitária e \vec{G} é o vetor no espaço recíproco. A substituição da expressão (2.128) na equação de KS resulta em uma equação para os coeficientes $C_i(\vec{k} + \vec{G})$. Assim, o problema agora consiste em encontrar este conjunto de coeficientes de maneira a minimizar a energia total do sistema.

Em princípio $\psi_i(\vec{r}, \vec{k})$ deve ser calculado a partir de uma soma de infinitos valores de \vec{G} , porém, esta soma pode ser realizada sobre um conjunto finito de vetores de onda,

($\vec{G} < \vec{G}_c$), desde que a energia total do sistema seja obtida com uma precisão pré-definida. Na verdade, somente funções de onda com energia cinética menor do que uma certa energia de corte é que são empregadas na base,

$$\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_c. \quad (2.129)$$

Em outras palavras, um número infinito de ondas planas seria necessário para a expansão. Porém, os coeficientes $C_i(\vec{k} + \vec{G})$ para ondas planas com pequenos vetores da rede recíproca, são tipicamente mais importantes do que os coeficientes para grandes vetores da rede recíproca. A expansão pode ser truncada para a inclusão somente das ondas planas que possuem vetores recíprocos menores que uma energia de corte particular. A representação dos orbitais de KS pode ser melhorada aumentando o número de ondas planas para grandes vetores da rede recíproca.

As somas sobre os estados eletrônicos que definem muitas quantidades físicas, na verdade correspondem às integrais sobre a ZB. Usando a simetria do cristal, a integração pode ser convenientemente confinada em uma região menor da ZB, a assim chamada ZB irreduzível (ZBI). Em decorrência do uso do teorema de Bloch, surge a dificuldade de calcular integrais sob um número infinito de pontos \vec{k} na ZB. Porém, como as funções de onda para pontos \vec{k} próximos são semelhantes, é possível representar as funções de onda sobre uma mesma região do espaço recíproco, por funções de onda em um único ponto \vec{k} desta região. Os estados eletrônicos são determinados por um número finito de pontos \vec{k} na ZB e, assim, pode-se substituir a integração por uma soma ponderada sobre alguns pontos, que são chamados de pontos especiais,

$$\frac{1}{\Omega} \int_{ZB} \Rightarrow \sum_k w_{ik}. \quad (2.130)$$

Quanto maior e mais representativo o número de pontos \vec{k} , maior a precisão do cálculo. Se a célula unitária utilizada no espaço real for grande, poucos pontos \vec{k} podem ser usados, já que a célula no espaço recíproco será pequena. Portanto, a geometria e o tamanho da célula unitária também influenciam no número de pontos \vec{k} .

Existem técnicas de pontos especiais de integração, que permitem realizar a integração do espaço recíproco usando geralmente um pequeno conjunto de vetores de onda \vec{k} na ZBI. Estes pontos podem ser escolhidos de acordo com diferentes técnicas e em geral a precisão do método pode ser checada pela convergência das propriedades físicas de interesse. O trabalho

de Monkhorst & Pack (1976) sistematizou a escolha de pontos especiais dentro da ZB, de modo que é possível o cálculo das integrais levando em consideração apenas alguns pontos especiais da ZB, ao invés de uma integração sobre infinitos pontos. As técnicas de pontos especiais são muito eficientes na descrição de semicondutores ou isolantes, mas dão resultados pobres quando diretamente aplicados a metais. Isto acontece porque a região em torno do nível de Fermi precisa ser amostrada com bastante precisão e em geral um grande número de vetores é requerido.

2.5 PAW – *Projector Augmented Wave*

Para resolver o problema de estrutura eletrônica para átomos, pode-se resolver as equações de KS diretamente por um procedimento numérico. Segundo Becke (1982; 1983), isso também é possível para pequenas moléculas. Já para sistemas periódicos, a alternativa mais viável consiste na expansão dos orbitais de KS em um conjunto base.

Para todos os cálculos realizados nesse trabalho empregamos o método do projetor de onda aumentada (PAW – *Projector Augmented Wave*), que foi desenvolvido por Blöchl (1994). O PAW consiste em um método de cálculo de estrutura eletrônica que abrange muitas das idéias desenvolvidas na literatura para pseudopotenciais (PP - *Pseudopotential*) (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 (descrito por métodos de ondas aumentadas, AW - *Augmentation Wave*). O método PAW estende os métodos AW e de PPs 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.

A questão básica é que a função de onda exata (real), $|\psi\rangle$, também chamada de função de onda *all-electrons* (AE) possui um comportamento diferenciado nas regiões intersticial e atômica. A idéia do método PAW é introduzir uma função auxiliar, $|\tilde{\psi}\rangle$, também chamada de pseudofunção, que é combinada de forma exata com a função de onda real na região intersticial, mas possui uma forma suave dentro da região atômica (*augmentation region*). Para corrigir o erro da função de onda auxiliar dentro da região atômica calcula-se a expansão de um centro (*one-center expansion*) $|\tilde{\psi}^1\rangle$ para cada átomo. A partir daí, um algoritmo

matemático permite que se obtenha a expansão de um centro da função de onda real $|\psi^1\rangle$ a partir de $|\tilde{\psi}^1\rangle$.

Posteriormente, adicionando-se a diferença entre as expansões de um centro das funções de onda verdadeira e auxiliar, obtém-se a função de onda real. De forma, que todas as propriedades físicas são calculadas desta função de onda real (ver Figura 2.2):

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + (|\psi^1\rangle - |\tilde{\psi}^1\rangle). \quad (2.131)$$

Este formalismo é aplicado separadamente para cada átomo em cada orbital e para a densidade eletrônica.

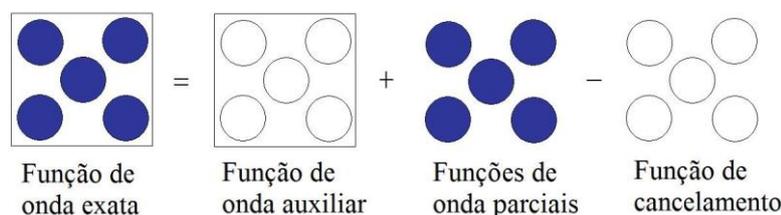


Figura 2.2 – Representação esquemática das três contribuições para a função real.

A expansão dos orbitais de KS em funções de base constitui um aspecto muito importante para que o problema de muitos elétrons tenha uma solução viável, através das equações de KS. Descreveremos de forma sucinta o método de PPs e o método de ondas aumentadas, para um melhor entendimento do método PAW, que foi o empregado nesse trabalho.

A ideia 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, em boa aproximação, podem ser mantidos em sua configuração atômica e, estes orbitais internos 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 PPs não é única. Temos os PPs de Bachelet *et al.* (1982), Kleinman & Bylander (1982), Vanderbilt (1990) e Troulier & Martins (1991) dentre os mais utilizados.

O PP 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 2.3. 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.

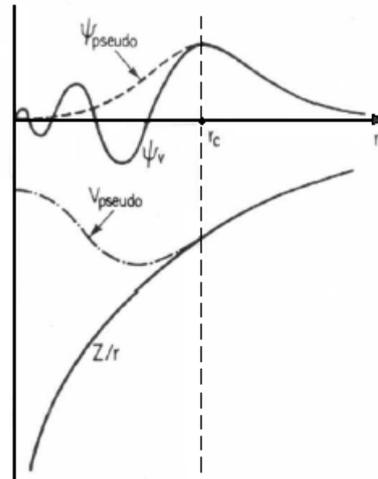


Figura 2.3 – Esquema comparativo entre a função de onda do cálculo com todos os elétrons (linha sólida) e a pseudofunção de onda (linha tracejada) e entre o potencial do cálculo com todos os elétrons (linha sólida) e o PP (linha tracejada) (Payne *et al.*, 1992).

Além disso, deve-se mencionar que o método de PP não inclui efeitos de relaxação no caroço e semi-caroço, que podem ser importantes para descrever simulações em altas pressões, como por exemplo, em Lu *et al.* (1990). Outra questão relevante é que PPs são obtidos para um átomo isolado mas pode ocorrer da configuração eletrônica em outros ambientes químicos ser diferente.

No caso dos métodos AW, todos os elétrons do sistema são tratados e a ideia básica é dividir o sistema em duas regiões, como apresentado na Figura 2.4, sendo elas: (i) esferas centradas nos sítios atômicos, que corresponde à região atômica próxima aos núcleos, que possui elétrons com altas energias cinéticas, resultando em funções de onda eletrônicas que oscilam muito rapidamente e onde é necessário um *grid* fino para uma representação numérica precisa. O fato de a energia cinética ser alta faz com que a função de onda nessa região seja praticamente inalterada com a mudança de ambiente químico. Nessa região utilizam-se bases localizadas, como ondas parciais, para descrever as características nodais da função de onda. (ii) Na região intersticial, onde a energia cinética é pequena, a função de onda é suave. A função de onda é flexível e responde fortemente ao ambiente químico, já que essa região compreende as ligações químicas e, conseqüentemente, requer um conjunto base grande e o mais completo possível. Nessa região, utiliza-se uma base de ondas planas para

descrever as características da função de onda. Assim, temos uma combinação de funções localizadas para os elétrons do caroço e funções envelope no interstício.

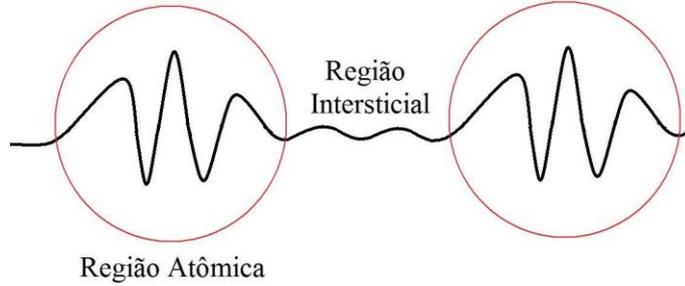


Figura 2.4 – Esquema representativo da ligação de dois átomos, diferenciando a região das esferas, com rápidas oscilações da função de onda (devido ao forte potencial nuclear), da região entre as esferas (intersticial), com funções de ondas suaves.

Slater (1937) desenvolveu o método APW (*Augmented Plane Wave*) baseado no fato de que o potencial e as funções de onda na região do caroço atômico possuem um comportamento similar ao de átomos livres, oscilando fortemente e sendo quase esféricos. Enquanto que, entre os átomos, na região intersticial, tanto as funções de onda como o potencial são mais suaves.

Nesse sentido, dentro das esferas atômicas (esferas não sobrepostas e centradas nos sítios atômicos, \vec{R}_α) a função de onda é expandida em harmônicos esféricos vezes funções de Bessel esféricas e, na região intersticial (fora das esferas) a função de onda é expandida em ondas planas. Dessa forma, os orbitais de KS podem ser expandidos na seguinte função base:

$$\psi_i(\vec{r}, \vec{k}) = \sum_{\vec{G}}^{\|\vec{k}+\vec{G}\| \leq E_c} C_i(\vec{k} + \vec{G}) \phi_{\vec{k}+\vec{G}}^{apw}(\vec{r}), \quad (2.132)$$

onde:

$$\phi_{\vec{k}+\vec{G}}^{apw}(\vec{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}} \\ \sum_{\alpha} \sum_{lm}^{l_{\max}} A_{lm}^{\alpha}(\vec{k} + \vec{G}) u_l^{\alpha}(r_{\alpha}, \varepsilon_l^{\alpha}) Y_{lm}(\hat{r}_{\alpha}) \end{cases}, \quad (2.133)$$

na qual a primeira função em (2.133) é válida para os valores de \vec{r} pertencentes à região intersticial, e a segunda expressão em (2.133) é válida para $|\vec{r}_{\alpha}| \leq R_{mt}^{\alpha}$, onde $\vec{r}_{\alpha} = \vec{r} - \vec{R}_{\alpha}$, $A_{lm}^{\alpha}(\vec{k} + \vec{G})$ são coeficientes da expansão, ε_l^{α} são coeficientes de energia, $Y_{lm}(\hat{r}_{\alpha})$ são harmônicos esféricos e $u_l^{\alpha}(r_{\alpha}, \varepsilon_l^{\alpha})$ é a solução da equação radial de Schrödinger dentro da esfera α , com raio R_{mt}^{α} .

É necessário impor o vínculo de que as soluções apresentadas por (2.133) “casem” na região limite entre as esferas e a região intersticial. Para tanto, é necessário que a função aumentada combine com as ondas planas na borda das esferas atômicas. A função base definida pelo método APW é dependente da energia, já que os valores de $\varepsilon_{lm}^{\alpha}$ devem ser iguais aos autovalores de KS em cada ponto \vec{k} da ZB, tornando essa aproximação muito cara computacionalmente. Ao invés de realizar uma única diagonalização para a resolução das equações de KS, é necessário avaliar o determinante da equação secular repetidamente para achar seus zeros e, assim, os autovalores de uma partícula para cada ponto \vec{k} na ZB.

A essência do método PAW é uma transformação, que mapeia a verdadeira função de onda, com sua completa estrutura nodal, em funções de onda auxiliares, que são numericamente mais convenientes. A intenção é obter funções de onda auxiliares suaves, que tenham uma rápida convergência quando expandidas em ondas planas. A transformação permite expandir as funções de onda auxiliares em um conjunto base conveniente e, então, avaliar todas as propriedades físicas após reconstruir a função de onda real relacionada.

As funções de onda auxiliares devem ser construídas separadamente para cada orbital, ponto \vec{k} e componente de spin. A transformação da função de onda auxiliar para a função de onda real é dada por:

$$|\psi\rangle = \tau|\tilde{\psi}\rangle . \quad (2.134)$$

Os parâmetros variacionais do método PAW são as funções de onda auxiliares, que podem ser obtidas ou pela resolução da equação de KS *all-electron* e subsequente transformação das funções de onda, ou pela resolução da equação de KS transformada. Assim, podemos escrever,

$$H|\psi\rangle = |\psi\rangle\varepsilon \Rightarrow \tau' H \tau|\tilde{\psi}\rangle = \tau' \tau|\tilde{\psi}\rangle\varepsilon . \quad (2.135)$$

Obtém-se uma equação tipo Schrödinger, mas agora o operador Hamiltoniano tem uma forma diferente, $\tau' H \tau$ e, as funções de onda auxiliares são suaves.

Essa transformação nos leva conceitualmente do método de PPs para o método AW, que trata das funções de onda completas. As funções de onda auxiliares são usadas para construir a verdadeira função de onda e o funcional de energia é calculado a partir da função de onda verdadeira.

Após verificarmos como a função de onda auxiliar do estado fundamental é determinada, precisamos entender a definição do operador de transformação, τ . O operador τ modifica a função de onda auxiliar em cada região atômica, de maneira que a função de

onda resultante possua a correta estrutura nodal. Assim, o operador de transformação pode ser escrito como:

$$\tau = 1 + \sum_R S_R, \quad (2.136)$$

que é a identidade somada com as contribuições atômicas S_R , onde R é um índice que designa um sítio atômico. Para cada átomo, S_R adiciona a diferença entre a função de onda verdadeira e a auxiliar.

As contribuições de S_R são termos locais definidos através de soluções $|\phi_i\rangle$ da equação de Schrödinger para átomos isolados. Este conjunto de ondas parciais $|\phi_i\rangle$ servirá como um conjunto base, já que, próximo ao núcleo, todas as funções de onda de valência relevantes podem ser expressas como uma superposição de ondas parciais (com coeficientes desconhecidos),

$$\psi(\vec{r}) = \sum_i c_i \phi_i(\vec{r}). \quad (2.137)$$

O índice i na expressão (2.137) possui uma função tripla, já que, ele se refere a um sítio de índice R , aos índices de momento angular (l, m) e, a um índice que diferencia ondas parciais com o mesmo número quântico de momento angular no mesmo sítio. A expressão (2.137) é válida para $|\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{c,R}$, onde \vec{R}_R é a posição do núcleo do sítio R . Como as ondas parciais não são necessariamente estados ligados, elas devem ser normalizadas além de um certo raio, $r_{c,R}$. Apesar disso, o método PAW é formulado de forma que os resultados finais não dependam de onde as ondas parciais são truncadas, levando em consideração que isso não seja feito próximo aos núcleos.

Nesse sentido, para os estados de valência, temos que para cada onda parcial escolhe-se uma onda parcial auxiliar $|\tilde{\phi}_i\rangle$. Para definir a contribuição local S_R para o operador de transformação usamos a identidade:

$$|\phi_i\rangle = (1 + S_R)|\tilde{\phi}_i\rangle \Rightarrow S_R|\tilde{\phi}_i\rangle = |\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle. \quad (2.138)$$

O termo $(1 + S_R)$ muda a função de onda apenas localmente. As ondas parciais $|\phi_i\rangle$ e suas contrapartidas auxiliares $|\tilde{\phi}_i\rangle$ tornam-se par-idênticas além de um certo raio r_c :

$$\phi_i(\vec{r}) = \tilde{\phi}_i(\vec{r}), \quad \text{para } |\vec{r} - \vec{R}_R| > r_{c,R}. \quad (2.139)$$

A idéia consiste em aplicar o operador de transformação a uma função de onda auxiliar arbitrária. Porém, para isso faz-se necessário que a função de onda auxiliar possa ser expandida localmente em ondas parciais auxiliares, ou seja,

$$\tilde{\psi}(\vec{r}) = \sum_i \tilde{\phi}_i(\vec{r}) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.140)$$

para $|\vec{r} - \vec{R}_R| < r_{c,R}$, onde temos a definição das funções projetoras $|\tilde{p}_i\rangle$, que servem para estabelecer o caráter local das funções de onda auxiliares na região atômica. A partir da expressão (2.140), temos: $\sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1$ que é válida dentro de r_c . A expressão (2.140) é uma equação válida para qualquer função de onda auxiliar $|\tilde{\psi}\rangle$ que possa ser expandida localmente em ondas parciais auxiliares $|\tilde{\phi}_i\rangle$, se $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{i,j}$, não sendo necessário nem que as funções projetoras e nem que as ondas parciais sejam ortogonais entre si.

Combinando as equações (2.138) e (2.140), observamos que podemos aplicar S_R para qualquer função de onda auxiliar, ou seja,

$$S_R |\tilde{\psi}\rangle = \sum_i S_R |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle = \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.141)$$

conseqüentemente, o operador de transformação pode ser escrito como:

$$\tau = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i |, \quad (2.142)$$

onde a soma é feita sobre todas as ondas parciais de todos os átomos. Agora, podemos escrever a função de onda verdadeira da seguinte forma:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_R (|\psi_R^1\rangle - |\tilde{\psi}_R^1\rangle), \quad (2.143)$$

onde:

$$|\psi_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \quad \text{e} \quad |\tilde{\psi}_R^1\rangle = \sum_{i \in R} |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle. \quad (2.144)$$

Podemos entender a função de onda verdadeira da seguinte maneira: longe dos átomos as ondas parciais são par-idênticas, (2.139), de maneira que a função de onda auxiliar é idêntica a função de onda verdadeira, $\psi(\vec{r}) = \tilde{\psi}(\vec{r})$. Já na região próxima aos átomos, a função de onda verdadeira ($\psi(\vec{r}) = \psi_R^1(\vec{r})$) é construída a partir das ondas parciais. Estas possuem a correta estrutura nodal, devido ao fato da função de onda auxiliar e sua expansão em ondas parciais serem iguais, conforme (2.140). Na prática, as expansões em ondas parciais são truncadas. Como resultado, as ondas planas acabam contribuindo também para a verdadeira função de onda dentro da região atômica. A vantagem é que os termos perdidos no

truncamento da expansão de ondas parciais são parcialmente contados pelas ondas planas, o que explica a rápida convergência das expansões de ondas parciais.

Reescrevendo a função de onda real (2.143) como:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_i \langle \phi_i | \rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle - \sum_i \langle \tilde{\phi}_i | \rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.145)$$

temos que o primeiro termo do lado direito da expressão (2.145) é a função de onda auxiliar, que é idêntica à função de onda verdadeira fora das esferas. O segundo termo são as funções de onda parciais, que são soluções da equação de Schrödinger para o átomo isolado. E o terceiro termo tem a finalidade de cancelar a função auxiliar dentro da região atômica além de cancelar a contribuição das ondas parciais fora da região atômica. Essas três contribuições e a maneira como ocorrem os casamentos nos limites das esferas são fundamentais para o método PAW.

Para os elétrons de caroço utiliza-se a aproximação de caroço congelado para que a densidade e a energia desses elétrons sejam idênticas aos dos correspondentes átomos isolados. A transformação τ produz somente funções de onda ortogonais aos elétrons de caroço. Assim, o conjunto de ondas parciais $|\phi_i\rangle$ inclui somente estados de valência ortogonais as funções de onda do caroço.

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

$$|\psi_i^c\rangle = |\tilde{\psi}_i^c\rangle + |\phi_i^c\rangle - |\tilde{\phi}_i^c\rangle, \quad (2.146)$$

onde i é o índice dos estados do caroço. Os coeficientes das ondas parciais são sempre iguais a unidade para os estados de caroço, não sendo preciso definir funções projetoras.

Obtida a expressão (2.143), podemos obter quantidades físicas através do cálculo do valor esperado de um operador A , que pode ser obtido ou da função de onda verdadeira que foi reconstruída ou diretamente da função de onda auxiliar:

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | A | \psi_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tau^\dagger A \tau | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle, \quad (2.147)$$

onde f_n são as ocupações dos estados de valência, n é o índice usado para designar o número de banda, dos pontos \vec{k} e de spin e N_c é o número dos estados de caroço. A primeira soma ocorre para os estados de valência e a segunda para os estados de caroço $|\phi_n^c\rangle$. Agora podemos decompor a matriz de elementos em suas contribuições individuais:

$$\langle \psi | A | \psi \rangle = \left\langle \tilde{\psi} + \sum_R (\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1) \left| A \right| \tilde{\psi} + \sum_{R'} (\psi_{R'}^1 - \tilde{\psi}_{R'}^1) \right\rangle, \quad (2.148)$$

que resulta na seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \langle \psi | A | \psi \rangle = & \left[\langle \tilde{\psi} | A | \tilde{\psi} \rangle + \sum_R \left(\langle \psi_R^1 | A | \psi_R^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_R^1 | A | \tilde{\psi}_R^1 \rangle \right) \right] + \\ & + \left\{ \sum_R \left(\langle \psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1 | A | \tilde{\psi} - \tilde{\psi}_R^1 \rangle + \langle \tilde{\psi} - \tilde{\psi}_R^1 | A | \psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1 \rangle \right) + \sum_{R \neq R'} \langle \psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1 | A | \psi_{R'}^1 - \tilde{\psi}_{R'}^1 \rangle \right\}. \end{aligned} \quad (2.149)$$

Somente a parte entre colchetes da expressão (2.149) é avaliada explicitamente, enquanto a parte entre chaves é desprezada, devido ao fato de que as somas presentes nos termos entre chaves desaparecem para operadores locais tão rapidamente quanto o tempo que a expansão de ondas parciais leva para convergir. Assim, as somas podem ser truncadas no termo para o qual a adição de funções não altera mais o resultado dentro do grau de precisão requerida. O termo com $\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1$ desaparece além da região aumentada, porque as ondas parciais são paridênticas além dessa região. Já o termo com $\tilde{\psi} - \tilde{\psi}_R^1$, desaparece dentro da região aumentada, desde que a expansão em ondas parciais seja suficientemente convergida. Em nenhuma região do espaço têm-se ambas as funções $\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1$ e $\tilde{\psi} - \tilde{\psi}_R^1$ simultaneamente diferentes de zero. As funções $\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1$ para diferentes sítios também nunca são diferentes de zero na mesma região do espaço. Por isso, a parte entre chaves da expressão (2.149) desaparece para operadores tais como a energia cinética, porém, para operadores não-locais essa parte deve ser considerada.

Assim, a expressão para o valor esperado pode ser reescrita como:

$$\langle A \rangle = \sum_n f_n \left(\langle \tilde{\psi}_n | A | \tilde{\psi}_n \rangle + \langle \psi_n^1 | A | \psi_n^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_n^1 | A | \tilde{\psi}_n^1 \rangle \right) + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle, \quad (2.150)$$

$$\begin{aligned} \langle A \rangle = & \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | A | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_{n=1}^{N_c} \langle \tilde{\phi}_n^c | A | \tilde{\phi}_n^c \rangle + \sum_R \left(\sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \phi_j | A | \phi_i \rangle + \sum_{n \in R} \langle \phi_n^c | A | \phi_n^c \rangle \right) + \\ & - \sum_R \left(\sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \tilde{\phi}_j | A | \tilde{\phi}_i \rangle + \sum_{n \in R} \langle \tilde{\phi}_n^c | A | \tilde{\phi}_n^c \rangle \right), \end{aligned} \quad (2.151)$$

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

$$D_{i,j} = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_j \rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle = \sum_n \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_j \rangle \quad (2.152)$$

e os estados de caroço auxiliares, $\tilde{\phi}_n^c$, permitem incorporar as caudas das funções de onda do caroço na parte das ondas planas, assegurando que a integração das ondas parciais se cancele

além de r_c . Na parte das caudas, $\tilde{\phi}_n^c$ são idênticos aos estados de caroço verdadeiros, mas dentro das esferas atômicas são continuações suaves.

No caso da densidade eletrônica, podemos escrevê-la como:

$$\rho(\vec{r}) = \tilde{\rho}(\vec{r}) + \sum_R (\rho_R^1(\vec{r}) - \tilde{\rho}_R^1(\vec{r})), \quad (2.153)$$

onde:

$$\begin{aligned} \tilde{\rho}(\vec{r}) &= \sum_n f_n \tilde{\psi}_n^*(\vec{r}) \tilde{\psi}_n(\vec{r}) + \tilde{\rho}_c, \quad \rho_R^1(\vec{r}) = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \phi_j^*(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) + \rho_{c,R} \quad \text{e} \\ \tilde{\rho}_R^1(\vec{r}) &= \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \tilde{\phi}_j^*(\vec{r}) \tilde{\phi}_i(\vec{r}) + \tilde{\rho}_{c,R}, \end{aligned} \quad (2.154)$$

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

Quanto a energia total, também a dividimos em três partes:

$$E([\tilde{\psi}_n], R_i) = \tilde{E} + \sum_R (E_R^1 + \tilde{E}_R^1). \quad (2.155)$$

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 PPs:

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \sum_n \langle \tilde{\psi}_n | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\psi}_n \rangle + \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{[\tilde{\rho}(\vec{r}) + \tilde{Z}(\vec{r})][\tilde{\rho}(\vec{r}') + \tilde{Z}(\vec{r}')] +}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \\ &+ \int d^3 r \tilde{\rho}(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\tilde{\rho}]) + \int d^3 r v(\vec{r}) \tilde{\rho}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.156)$$

onde $\tilde{Z}(\vec{r})$ consiste em uma dependência angular da densidade do caroço. Já os dois últimos termos da expressão (2.155) consistem em correções centradas nos átomos e 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 denso próximo ao núcleo.

$$\begin{aligned} E_R^1 &= \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \phi_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle + \sum_{n \in R} \langle \phi_n^c | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_n^c \rangle + \\ &+ \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{[\rho^1(\vec{r}) + Z(\vec{r})][\rho^1(\vec{r}') + Z(\vec{r}')] +}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \int d^3 r \rho^1(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\rho^1]) \end{aligned} \quad (2.157)$$

$$\tilde{E}_R^1 = \sum_{i,j \in R} D_{i,j} \langle \tilde{\phi}_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\phi}_i \rangle + \frac{1}{2} \int d^3 r \int d^3 r' \frac{[\tilde{\rho}^1(\vec{r}) + \tilde{Z}(\vec{r})][\tilde{\rho}^1(\vec{r}') + \tilde{Z}(\vec{r}')] +}{|\vec{r} - \vec{r}'|} +$$

$$+ \int d^3r \tilde{\rho}^1(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\vec{r}, [\tilde{\rho}^1]) + \int d^3r \bar{v}(\vec{r}) \tilde{\rho}^1(\vec{r}) \quad (2.158)$$

onde a densidade de carga nuclear $-Z(\vec{r})$ 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. Nas equações (2.156) e (2.158), introduziu-se um potencial $v(\vec{r})$ e $\bar{v}(\vec{r})$, respectivamente. Isso foi feito pelo fato de o potencial auto-consistente resultante da parte de ondas planas não ser necessariamente suave. Assim, esses potenciais auxiliam na convergência das ondas planas, sem mudar os resultados.

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. Deste modo, outras quantidades que caracterizam o sistema podem ser avaliadas.

No método PAW todas as aproximações envolvidas ficam incorporadas no funcional de energia total, sendo elas: a aproximação de caroço congelado, a expansão de ondas planas para as funções de onda auxiliares (controladas pela energia de corte de ondas planas: $E_c = \frac{1}{2} G_{\max}^2$) e as expansões em ondas parciais.

O método PAW pode ser visto como um método de PP que se adapta para diferentes ambientes atômicos instantaneamente, devido a dependência não-linear explícita da energia total em relação à matriz de densidade. A principal vantagem do método PAW, comparado ao método de PPs, provém do fato de que todos os erros podem ser sistematicamente controlados, não havendo erros de transferibilidade. O método PAW não depende de um sistema de referência, porque faz uso da densidade e do potencial completos. A convergência de ondas planas é mais rápida do que em PPs e, em relação aos PPs ultra-suaves, o método PAW apresenta a vantagem de possuir uma expressão para a energia que é menos complexa, o que implica em maior eficiência e fácil implementação.

2.6 Força Atômica

O teorema de Hellmann-Feynman (H-F) ou teorema das forças faz a correspondência entre a mecânica quântica e a clássica. É importante para a busca pela configuração de equilíbrio para o estado fundamental. Devemos lembrar que, além das posições atômicas, a forma e o volume da célula unitária também podem ser otimizados. A idéia básica é que o átomo sente um conjunto de forças e se move na direção da força resultante, de maneira que a energia total seja minimizada. A configuração de equilíbrio é alcançada quando todas as

forças são iguais a zero ou mais realisticamente quando elas atingem o critério de convergência pré-estabelecido.

A força sobre o átomo α é definida como o negativo da derivada da energia total em relação às posições nucleares, ou seja:

$$\vec{F}_\alpha = -\frac{\partial E_T}{\partial \vec{R}_\alpha}, \quad (2.159)$$

na qual E_T é a energia total do sistema,

$$E_T = \frac{\langle \psi_i | H | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i | \psi_i \rangle}, \quad (2.160)$$

Assumindo $\langle \psi_i | \psi_i \rangle = 1$ e substituindo (2.160) em (2.159) obtemos:

$$\vec{F}_\alpha = -\langle \psi_i | \frac{\partial H}{\partial \vec{R}_\alpha} | \psi_i \rangle - \left\langle \frac{\partial \psi_i}{\partial \vec{R}_\alpha} \middle| H | \psi_i \right\rangle - \langle \psi_i | H \middle| \frac{\partial \psi_i}{\partial \vec{R}_\alpha} \rangle, \quad (2.161)$$

Assim, podemos manter $|\psi_i\rangle$ no estado fundamental e calcular as derivadas parciais para a energia total com respeito às posições nucleares somente.

Na prática, cálculos de primeiro princípios podem levar a valores de densidade eletrônica imprecisos devido ao uso de funções de base incompletas ou devido às funções de base serem dependentes da posição atômica. Assim, correções devem ser adicionadas à força de H-F, fato que foi realizado primeiramente por Pulay (1969). Dentro do esquema de correção de Pulay, o cálculo da força sobre os átomos requer um tratamento analítico da variação de primeira ordem da expressão de energia total quando a posição atômica é deslocada por uma pequena quantidade $\delta \vec{R}_\alpha$. Assim, a força atômica é dada por:

$$\vec{F}_\alpha = -\frac{\delta E_T}{\delta \vec{R}_\alpha} = \left[-Z_\alpha \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\beta (\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|^3} + Z_\alpha \int \frac{\rho(\vec{r})(\vec{R}_\alpha - \vec{r})}{|\vec{R}_\alpha - \vec{r}|^3} d\vec{r} \right] + \left. -\frac{1}{\delta \vec{R}_\alpha} \left(\sum_i \delta \varepsilon_i - \int \rho(\vec{r}) \delta V_{eff}(\vec{r}) d\vec{r} \right) \right], \quad (2.162)$$

na qual ε_i são os autovalores de KS e V_{eff} é o potencial efetivo de KS. A parte entre colchetes em (2.162) é a força de H-F, ou seja, é a força sobre o átomo α , que é descrita pela força eletrostática exercida sobre os núcleos por todas as outras cargas no sistema. Já o último termo na expressão (2.162) consiste na correção da força de H-F e depende do método de solução das equações de KS (Singh, 1994).

O conjunto base do método PAW é composto por ondas parciais e ondas planas. Para as ondas planas as correções da força de H-F são nulas, já que ondas planas são funções de base que não dependem da posição atômica. Porém, ainda é necessário certo cuidado se o volume e a forma da célula unitária estão sendo otimizados. É necessário garantir que o conjunto base seja completo, uma maneira de fazer isso é considerar uma energia de corte alta. Já para a região aumentada (das esferas), temos que as funções de base para essa região dependem dos movimentos dos núcleos, fazendo com que surjam termos adicionais, detalhados nas referências Blöchl (1994) e Kresse & Joubert (1999).

2.7 Dinâmica Molecular

Dinâmica molecular (MD – *Molecular Dynamics*) é uma técnica de simulação computacional usada para calcular propriedades de equilíbrio de um sistema clássico de muitos corpos. Neste contexto, a palavra “clássico” significa que o movimento nuclear das partes constituintes obedecem as leis da mecânica clássica. Somente quando consideramos o movimento translacional de átomos leves (He) e os movimentos translacional e rotacional de moléculas (H_2 , D_2) ou movimentos vibracionais com frequência ν tal que $h\nu > k_B T$ deveríamos nos preocupar sobre efeitos quânticos. A expressão “MD clássica” é usada quando os cálculos das forças sobre os átomos são feitos usando potenciais-modelos (empíricos ou semi-empíricos), que buscam reproduzir os potenciais interatômicos, porém, sem levar em consideração a natureza quântica das interações.

A ideia por detrás das simulações de MD é ser capaz de reproduzir condições experimentais reais, neste sentido procede-se da mesma forma nos dois casos, primeiro prepara-se uma amostra do material que se deseja estudar, ajustam-se os mecanismos para medir as quantidades observáveis (por exemplo, termômetro, manômetro, etc.) e estabelece-se uma taxa de amostragem para obter essas quantidades. O sistema evolui segundo as equações de Newton e um certo tempo é necessário para o sistema atingir o equilíbrio, extraem-se estatísticas da simulação e isto permitirá uma melhor estimativa das quantidades aferidas, comparáveis a experimentos reais.

Para aferir uma quantidade observável em uma simulação de MD deve-se, em primeiro lugar, ser capaz de expressar esta quantidade como uma função das posições e dos momentos das partículas no sistema. Por exemplo, uma definição conveniente da temperatura em um sistema de muitos corpos faz uso do teorema da equi-partição. Assim, temos:

$$\left\langle \frac{mv_\alpha^2}{2} \right\rangle = \frac{k_B T}{2}. \quad (2.163)$$

Em uma simulação, usamos a equação (2.163) como uma definição operacional da temperatura. Na prática, obteríamos a energia cinética total do sistema e dividiríamos este valor pelo número de graus de liberdade N_f . Como a energia cinética total de um sistema flutua, a temperatura pode ser escrita pela seguinte expressão:

$$T(t) = \sum_i \left(\frac{mv_i^2(t)}{k_B N_f} \right). \quad (2.164)$$

As flutuações relativas na temperatura serão da ordem de $(1/\sqrt{N_f})$, sendo assim, para uma estimativa mais precisa, mais amostragens são necessárias.

Um programa de MD típico é construído da seguinte forma: (i) lê-se os parâmetros que especificam as condições iniciais do sistema; (ii) calcula-se as forças sobre todas as partículas; (iii) integra-se as equações de movimento de Newton. Esse passo e o anterior constituem o coração da simulação e são repetidos até que se satisfaça o tempo de evolução do sistema mais o de medida, necessários para as médias estatísticas. (iv) Após completar o *loop* central (passos (ii) e (iii)) conclui-se o cálculo e obtêm-se as médias das quantidades medidas.

Das equações de movimento de Newton, temos:

$$M_\alpha \ddot{\vec{R}}_\alpha = \vec{F}_\alpha = -\frac{\partial E_T}{\partial \vec{R}_\alpha}, \quad (2.165)$$

onde o índice α é aplicado aos 3M graus de liberdade e, dessa forma o movimento dos átomos obedece as leis de movimento clássicas. Para a resolução das equações de Newton é necessário discretizar as equações diferenciais acopladas, ou seja, transformá-las em diferenças finitas, de maneira que a trajetória seja discretizada em passos de tempo, Δt . Dadas as condições iniciais e considerando o potencial de interação (e portanto a força entre as partículas) como funções contínuas e diferenciáveis, temos que a posição, a velocidade e qualquer outra variável dinâmica, podem ser obtidas em um instante de tempo posterior, $t + \Delta t$. O valor de Δt deve ser escolhido de forma adequada, não pode ser tão pequeno que o sistema não consiga evoluir e, não muito grande de modo que as constantes de movimento não fiquem invariantes.

Em nossos cálculos a discretização das equações de movimento ocorreu através do algoritmo de Verlet (1967), em que a primeira e a segunda derivada com respeito ao tempo são trocadas pelas seguintes expressões diferenciais:

$$\dot{\vec{R}}_i(t) \approx \frac{\vec{R}_i(t + \Delta t) - \vec{R}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.166)$$

$$\ddot{\vec{R}}_i(t) \approx \frac{\vec{R}_i(t + \Delta t) - 2\vec{R}_i(t) + \vec{R}_i(t - \Delta t)}{(\Delta t)^2}, \quad (2.167)$$

onde $\vec{R}_i(t)$ representa as posições atômicas atuais, enquanto $\vec{R}_i(t - \Delta t)$ e $\vec{R}_i(t + \Delta t)$ representam, respectivamente, as posições anteriores e posteriores. Podemos reescrever as equações de movimento como equações amortecidas, ou seja,

$$\vec{R}_i(t + \Delta t) = \frac{1}{1+a} \left(2\vec{R}_i(t) - (1-a)\vec{R}_i(t - \Delta t) + \frac{\vec{F}_i(\Delta t)^2}{M_i} \right), \quad (2.168)$$

onde $a = \alpha\Delta t/2$ e o passo de tempo Δt é escolhido de acordo com a precisão desejada. Uma propriedade importante do algoritmo de Verlet é que os erros não se acumulam. Apesar das equações serem apenas aproximadas para qualquer Δt finito, a energia é conservada e as simulações são estáveis para MD longas.

O cálculo da força atuando sobre cada partícula é a parte que mais consome tempo da simulação de MD. Para o caso mais simples de forças interatômicas de pares, o tempo necessário para avaliar estas forças, se usamos uma forma funcional simples de potencial interatômico, escala com N^2 . Em aplicações de MD de sistemas reais, algoritmos mais sofisticados e que demandam mais tempo computacional para o cálculo analítico das forças são usados, incluindo termos de muitos corpos e alguns parâmetros que precisam ser ajustados a partir de dados experimentais. Estes algoritmos tendem a ser muito precisos, mas são específicos, ou seja, modificados para determinados números de coordenação, pressões, temperaturas e outras condições ambientais que podem ser mudadas durante a simulação. Logo, um algoritmo livre de parâmetros para cálculos de força é desejável. Uma maneira de atingir isso consiste em empregar a técnica de MD *ab-initio* que usa as forças atômicas calculadas dentro da metodologia de primeiros-princípios, sem dependência de parâmetros sobre as condições externas e sobre o próprio material. Esta versão de MD requer uma minimização do funcional da densidade autoconsistente completa em cada passo, de maneira a acessar o valor da energia e suas derivadas em cada ponto, que é possível após um completo tratamento quântico do problema.

Para o conhecimento das forças que atuam sobre os átomos, usaremos o teorema de H-F, expressão (2.159). A energia total, E_T , é proveniente dos cálculos de estrutura eletrônica baseados na DFT e no método PAW. O conhecimento das forças permite o cálculo da estrutura de mínima energia, ou seja, o cálculo da estrutura de estado fundamental do sistema.

Assim, no caso de MD *ab-initio* as forças são determinadas diretamente da solução do problema de Mecânica Quântica para os elétrons, enquanto que os núcleos são tratados classicamente.

Existem dois métodos principais de implementação para a MD *ab-initio*, o primeiro (que foi o que utilizamos) divide o problema em duas partes: o movimento dos núcleos e soluções auto-consistentes das equações de KS para os elétrons. A outra aproximação consiste na MD de Car & Parrinello (1985), onde as dinâmicas dos núcleos e o problema quântico dos elétrons são resolvidos no mesmo algoritmo. O movimento eletrônico não é descrito por uma equação de Schrödinger dependente do tempo, mas sim, por uma equação de movimento fictício que mantém os elétrons no estado fundamental.

Existem vários esquemas que podem ser adotados para encontrar o estado fundamental eletrônico. O método direto de fazer isso é via diagonalização da matriz Hamiltoniana que, dependendo da complexidade do sistema, pode ser inviável computacionalmente. Assim, existem métodos alternativos, como por exemplo, *steepest descent* e gradiente conjugado (Ismail-Beigi & Arias, 2000; Teter *et al.*, 1989; Kresse & Furthmüller, 1996), sendo esse último também usado em otimizações estruturais.

Muitas vezes, no entanto, faz-se necessário modificar as condições da simulação de maneira a verificar como o sistema reage sob influência de certas mudanças de condições externas tais como, pressão e temperatura, por exemplo. Em nosso trabalho, empregamos a técnica de *Simulated Annealing* (SA), para a solução do problema de otimização global, que resulta de tratamento térmico, onde se varia a temperatura do sistema. A redução da temperatura deve ser lenta o suficiente para os átomos atingirem seus estados de menor energia.

Sem um controle da temperatura, uma simulação de MD comporta-se como um ensemble microcanônico (NVE). No entanto, como experimentalmente o controle de temperatura é mais fácil de ser obtido, faz-se necessário mudar o ensemble para canônico (NVT), para isso um termostato é necessário para o controle da temperatura. Da expressão (2.163), observamos que a temperatura está relacionada às velocidades das partículas via princípio da equi-partição da energia. Sendo assim, o mais simples termostato, poderia ser obtido por:

$$\vec{v}_i^{escalada} = \sqrt{\frac{T^{desejada}}{T}} \vec{v}_i, \quad (2.169)$$

aplicado a cada passo de tempo, escalando a velocidade das partículas. O algoritmo mais evoluído e aceito na literatura é o do termostato de Nose-Hoover (Nose, 1984; Hoover, 1985),

que leva em consideração um coeficiente de fricção termodinâmico, ζ , e um banho térmico, Q , obtidos via uso de uma aproximação de Lagrangeana estendida.

De forma sucinta, temos:

$$\vec{v}_i^{escalada} = \vec{p}_i / m_i, \quad d\vec{p}_i = (\vec{F}_i - \zeta\vec{p}_i)dt, \quad d\zeta = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{|\vec{p}_i|^2}{m_i} - (3N+1)k_B T \right) dt, \quad (2.170)$$

onde a velocidade é re-escalada levando-se em consideração o coeficiente de fricção e a variável Q que permite o acoplamento do sistema com o reservatório térmico e influencia diretamente nas flutuações ocorridas na temperatura.

A técnica de SA pode ser acoplada a MD para determinar a configuração de mais baixa energia (mínimo global) para o sistema atômico. Entretanto, deve-se levar em consideração que essa técnica é sensível à forma do espaço de fase que está sendo explorado. Para um sistema com muitos átomos, haverá um grande número de configurações possíveis, que são mínimos de energia locais e, o procedimento de SA terá que explorar todo o espaço de fase do sistema para localizar o mínimo local de mais baixa energia.

Suponha-se que tenhamos dois mínimos locais separados por ΔE e, que se deseje obter a posição do mínimo de mais baixa energia através da técnica de SA. Para isso, a energia térmica kT deve ser menor que ΔE , porque caso contrário, as energias dos dois mínimos não poderão ser distinguidas dentro do *smearing* térmico. Se houver uma barreira energética de altura E_B separando os dois mínimos, a configuração iônica poderá se mover entre os dois mínimos locais somente se ganhar ao menos E_B em energia através das flutuações térmicas. O tempo gasto na espera por uma flutuação térmica de tal magnitude é dada por: $\frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E_B}{kT}\right)$, onde ν é a frequência tentativa. Em uma simulação típica com o método de MD, o tempo total da simulação é da ordem de 10-100 vezes $\frac{1}{\nu}$, logo, a probabilidade de que a configuração iônica atravesse uma barreira de energia durante a simulação, é dominada por um fator exponencial. Quando a temperatura é baixa o suficiente para distinguir entre as energias dos mínimos de energia locais ($kT \approx \Delta E$), o tempo para o sistema se mover entre os mínimos de energia é proporcional a $\exp\left(\frac{E_B}{\Delta E}\right)$. O sistema precisa, pelo menos uma vez, se mover entre os mínimos para localizar qual é o mínimo de energia mais baixa. Como o número de mínimos de energia locais aumenta exponencialmente com o número de átomos do sistema, essa técnica é geralmente aplicada para sistemas pequenos.

2.8 VASP – *Vienna Ab-initio Simulation Package*

O método PAW está implementado em vários códigos computacionais, tais como: VASP (Kresse & Hafner, 1994; Kresse & Furthmüller, 1996), GPAW (Mortensen *et al.*, 2005; Enkovaara *et al.*, 2010), CP-PAW (Blöchl, 1994), PWPAW (Holzwarth *et al.*, 2001; Tackett *et al.*, 2001), dentre outros. Para nosso trabalho, escolhemos a implementação existente no pacote computacional VASP (Kresse & Hafner, 1994; Kresse & Furthmüller, 1996), devido ao grande sucesso da implementação computacional, sucesso dos resultados e paralelismo de alta eficiência.

Dentre os possíveis cálculos e propriedades que podem ser determinados com o VASP temos: otimização estrutural, dinâmica molecular, tensor de *stress*, estrutura de bandas, densidade de estados (DOS), propriedades óticas, vibracionais, magnéticas, carga elétrica, momento de dipolo, dentre outros. Alguns dos detalhes técnicos utilizados nesse trabalho são detalhados no Apêndice – Detalhes Computacionais.

3 Clusters de metais de transição 3d, 4d e 5d com 13 átomos

3.1 Introdução

Neste capítulo focaremos, especificamente, em clusters de TMs com 13 átomos, já que 13 é um número mágico de átomos, que leva a uma maior estabilidade para vários elementos de TMs (Yuan *et al.*, 2006; Dong & Gong, 2008), além de constituir uma quantidade de átomos razoável para o estudo sistemático dos 30 TMs. Devido a importância de clusters de 13 átomos, os mesmos têm sido largamente estudados. Existem muitos cálculos de primeiros princípios baseados em DFT que foram realizados para clusters e, em particular, vários para clusters metálicos com 13 átomos. A Tabela 3.1 mostra-nos vários exemplos de trabalhos realizados sobre clusters de 13 átomos.

Tabela 3.1 – Referências bibliográficas para o estudo de clusters com 13 átomos para os 30 TMs, via cálculos de primeiros princípios.

Cluster	Referência
Sc ₁₃	Yuan <i>et al.</i> , 2006; Wang, 2007
Ti ₁₃	Wang <i>et al.</i> , 2004(b)
V ₁₃	Alvarado <i>et al.</i> , 1994; Taneda <i>et al.</i> , 2001; Fielicke <i>et al.</i> , 2004
Cr ₁₃	Cheng & Wang, 1996
Mn ₁₃	Bobadova-Parvanova <i>et al.</i> , 2003; 2005
Fe ₁₃	Dunlap, 1990; Bobadova-Parvanova <i>et al.</i> , 2002; Siper <i>et al.</i> , 2004; Singh & Kroll, 2008
Co ₁₃	Dong & Gong, 2008; Singh & Kroll, 2008; Li & Gu, 1993; Miura <i>et al.</i> , 1994; Liu <i>et al.</i> , 2001; Rodríguez-López <i>et al.</i> , 2003; Chang & Chou, 2004; Zhan <i>et al.</i> , 2005; Aguilera-Granja <i>et al.</i> , 2006; Wang & Johnson, 2007
Ni ₁₃	Singh & Kroll, 2008; Aguilera-Granja <i>et al.</i> , 2006; Parks <i>et al.</i> , 1994; Reuse & Khanna, 1995; Aguilera-Granja <i>et al.</i> , 1998; Futschek <i>et al.</i> , 2006; Longo & Gallego, 2006
Cu ₁₃	Chang & Chou, 2004; Wang & Johnson, 2007; Longo & Gallego, 2006; Erkoç & Shaltaf, 1999; Oviedo & Palmer, 2002; Fernández <i>et al.</i> , 2004; Hsing <i>et al.</i> , 2009; Mazalova <i>et al.</i> , 2009; Guzmán-Ramírez <i>et al.</i> , 2010
Zn ₁₃	Michaelian <i>et al.</i> , 2002; Wang <i>et al.</i> , 2003; Sun <i>et al.</i> , 2008
Y ₁₃	Chang & Chou, 2004; Sun <i>et al.</i> , 2008; Kaiming <i>et al.</i> , 1996
Zr ₁₃	Chang & Chou, 2004; Sun <i>et al.</i> , 2008; Kaiming <i>et al.</i> , 1996
Nb ₁₃	Chang & Chou, 2004; Sun <i>et al.</i> , 2008; Kaiming <i>et al.</i> , 1996; Kumar & Kawazoe, 2002(a)

Mo ₁₃	Chang & Chou, 2004; Sun <i>et al.</i> , 2008; Kaiming <i>et al.</i> , 1996
Tc ₁₃	Chang & Chou, 2004; Wang & Johnson, 2007; Sun <i>et al.</i> , 2008; Kaiming <i>et al.</i> , 1996
Ru ₁₃	Reddy <i>et al.</i> , 1993; Chang & Chou, 2004; Wang & Johnson, 2007; Sun <i>et al.</i> , 2008; Li <i>et al.</i> , 2007
Rh ₁₃	Reddy <i>et al.</i> , 1993; Bae <i>et al.</i> , 2005; Chang & Chou, 2004; Aguilera-Granja <i>et al.</i> , 2006; Wang & Johnson, 2007; Sun <i>et al.</i> , 2008; Jinlong <i>et al.</i> , 1994; Reddy <i>et al.</i> , 1999; Guirado-López <i>et al.</i> , 2000; Aguilera-Granja <i>et al.</i> , 2002; Bae <i>et al.</i> , 2004; Rogan <i>et al.</i> , 2006
Pd ₁₃	Reddy <i>et al.</i> , 1993; Chang & Chou, 2004; Aguilera-Granja <i>et al.</i> , 2006; Wang & Johnson, 2007; Longo & Gallego, 2006; Sun <i>et al.</i> , 2008; Rogan <i>et al.</i> , 2006; Watari & Ohnishi, 1998; Moseler <i>et al.</i> , 2001; Kumar & Kawazoe, 2002(b); Aguilera-Granja <i>et al.</i> , 2007; Mu <i>et al.</i> , 2011
Ag ₁₃	Chang & Chou, 2004; Wang & Johnson, 2007; Longo & Gallego, 2006; Oviedo & Palmer, 2002; Fernández <i>et al.</i> , 2004; Sun <i>et al.</i> , 2008; Rogan <i>et al.</i> , 2006; Zhao <i>et al.</i> , 2001
Cd ₁₃	Chang & Chou, 2004; Michaelian <i>et al.</i> , 2002; Sun <i>et al.</i> , 2008; Zhao, 2001
Lu ₁₃	Bastug <i>et al.</i> , 1999
Ta ₁₃	Sun <i>et al.</i> , 2008
W ₁₃	Sun <i>et al.</i> , 2008
Re ₁₃	Wang & Johnson, 2007; Sun <i>et al.</i> , 2008
Os ₁₃	Wang & Johnson, 2007; Sun <i>et al.</i> , 2008
Ir ₁₃	Chang & Chou, 2004; Wang & Johnson, 2007; Sun <i>et al.</i> , 2008; Zhang <i>et al.</i> , 2004
Pt ₁₃	Chang & Chou, 2004; Wang & Johnson, 2007; Futschek <i>et al.</i> , 2006; Longo & Gallego, 2006; Sun <i>et al.</i> , 2008; Watari & Ohnishi, 1998; Aprà & Fortunelli, 2003; Xiao & Wang, 2004; Kumar & Kawazoe, 2008
Au ₁₃	Chang & Chou, 2004; Wang & Johnson, 2007; Longo & Gallego, 2006; Oviedo & Palmer, 2002; Fernández <i>et al.</i> , 2004; Arratia-Perez <i>et al.</i> , 1989; Häberlen <i>et al.</i> , 1997; Furche <i>et al.</i> , 2002; Häkkinen <i>et al.</i> , 2003; Aprà <i>et al.</i> , 2006; Gruber <i>et al.</i> , 2008; Beret <i>et al.</i> , 2011; Amft <i>et al.</i> , 2012
Hg ₁₃	Wang <i>et al.</i> , 2000; Hartke <i>et al.</i> , 2001

Pela análise da Tabela 3.1 observamos que alguns sistemas são mais estudados que outros na literatura, por exemplo, Rh₁₃, Pd₁₃, Ag₁₃, Pt₁₃ e Au₁₃, enquanto para outros sistemas, raramente se tem algum estudo, por exemplo, Cr₁₃. Quase todos os trabalhos da literatura sobre clusters, com poucas exceções (Sun *et al.*, 2008), focam somente em um ou em poucos sistemas em particular, ou seja, não existem estudos que incluam todos os clusters 3d, 4d e 5d com 13 átomos.

Além disso, poucos trabalhos focam especificamente na busca por estruturas de mais baixa energia, a maioria assume estruturas pré-definidas. Assim, embora vários estudos tenham sido realizados, um entendimento básico das propriedades estruturais e eletrônicas de clusters, como uma função do número atômico, para sistemas 3d, 4d e 5d permanece

incompleto e tais estudos são altamente desejáveis, devido a ampla importância de clusters em nanociência.

A determinação das estruturas de estado fundamental dos clusters não é um problema simples, mesmo para clusters com 13 átomos. Há a questão do grande número de configurações de mínimo local, que aumenta quase exponencialmente com o número de átomos (Baletto & Ferrando, 2005; Rossi & Ferrando, 2009). Além disso, existe a possibilidade de várias dessas configurações de mínimo possuírem energias similares (Sun *et al.*, 2009; Zhang & Fournier, 2009), o que somente amplia o problema.

Nesse contexto, montamos uma estratégia de busca de estruturas de mais baixa energia baseada principalmente em simulações de MD de primeiros princípios e *simulated annealing*. Com isso, além de realizarmos cálculos com DFT, diminuímos o número de configurações avaliadas através da estratégia de busca e obtivemos resultados mais confiáveis do que as aproximações mais simplificadas.

Dessa forma, empregando cálculos de primeiros princípios, buscamos obter o entendimento das tendências estruturais e eletrônicas, como função da ocupação dos estados d (número atômico) para os clusters. Buscamos também fornecer uma análise comparativa de todos os sistemas 3d, 4d e 5d, estudando as propriedades estruturais e eletrônicas de clusters de 13 átomos dos 30 TMs.

Primeiramente aplicamos e testamos nossa metodologia de cálculo aos TMs na fase cristalina para os 30 elementos. Então, discutimos e aplicamos a estratégia de obtenção das estruturas de mais baixa energia para os clusters de TMs com 13 átomos. Para obter um melhor entendimento das tendências da estrutura atômica e geométrica dos clusters de 13 átomos, calculamos a energia de ligação, número de coordenação efetivo (ECN - *Effective Coordination Number*), comprimento médio de ligação, momento magnético total e frequências vibracionais. Finalmente, realizamos uma análise geral dos resultados obtidos.

3.2 Propriedades dos cristais de metais de transição

Como teste inicial para nossa metodologia, realizamos os cálculos para a fase cristalina de cada um dos 30 TMs. Para isso utilizamos o funcional de troca e correlação PBE (Perdew *et al.*, 1996), que é o mais amplamente usado e descreve bem os sistemas em questão (Haas *et al.*, 2009). Utilizamos as estruturas cristalinas obtidas experimentalmente para cada um dos TMs e que são reportadas na literatura como sendo as mais estáveis (Kittel, 1996). Nos casos específicos de Mn e Hg, que cristalizam nas estruturas cúbica complexa e

romboédrica, respectivamente, realizamos cálculos para as estruturas fcc, bcc e hcp, e utilizamos em nosso trabalho a estrutura mais estável entre as mencionadas. Determinamos as constantes de rede de equilíbrio (a_0 , c_0) e a energia de coesão, E_{coh} , que são sumarizadas na Tabela 3.2. Para os cálculos das constantes de rede empregamos cálculos em que se determina o tensor de *stress*, demais informações dos cálculos são apresentados no Apêndice – Detalhes Computacionais. Para o cálculo da energia de coesão dos cristais usamos a seguinte definição:

$$E_{coh} = E_{tot}^{cristal/átomo} - E_{tot}^{átomolivre}, \quad (3.1)$$

onde $E_{tot}^{cristal/átomo}$ é a energia total por átomo dos cristais e $E_{tot}^{átomolivre}$ é a energia total dos átomos livres.

Tabela 3.2 – Constantes de rede de equilíbrio, a_0 e c_0 , raio atômico estimado, r_{TM} , e energias de coesão, E_{coh} , para os 30 TMs. Os números entre parênteses são os desvios (em %) em relação aos valores experimentais (Kittel, 1996).

cristal TM	a_0 (Å)	c_0 (Å)	r_{TM} (Å)	E_{coh} (eV)	cristal TM	a_0 (Å)	c_0 (Å)	r_{TM} (Å)	E_{coh} (eV)
Sc	3,32	5,19	1,63	-4,13	Ru	2,73	4,31	1,35	-6,66
(hcp)	(+0,30)	(-1,51)	(-0,61)	(-5,56)	(hcp)	(+0,74)	(+0,70)	(+0,75)	(+1,19)
Ti	2,94	4,64	1,45	-5,26	Rh	3,85	-	1,36	-5,69
(hcp)	(-0,33)	(-0,80)	(-0,68)	(-7,79)	(fcc)	(+1,32)	-	(+0,74)	(+1,04)
V	3,00	-	1,34	-5,35	Pd	3,96	-	1,40	-3,65
(bcc)	(-0,90)	-	(-0,74)	(-0,74)	(fcc)	(+1,77)	-	(+1,45)	(+6,16)
Cr	2,85	-	1,27	-4,05	Ag	4,16	-	1,47	-2,48
(bcc)	(-1,04)	-	(-0,78)	(+1,21)	(fcc)	(+1,68)	-	(+1,38)	(+15,93)
Mn	2,49	4,02	1,24	-3,79	Cd	3,02	5,86	1,57	-1,65
(hcp)	(-)	(-)	(-1,59)	(-)	(hcp)	(+1,32)	(+4,09)	(0,00)	(-29,69)
Fe	2,84	-	1,27	-4,88	Lu	3,53	5,47	1,73	-4,14
(bcc)	(-1,04)	-	(0,00)	(-12,29)	(hcp)	(+0,84)	(-1,44)	-	(+6,54)
Co	2,50	4,03	1,25	-4,97	Hf	3,20	5,05	1,58	-6,42
(hcp)	(+0,39)	(-0,98)	(0,00)	(-11,67)	(hcp)	(+0,31)	(0,00)	(0,00)	(+0,31)
Ni	3,52	-	1,25	-4,75	Ta	3,32	-	1,48	-8,10
(fcc)	(0,00)	-	(0,00)	(-6,52)	(bcc)	(+0,60)	-	(+0,68)	(0,00)
Cu	3,63	-	1,28	-3,51	W	3,19	-	1,42	-8,29
(fcc)	(+0,55)	-	(0,00)	(-0,56)	(bcc)	(+0,94)	-	(+0,71)	(+6,85)
Zn	2,68	4,83	1,38	-1,09	Re	2,78	4,49	1,39	-7,74
(hcp)	(+0,74)	(-2,42)	(-0,72)	(+19,25)	(hcp)	(+0,71)	(+0,66)	(+0,72)	(+3,61)
Y	3,66	5,69	1,80	-4,19	Os	2,76	4,35	1,36	-8,32
(hcp)	(+0,27)	(-0,69)	(0,00)	(+4,11)	(hcp)	(+0,73)	(+0,69)	(+0,74)	(-1,80)
Zr	3,24	5,18	1,61	-6,15	Ir	3,88	-	1,37	-7,30
(hcp)	(+0,30)	(+0,57)	(+0,62)	(+1,60)	(fcc)	(+1,04)	-	(+0,74)	(-4,93)
Nb	3,31	-	1,48	-7,01	Pt	3,97	-	1,41	-5,58
(bcc)	(+0,30)	-	(+0,68)	(+7,39)	(fcc)	(+1,25)	-	(+1,44)	(+4,45)
Mo	3,17	-	1,41	-6,24	Au	4,17	-	1,48	-2,98
(bcc)	(+0,63)	-	(+0,71)	(+8,50)	(fcc)	(+2,15)	-	(+2,78)	(+21,78)
Tc	2,76	4,42	1,37	-6,87	Hg	3,55	5,62	1,76	-0,17
(hcp)	(+0,72)	(+0,45)	(+0,74)	(-0,29)	(hcp)	(-)	(-)	(+12,10)	(-)

Assim, temos que os cálculos utilizando o funcional PBE produzem valores de constantes de rede que estão em boa concordância com os valores experimentais (Kittel,

1996), com um valor médio de erro que é de aproximadamente $\pm 0,97\%$. A tendência observada ao longo das séries 4d e 5d é que os valores de constante de rede, em geral, são superestimados, enquanto que para a série 3d temos alguns casos em que a constante de rede é subestimada como, por exemplo, Ti, V, Cr e Fe.

Para as energias de coesão a concordância com os valores experimentais é razoável, com um desvio médio em torno de 7,10%. Cabe ressaltar que temos casos extremos onde o desvio em relação ao valor experimental pode ir de -0,74 (V), -0,56 (Cu), -0,29 (Tc), 0,00 (Ta) e 0,31% (Hf) até valores de -29,69 (Cd), -12,29 (Fe), 15,93 (Ag), 19,25 (Zn) e 21,78% (Au). Com exceção do Cu, temos que os menores erros na energia de coesão são encontrados para os TMs com menos da metade da camada d preenchida, enquanto os maiores erros são achados para os TMs com toda (ou quase toda) a camada d preenchida.

Em suma, obtivemos valores das constantes de rede e energias de coesão que concordam razoavelmente bem com os dados experimentais (Kittel, 1996). Ainda, comparando os dados da Tabela 3.2 com trabalhos reportados na literatura, encontramos uma boa concordância (Mattsson *et al.*, 2008; Haas *et al.*, 2009(a); Csonka *et al.*, 2009). Sendo assim, podemos concluir que nossa metodologia de cálculo é adequada para a aplicação aos cálculos de clusters.

3.3 Geração das estruturas atômicas com 13 átomos

No que diz respeito à geração das estruturas atômicas de clusters com 13 átomos, um aspecto relevante deve ser entendido. A determinação da configuração atômica de clusters contendo N átomos é um problema complexo, pois envolve o tratamento de $3N-6$ 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), usando outro tipo de potencial empírico, encontraram 1505 mínimos locais para clusters com 13 átomos.

Ao longo dos anos algoritmos de otimização global têm sido desenvolvidos para determinar o mínimo global, utilizando um número consideravelmente menor de configurações. Como exemplos desses algoritmos temos os já mencionados GA, BHMC, *conformational space annealing*, TSDS e MD. A aplicação desses métodos requer o uso de

cálculos de energia total, o qual pode ser feito com potenciais empíricos, semi-empíricos, assim como, potenciais provenientes da DFT. Na maioria das vezes alguns desses algoritmos, GA, BHMC e TSDS, são combinados com potenciais empíricos ou semi-empíricos para diminuir o alto custo computacional que seria proveniente da combinação destes algoritmos com a DFT. Por exemplo, a combinação de BHMC com DFT é computacionalmente cara e restrita para sistemas com poucos átomos (Gehrke & Reuter, 2009). O custo computacional, geralmente, está relacionado ao grande número de configurações avaliadas. Potenciais empíricos apresentam um menor custo computacional (várias ordens de magnitude), porém possuem deficiências em fornecer uma descrição correta da estrutura atômica de nanoclusters (Baletto & Ferrando, 2005) e, por conseguinte, podem fornecer estruturas de estado fundamental erradas.

Portanto, o uso de cálculos de primeiros princípios combinados com algoritmos como GA e BHMC, é proibitivo para um estudo completo dos 30 TMs, devido ao enorme número de configurações que devem ser avaliadas para se obter a estrutura de estado fundamental. Dessa forma, utilizamos uma estratégia baseada em um conjunto de passos para obter um grupo razoável de estruturas de mais baixa energia que, posteriormente, são otimizadas e, que serão utilizadas para a discussão de tendências estruturais e eletrônicas das séries 3d, 4d e 5d.

Primeiramente, empregamos simulações de MD com *simulated annealing* como geradoras de configurações de entrada para minimizações convencionais (gradiente conjugado). Os cálculos de MD foram utilizados dentro do esquema do *simulated annealing*, onde o sistema estudado parte de altas temperaturas e então é resfriado. As altas temperaturas permitem que o sistema atômico explore o espaço configuracional, vencendo barreiras de potencial e, dessa forma, obtenha-se o mínimo global de energia. Quando a temperatura decresce, os átomos nos clusters são progressivamente “congelados” em suas posições de equilíbrio. No caso de um decréscimo logarítmico da temperatura em relação ao tempo ter-se-ia a convergência para o mínimo global.

Para esses cálculos de MD usamos um passo de tempo de 2 – 4 fs, com a MD sendo calculada por um tempo de 30 – 60 ps. Ao longo desse intervalo de tempo empregamos o seguinte procedimento: uma estrutura sem simetria foi selecionada e aquecida durante poucos picosegundos, acima da temperatura de fusão, para remover seu histórico configuracional. Então, o sistema é resfriado até uma temperatura particular e se aplica MD a uma temperatura constante por alguns picosegundos. Este procedimento é repetido até a temperatura ser zero. Configurações atômicas são selecionadas ao longo da simulação (ver Figura 3.1) e, posteriormente otimizadas. A qualidade das estruturas depende, primeiramente, do tempo de

cálculo da MD (número de picosegundos) e, posteriormente, do número de estruturas na amostragem final.

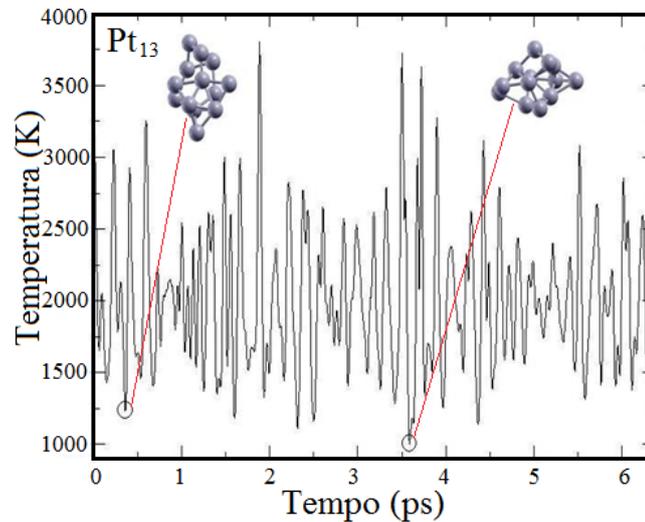


Figura 3.1 – MD para o cluster de Pt_{13} , na qual duas estruturas são selecionadas.

Verificamos que nossas simulações de MD com *simulated annealing* possuem dificuldades em gerar configurações de alta simetria como, por exemplo, o icosaedro (ICO – I_h) ou o cuboctaedro (CUB – O_h). Esse fato pode ser atribuído a escala de tempo relativamente curta das simulações. Porém, é bem conhecido que vários elementos da tabela periódica possuem estruturas de alta simetria como estruturas de estado fundamental. Assim, incluímos em nossos cálculos 5 estruturas de alta simetria mais comumente conhecidas para clusters com 13 átomos, mostradas na Figura 3.2 e nomeadas respectivamente: ICO (I_h) (Baletto & Ferrando, 2005; Mackay, 1962), CUB (O_h) (Baletto & Ferrando, 2005), *buckled biplanar* (BBP, C_{2v}) (Chang & Chou, 2004), *hexagonal bilayer* (HBL, C_{3v}) (Dong & Gong, 2008; Wang & Johnson, 2007; Sun *et al.*, 2008; Futschek *et al.*, 2005) e *double simple cubic* (DSC) (Wang & Johnson, 2007; Sun *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2004).

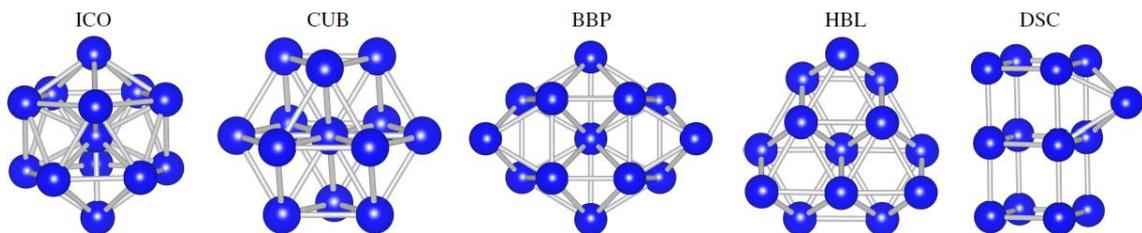


Figura 3.2 – Configurações simétricas calculadas para os clusters de 13 átomos para os 30 metais de transição.

Essas estruturas de alta simetria foram selecionadas por suas topologias (mais empacotadas: ICO e CUB, em camadas: BBP e HBL e abertas: DSC) e, por sua energética, conforme cálculos DFT (Dong & Gong, 2008; Bae *et al.*, 2005; Chang & Chou, 2004).

As estruturas ICO (I_h) e CUB (O_h) são estruturas de alta simetria e bastante compactas, apresentando alta coordenação e somente dois átomos não equivalentes, o átomo central e 12 átomos que formam a camada externa. As estruturas BBP (C_{2v}) e HBL (C_{3v}) são estruturas em camadas. A BBP possui duas camadas, a primeira 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 laterais de um dos cubos. O cluster CUB é derivado da estrutura cúbica de face centrada. A estrutura HBL difere da estrutura CUB por alguns átomos, apresentando como origem a estrutura hcp. A estrutura BBP difere da estrutura HBL devido as diferentes posições atômicas na segunda camada, que formam um quadrado com mais dois átomos localizados nas bordas opostas. O número de coordenação para as estruturas do tipo camada, HBL e BBP, é intermediário entre estruturas compactas e abertas. Já a estrutura DSC, é uma estrutura de geometria mais aberta, com a máxima presença possível de cubos o que implica em um pequeno número de coordenação. As otimizações geométricas dessas estruturas de alta simetria foram realizadas com e sem vínculos de simetria, a fim de identificar possíveis quebras de simetria. Cabe destacar, que essas cinco estruturas, mostradas na Figura 3.2, são as únicas estruturas externas que empregamos, isto é, todas as outras configurações são obtidas com nossa estratégia de geração de estruturas.

Elementos que são vizinhos na tabela periódica podem ter a mesma estrutura de estado fundamental, como por exemplo, Rh, Pd e Ag, que cristalizam na mesma estrutura cúbica de face centrada (fcc). Assim, esperaríamos que uma tendência similar pudesse também ser verdadeira para clusters. Desta forma, realizamos um cruzamento estrutural (*crossover*) entre os diferentes sistemas, ou seja, utilizamos como estruturas de partida para otimizações dos clusters de um elemento *A*, aquelas obtidas como mais estáveis para um elemento *B* e vice-versa.

Também levamos em consideração diferentes configurações de spin em nossos cálculos, como os ordenamentos ferromagnético (FM), antiferromagnético (AFM) e ferrimagnético (FIM), fato que é particularmente importante para sistemas como V_{13} , Cr_{13} ,

Mn₁₃, etc. Finalmente, após todas essas etapas, simulações de MD foram realizadas a uma temperatura constante de 300 K a fim de checar a estabilidade dos sistemas selecionados.

Usando o procedimento de geração de estruturas descrito anteriormente, calculamos em torno de 45 configurações para cada sistema, realizando cálculos que levam em consideração efeitos relativísticos para os estados de caroço, a aproximação escalar-relativística para elétrons de valência, ou seja, sem levar em consideração efeitos do acoplamento spin-órbita (SOC). A nomenclatura adotada para tais cálculos é DFT-PBE. Posteriormente, para entendermos o papel do SOC na estrutura atômica de clusters de 13 átomos de TMs realizamos otimizações geométricas adicionais levando em conta efeitos de SOC para os estados de valência, cálculos esses designados por DFT-PBE+SOC. Assim, um conjunto de configurações de mais baixa energia foi identificado e as seguintes propriedades foram calculadas: energia total relativa, energia de ligação, ECN, comprimento médio de ligação, momento magnético total e frequência vibracional.

3.4 Energia total relativa

As energias totais relativas dos clusters com 13 átomos, ΔE_{tot} , são dadas em relação à energia total do cluster ICO ideal, E_{tot}^{ICO} , e são calculadas por:

$$\Delta E_{tot} = E_{tot}^{cluster} - E_{tot}^{ICO}, \quad (3.2)$$

onde $E_{tot}^{cluster}$ é a energia total de uma configuração particular. Os resultados de ΔE_{tot} para todos os sistemas e configurações são mostrados na Figura 3.3, enquanto que os resultados para CUB, BBP, HBL, DSC e LOW são resumidos na Tabela 3.3. Um valor negativo (positivo) de ΔE_{tot} indica um cluster com energia mais baixa (alta) que o cluster ICO com simetria I_h .

Encontramos que as magnitudes das diferenças de energia total entre as configurações de mais baixa energia e as de mais alta energia mostram uma forte dependência da ocupação dos estados d. É importante ressaltar que estruturas compactas (ICO) e abertas (DSC) foram calculadas para todos os sistemas e, assim, as magnitudes das diferenças de energia relativas podem fornecer alguns *insights*. Por exemplo, para elementos com uma grande ocupação de estados d, tais como Co, Ni, Cu, Zn, Rh, Pd, Ag, Cd, Au e Hg a diferença de energia entre a estrutura de mais baixa energia e a de mais alta energia é menor que 2,50 eV. Para a maioria dos sistemas restantes com pequena ocupação dos estados d, as diferenças de energia são de 4,00 - 7,00 eV. Existem também, casos particulares, como por exemplo, Hg₁₃, para o qual a

diferença de energia entre a estrutura de mais baixa energia (compacta) e a de mais alta energia (aberta) é de 0,37 eV, que pode ser explicada pelas fracas interações de van der Waals entre os átomos de Hg (Wang *et al.*, 2000).

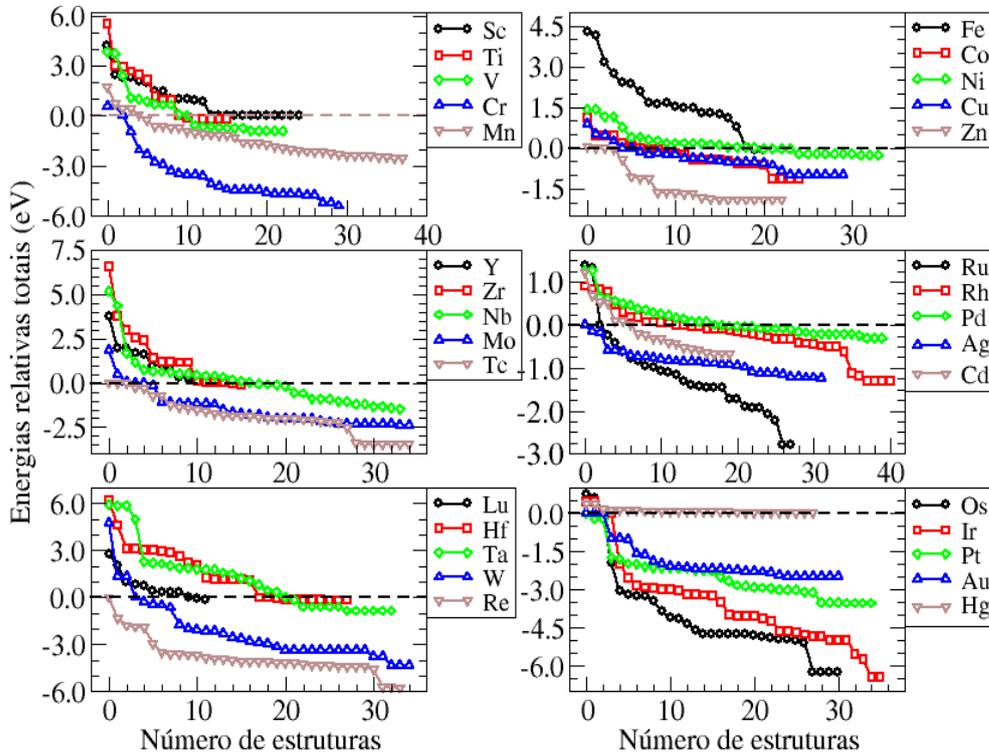


Figura 3.3 – Energias relativas totais, ΔE_{tot} , para todas as configurações de clusters calculadas em relação a configuração ICO ideal (linha tracejada).

3.5 Energia de ligação

Calculamos também a energia de ligação por átomo, E_b , para os clusters de mais baixa energia. Com E_b dada por:

$$E_b = E_{tot}^{LOW/\acute{a}tomo} - E_{tot}^{\acute{a}tomolivre}, \quad (3.3)$$

onde $E_{tot}^{LOW/\acute{a}tomo}$ é a energia total por átomo da configuração mais estável, enquanto $E_{tot}^{\acute{a}tomolivre}$ é a energia total do átomo livre. Os resultados são mostrados na parte (a) da Figura 3.4.

Encontramos que a energia de ligação, como função do número atômico, mostra uma forma similar quando comparada a energia de coesão dos respectivos sólidos, como pode ser observado na Figura 3.4. Mesmo os picos observados para Cr, Mn e Mo, são bem reproduzidos nos cálculos de clusters de mais baixa energia. Verificamos também, que as energias de coesão possuem excelente concordância com os valores reportados na literatura (Kittel, 1996).

Tabela 3.3 – Energias totais relativas (em eV) e momento magnético total (em μ_B) calculados sem SOC para os estados de valência.

ΔE_{tot}	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
ICO	0,00 (19)	0,00 (6)	0,00 (7)	0,00 (20)	0,00 (33)	0,00 (44)	0,00 (31)	0,00 (8)	0,00 (5)	0,00 (0)
CUB	+2,40 (3)	+2,65 (10)	+3,70 (15)	+0,60 (4)	+0,41 (47)	+2,39 (40)	+0,46 (27)	+1,15 (6)	+0,50 (1)	+0,06 (0)
DSC	+4,17 (5)	+5,49 (2)	+3,82 (1)	-0,95 (12)	+1,68 (43)	+4,30 (40)	+1,12 (27)	+1,41 (10)	+0,88 (1)	-0,43 (2)
BBP	+2,04 (7)	+2,47 (2)	+2,39 (11)	-2,06 (20)	+0,72 (41)	+1,48 (40)	-0,47 (25)	+0,13 (10)	-0,44 (1)	-1,06 (0)
HBL	+2,25 (5)	+2,94 (2)	+0,97 (9)	-3,45 (14)	-1,17 (29)	+1,65 (40)	-1,14 (27)	+0,16 (12)	-0,39 (1)	-1,11 (0)
LOW	0,00 (19)	-0,21 (6)	-0,94 (1)	-5,41 (0)	-2,55 (3)	-0,10 (44)	-1,14 (27)	-0,27 (10)	-0,98 (1)	-1,90 (0)
ΔE_{tot}	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
ICO	0,00 (19)	0,00 (6)	0,00 (3)	0,00 (10)	0,00 (13)	0,00 (12)	0,00 (17)	0,00 (8)	0,00 (5)	0,00 (0)
CUB	+1,97 (3)	+3,79 (10)	+4,34 (1)	+0,04 (2)	-0,74 (5)	+1,37 (18)	+0,85 (19)	+0,65 (6)	-0,14 (1)	+0,09 (0)
DSC	+3,76 (3)	+6,55 (0)	+5,17 (1)	+1,85 (0)	-1,27 (3)	-2,81 (4)	-1,31 (9)	+1,27 (6)	-1,08 (1)	+0,53 (0)
BBP	+1,60 (7)	+2,55 (2)	+0,74 (1)	-1,08 (2)	-1,61 (5)	-0,85 (6)	-0,20 (17)	-0,01 (4)	-0,80 (1)	-0,31 (0)
HBL	+1,68 (5)	+3,01 (2)	+0,37 (3)	-1,16 (2)	-3,46 (1)	-1,72 (8)	-0,25 (5)	-0,18 (2)	-0,73 (1)	-0,21 (0)
LOW	0,00 (19)	-0,08 (6)	-1,48 (1)	-2,57 (0)	-3,46 (1)	-3,20 (2)	-1,31 (9)	-0,32 (6)	-1,25 (1)	-0,69 (0)
ΔE_{tot}	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
ICO	0,00 (13)	0,00 (6)	0,00 (7)	0,00 (6)	0,00 (13)	0,00 (2)	0,00 (11)	0,00 (2)	0,00 (5)	0,00 (0)
CUB	+2,00 (5)	+3,14 (4)	+4,96 (3)	-0,47 (2)	-1,87 (7)	+0,71 (2)	+0,46 (19)	-0,24 (6)	-0,98 (1)	+0,05 (0)
DSC	+2,78 (3)	+6,21 (0)	+5,84 (3)	+1,34 (0)	-3,54 (1)	-6,26 (4)	-6,41 (3)	-2,25 (4)	-1,00 (1)	+0,37 (0)
BBP	+0,82 (7)	+2,21 (2)	+1,18 (1)	-1,98 (2)	-3,69 (7)	-3,44 (4)	-2,98 (3)	-2,01 (4)	-1,88 (1)	+0,08 (0)
HBL	+0,98 (5)	+3,02 (2)	+2,18 (1)	-2,05 (0)	-5,76 (5)	-4,75 (4)	-3,19 (11)	-2,16 (0)	-2,24 (1)	+0,06 (0)
LOW	-0,13 (13)	-0,16 (6)	-0,85 (1)	-4,32 (0)	-5,76 (5)	-6,26 (4)	-6,68 (3)	-3,53 (2)	-2,65 (1)	0,00 (0)

Visto que observamos um comportamento similar para as energias de coesão e ligação em relação ao número atômico para os clusters de 13 átomos e suas fases cristalinas, os mesmos mecanismos usados para explicar estas tendências na fase cristalina podem ser aplicados para os clusters com 13 átomos, ou seja, o conceito de níveis ligantes e antiligantes pode ser usado para explicar a variação da energia de coesão com o número atômico. O aumento na ocupação dos estados ligantes faz com que E_b e E_{coh} decresçam, até que para a

ocupação de metade da camada d temos os mínimos nas curvas de E_b e E_{coh} em função do número atômico. Com a ocupação dos estados antiligantes os valores de E_b e E_{coh} aumentam até a completa ocupação da camada d.

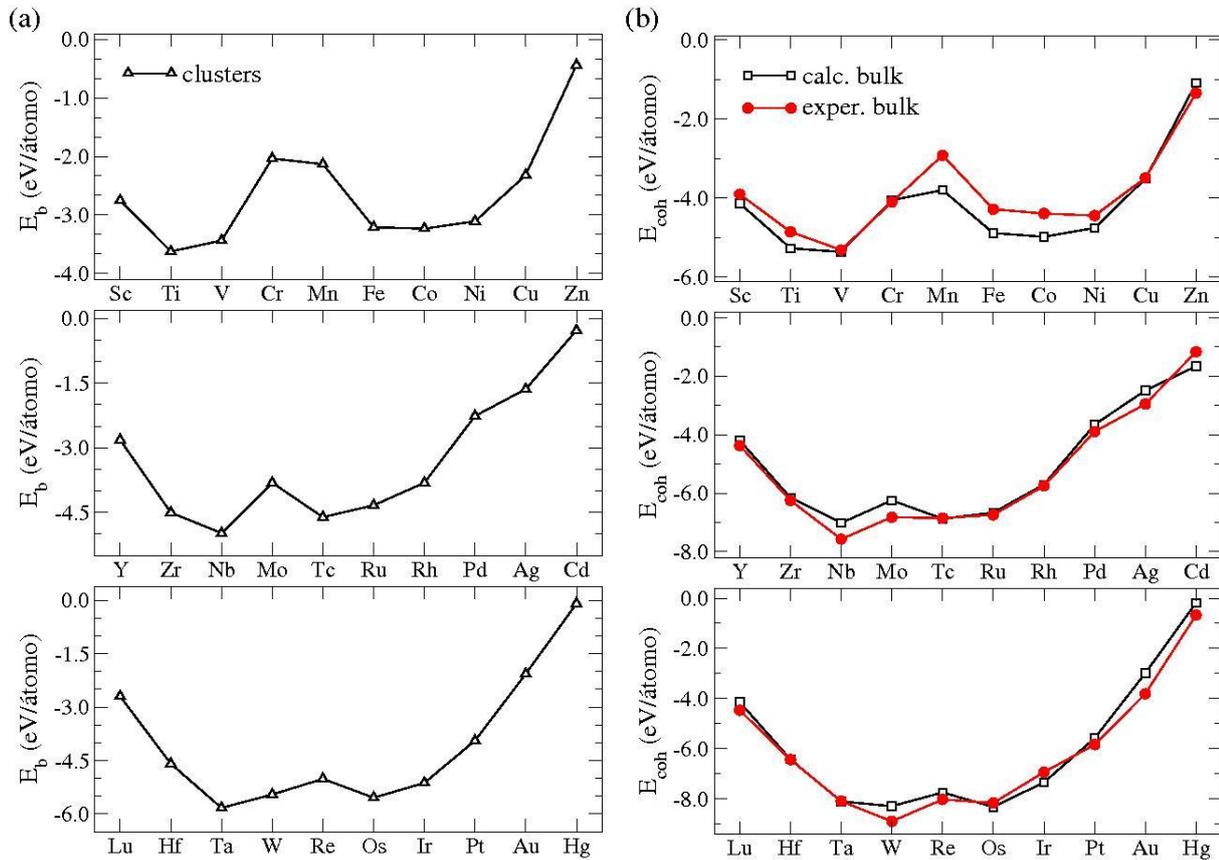


Figura 3.4 – (a) Energias de ligação, E_b , dos clusters com 13 átomos nas configurações de mais baixa energia. (b) Energias de coesão, E_{coh} , dos *bulk* para os TM, obtidos da Tabela 3.2 (linha preta – quadrado) e valores de E_{coh} provenientes da literatura (Kittel, 1996) (linha vermelha – círculo).

Para partículas muito grandes (milhares de átomos), é bem conhecido que E_b deveria se aproximar do valor para E_{coh} (Baletto & Ferrando, 2005) e, assim, é interessante comparar a magnitude de E_b com respeito aos valores de E_{coh} . Dessa forma, calculamos a porcentagem de E_b em relação a E_{coh} e encontramos os seguintes valores: para os sistemas 3d as porcentagens vão de 56,20 a 68,69%, representando um valor médio de 64,69%; para os sistemas 4d as porcentagens estão entre 61,22 e 73,17%, com um valor médio de 66,66% e; para os sistemas 5d as porcentagens possuem valores entre 64,72 e 71,97%, dando um valor médio de 68,33%. Nesse sentido, em média, as energias de ligação das estruturas de mais baixa energia apresentam porcentagens similares em relação a energia de coesão dos respectivos cristais.

3.6 Efeitos do acoplamento spin-órbita na estrutura atômica

Para entendermos o papel do SOC na estrutura atômica de clusters de TMs com 13 átomos realizamos cálculos DFT-PBE+SOC para os elementos 4d e 5d, haja vista o prévio conhecimento de que efeitos de SOC são importantes para elementos pesados da tabela periódica. Selecionamos um conjunto de seis estruturas, sendo elas: ICO, CUB, BBP, HBL, DSC e LOW (a configuração de mais baixa energia), o que permitiu testarmos a influência do SOC para os diferentes padrões estruturais, cobrindo assim estruturas do tipo fechada (ICO e CUB), em camada (BBP e HBL), aberta (DSC) e para a estrutura LOW.

Estas estruturas foram inicialmente otimizadas sem SOC (DFT-PBE), como os resultados mostrados na Tabela 3.3. Posteriormente, cálculos DFT-PBE+SOC foram realizados para as geometrias DFT-PBE fixas e, então, otimizamos tais estruturas com DFT-PBE+SOC; os resultados são mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 – Energias totais relativas (em eV) calculadas com SOC para os estados de valência. Os números entre parênteses são cálculos com SOC para configurações atômicas fixas sem SOC.

ΔE_{tot}	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
ICO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CUB	(+1,97) +1,97	(+3,82) +3,82	(+4,38) +4,32	(+0,03) -0,02	(-0,78) -0,79	(+1,39) +1,34	(+0,78) +0,78	(+0,65) +0,56	(-0,13) -0,13	(+0,08) +0,08
DSC	(+3,79) +3,76	(+6,55) +6,54	(+5,21) +5,21	(+1,85) +1,84	(-1,28) -1,28	(-2,77) -2,77	(-1,34) -1,34	(+1,32) +1,32	(-1,07) -1,07	(+0,49) +0,49
BBP	(+1,60) +1,60	(+2,59) +2,59	(+0,78) +0,69	(-1,06) -1,06	(-1,61) -1,61	(-0,82) -0,82	(-0,27) -0,27	(+0,01) +0,01	(-0,79) -0,79	(-0,32) -0,32
HBL	(+1,69) +1,69	(+3,04) +3,04	(+0,41) +0,41	(-1,15) -1,15	(-3,46) -3,46	(-1,67) -1,73	(-0,52) -0,58	(-0,16) -0,20	(-0,72) -0,72	(-0,21) -0,21
LOW	(0,00) 0,00	(-0,05) -0,05	(-1,44) -1,44	(-2,56) -2,56	(-3,47) -3,47	(-3,14) -3,16	(-1,34) -1,34	(-0,29) -0,29	(-1,23) -1,23	(-0,69) -0,69
ΔE_{tot}	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
ICO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CUB	(+2,00) +1,97	(+3,20) +3,20	(+4,87) +4,87	(-0,33) -0,38	(-1,99) -2,00	(+0,40) +0,39	(+0,33) +0,32	(-0,16) -0,21	(-0,93) -0,95	(+0,05) +0,05
DSC	(+2,72) +2,64	(+6,26) +6,26	(+5,92) +5,92	(+1,53) +1,53	(-3,58) -3,58	(-6,19) -6,20	(-6,38) -6,38	(-1,78) -1,78	(-0,85) -0,85	(+0,37) +0,37
BBP	(+0,84) +0,84	(+2,27) +2,27	(+1,25) +1,25	(-1,81) -1,81	(-3,68) -3,68	(-3,42) -3,44	(-3,25) -3,26	(-1,83) -1,85	(-1,71) -1,71	(+0,07) +0,07
HBL	(+0,99) +0,99	(+3,07) +3,07	(+2,25) +1,79	(-1,86) -1,93	(-5,82) -5,84	(-4,72) -4,73	(-3,26) -3,27	(-1,75) -1,78	(-2,04) -2,04	(+0,05) +0,05
LOW	(-0,11) -0,11	(-0,12) -0,12	(-0,77) -0,77	(-4,12) -4,12	(-5,82) -5,84	(-6,19) -6,20	(-6,57) -6,58	(-3,10) -3,11	(-2,31) -2,34	(0,00) 0,00

Encontramos que clusters não relaxados e os completamente relaxados, com DFT-PBE+SOC, geram as mesmas diferenças de energias relativas em relação à configuração ICO ideal. Assim, relaxações atômicas com SOC para os estados de valência, podem ser desprezadas, ao menos para a maioria dos clusters metálicos com 13 átomos de elementos 4d

e 5d. Esta informação é útil, já que otimizações geométricas com DFT-PBE+SOC são muito caras computacionalmente.

Para os sistemas 4d, as diferenças de energias relativas são praticamente as mesmas com DFT-PBE e DFT-PBE+SOC. Porém, para alguns dos sistemas 5d, a ΔE_{tot} muda levemente. Por exemplo, para Pt₁₃ e Au₁₃ ΔE_{tot} muda de algo em torno de 0,42 e 0,31 eV, respectivamente, enquanto que para o restante dos sistemas 5d o valor de ΔE_{tot} é menor que 0,20 – 0,10 eV. Por conseguinte, Pt e Au são os sistemas mais afetados, fato já esperado, devido aos grandes números atômicos.

Para configurações atômicas em que as diferenças de energia relativa são de aproximadamente 0,10 eV, notamos uma mudança na estabilidade relativa entre as estruturas. Contudo, as diferenças de energias relativas entre estruturas compactas e abertas possuem valores entre 2,50 e 7,00 eV (exceto para Hg₁₃). Assim, é improvável que o SOC possa mudar a estabilidade relativa das diferentes configurações, fato que é comprovado pelos dados da Tabela 3.4.

Para o caso particular do cluster de Au₁₃, encontramos que o SOC possui um papel relevante na estrutura atômica, onde ocorre uma competição energética entre estruturas 2D e 3D. Na literatura, reporta-se que clusters de Au aniônicos com poucos átomos possuem uma forte preferência por estruturas planares (Häkkinen *et al.*, 2003), o que está de acordo com nossos cálculos sem SOC para clusters de Au₁₃ neutros. A estrutura 2D de mínima energia que encontramos é 0,15 eV mais baixa em energia do que a configuração de mais baixa energia 3D. Todavia, a estabilidade relativa das estruturas 2D e 3D, muda quando o SOC é levado em conta para os estados de valência, ou seja, a configuração 3D passa a ser 0,10 eV mais baixa em energia que a estrutura planar 2D, que é consistente com observações experimentais (Häkkinen *et al.*, 2003). Assim, SOC possui um importante papel na estabilização das configurações 3D para Au₁₃ e, seria interessante entender o papel do SOC na competição entre clusters 2D e 3D, para partículas de Au menores. Entre todos os clusters estudados com 13 átomos, somente Au₁₃ é o sistema em que há uma clara competição de estruturas 2D e 3D.

3.7 Estrutura atômica dos clusters

As estruturas de mais baixa energia para os clusters TM₁₃ são mostradas na Figura 3.5. De todos os sistemas calculados, somente três possuem a configuração ICO ideal, sendo eles

Sc_{13} , Y_{13} e Hg_{13} , enquanto oito sistemas possuem a configuração ICO distorcida como estrutura de mais baixa energia, sendo eles Ti_{13} , V_{13} , Cr_{13} , Mn_{13} , Fe_{13} , Zr_{13} , Lu_{13} e Hf_{13} . Assim, podemos concluir que os sistemas 3d possuem uma maior preferência por estruturas mais empacotadas do que os sistemas 4d e 5d. O ganho em energia devido às distorções, é menor que 0,25 eV para Ti_{13} , Fe_{13} , Zr_{13} , Lu_{13} e Hf_{13} enquanto que para V_{13} , Cr_{13} e Mn_{13} o ganho de energia é de 0,90, 5,40 e 2,60 eV, respectivamente. Isto pode ser atribuído, principalmente, às interações magnéticas FIM e às distorções atômicas.

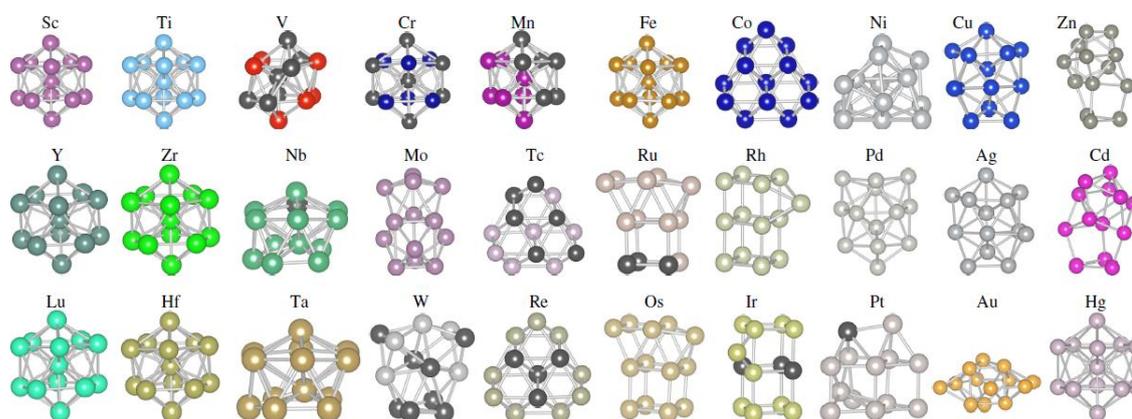


Figura 3.5 – Estruturas de mais baixa energia para os clusters com 13 átomos. As configurações em que há duas cores de átomos indicam os momentos magnéticos locais com valores positivos e negativos (átomos escuros) localizados nos respectivos átomos.

Para Nb_{13} e Ta_{13} , observamos que podem ser adicionados dois átomos extras para se formar uma estrutura compacta com 15 átomos, que pode possuir maior estabilidade do que o cluster com 13 átomos. Os elementos V, Nb e Ta estão localizados na mesma coluna (grupo V) da tabela periódica e, esperaríamos que pudessem formar estruturas similares. No entanto, encontramos que as estruturas mais estáveis para V_{13} e Cr_{13} possuem um espaço vazio onde pode-se adicionar um (V_{13}) e dois (Cr_{13}) átomos extras para formar uma estrutura mais compacta. Este fato pode explicar as grandes distorções observadas para V_{13} e Cr_{13} em relação a estrutura ICO ideal, ou seja, ambos V_{13} e Cr_{13} têm estruturas entre o ICO distorcido e uma estrutura compacta com 15 átomos. As estruturas para Nb_{13} e Ta_{13} foram obtidas por simulações de MD iniciando de um cluster ICO distorcido, ou seja, nenhuma informação extra foi usada, mesmo existindo resultados anteriores reportando essa estrutura para Ta_{13} (Sun *et al.*, 2008).

Entre os sistemas 3d, 4d e 5d, encontramos que somente Co_{13} , Tc_{13} e Re_{13} possuem uma estrutura HBL ideal (C_{3v}). A estrutura HBL ideal é composta por duas camadas hexagonais coplanares com um empacotamento *closed-packed*, que está relacionada com sua

estrutura cristalina hcp (Kittel, 1996). As estruturas HBL e CUB ideais diferem somente pela posição de três átomos que estão localizados abaixo dos sete átomos da camada hexagonal no cluster CUB. Além disso, a estrutura HBL difere da estrutura BBP nas posições atômicas da segunda camada, onde na BBL há um quadrado com dois átomos ligados nas bordas opostas. Cabe ressaltar que para o Tc_{13} obtivemos, via simulação de MD, uma estrutura muito similar à estrutura HBL, que é apenas levemente mais alta em energia (aproximadamente 0,30 eV).

A estrutura HBL foi também reportada para Re_{13} (Sun *et al.*, 2008), o que também é consistente com nossos cálculos. Foi obtido recentemente, por cálculos de DFT, que a estrutura HBL é 0,72 eV mais baixa em energia que a estrutura BBP para Co_{13} (Dong & Gong, 2008), enquanto obtivemos 0,67 eV, como mostra a Tabela 3.1. As estruturas HBL e BBP são quase degeneradas (uma diferença de energia menor que 0,05 eV) para vários sistemas, como por exemplo, Ni_{13} , Cu_{13} , Zn_{13} , Y_{13} , Mo_{13} , Rh_{13} , Ag_{13} , Cd_{13} , W_{13} e Hg_{13} . Este fato poderia ser esperado, dadas as pequenas diferenças geométricas entre essas estruturas. Destacamos que este resultado depende da completa relaxação de ambas as estruturas, HBL e BBP, sem vínculos de simetria.

Diferentemente do encontrado em um trabalho anterior da literatura (Chang & Chou, 2004), obtivemos que a estrutura BBP não é a configuração de mais baixa energia para qualquer um dos sistemas 3d, 4d ou 5d, ou seja, essa estrutura é somente uma configuração de mínimo local. Em estudos anteriores (Chang & Chou, 2004), a estabilidade da estrutura BBP foi verificada por simulações de MD em temperatura ambiente, que pode não ter sido alta o suficiente para fornecer a energia necessária para mudanças estruturais ao longo da simulação. Assim, simulações de MD deveriam ser usadas com certa precaução, quando para a verificação da estabilidade de estruturas.

Encontramos que para Cu_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} a estrutura HBL distorcida é a mais estável. Essa estrutura é composta por duas camadas hexagonais como na estrutura ideal, mas somente três átomos preservam as posições atômicas na segunda camada. A estrutura HBL distorcida para Cu_{13} , Pd_{13} e Ag_{13} é 0,59, 0,14 e 0,52 eV mais estável que a estrutura HBL ideal, respectivamente. Assim, podemos sugerir que Cu_{13} e Ag_{13} possuem estruturas ordenadas, o que contrasta com cálculos DFT anteriores, que reportam somente estruturas desordenadas (Oviedo & Palmer, 2002). Temos também, que a configuração ICO tem sido reportada como a estrutura de mais baixa energia para Cu_{13} e Ag_{13} (Erkoç & Shaltaf, 1999; Zhao *et al.*, 2001), fato que não é verificado em nossos cálculos.

Cálculos de primeiros princípios usando DFT têm reportado uma configuração ICO ideal, ou mesmo levemente distorcida, para Ni_{13} . Em contraste com estes estudos (Singh &

Kroll, 2008; Reuse & Khanna, 1995; Futschek *et al.*, 2006), encontramos uma estrutura menos compacta que é 0,27 eV mais baixa em energia que a estrutura ICO ideal. Este resultado indica que Ni₁₃ tem uma estrutura muito próxima da estrutura HBL do Co₁₃. Todavia, as diferenças das energias relativas em relação ao cluster ICO ideal são somente uma fração daquela obtida pelo Co₁₃ (-1,14 eV). Esse fato mostra que nossa aproximação é capaz de identificar novas estruturas de mais baixa energia para os clusters de 13 átomos.

Uma estrutura do tipo DSC produz as configurações de mais baixa energia para quatro sistemas, Ru₁₃, Rh₁₃, Os₁₃ e Ir₁₃, que são vizinhos na tabela periódica. A estrutura DSC é composta por três planos empilhados como em uma estrutura cúbica simples (12 átomos) e o décimo terceiro átomo é adicionado sobre uma das faces laterais ou sobre um dos cantos da estrutura formada pelos 12 átomos e, assim, a configuração DSC tem uma estrutura aberta, devido ao empilhamento cúbico-simples. Observamos que, embora estas estruturas cúbicas para Os₁₃ e Ru₁₃ sejam distorcidas, elas mantêm a simetria especular. A estrutura DSC foi, primeiramente, proposta para os clusters de Ir, Ru, Rh e Pt (Zhang *et al.*, 2004), que é consistente com nossos cálculos para Ir₁₃, Ru₁₃ e Rh₁₃, porém, nossa estrutura de mais baixa energia para Pt₁₃ é, aproximadamente, 1,30 eV mais estável que a estrutura DSC. Gostaríamos de destacar que o cluster DSC ideal produz a configuração de mais alta energia para a maioria dos sistemas que possuem as estruturas do tipo ICO como sendo as mais estáveis. Isso pode ser explicado pela grande preferência destas configurações em manter uma estrutura compacta.

Os clusters de Zn₁₃ e Cd₁₃ possuem estruturas similares, que diferem de todos os outros sistemas. Eles mostram sinais de desordem que lembram um sistema amorfo. Estruturas desordenadas similares foram também reportadas por estudos de DFT para Zn₁₃ e Cd₁₃ (Michaelian *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2003; Sun *et al.*, 2008). Em outro trabalho (Zhao, 2001) a estrutura ICO foi reportada como a estrutura de mais baixa energia para Cd₁₃, fato que não é suportado em nosso trabalho. Os sistemas Zn₁₃, Cd₁₃ e Hg₁₃, possuem uma estrutura eletrônica de camada fechada (3d¹⁰4s², 4d¹⁰4s² e 5d¹⁰6s², respectivamente), todavia Zn₁₃ e Cd₁₃ possuem estruturas distorcidas enquanto Hg₁₃ possui uma estrutura ordenada, que é a estrutura ICO de alta simetria. Assim, observamos diferenças marcantes entre estes sistemas devido ao grau de localização dos estados d.

As estruturas para Mo₁₃, W₁₃, Pt₁₃ e Au₁₃ não se ajustam facilmente aos grupos de estruturas mencionados até agora. Cabe ressaltar que, a estrutura 3D de Au₁₃ é somente estabilizada considerando efeitos de SOC para os elétrons de valência, isto é, há uma clara competição entre estruturas 2D e 3D para Au₁₃. Ao contrário de estudos anteriores (Oviedo &

Palmer, 2002), encontramos uma estrutura ordenada para Au₁₃. Estruturas de mínimo local com características desordenadas também foram encontradas para Au₁₃, porém, consistiam em estruturas com mais alta energia. Isso pode ajudar a explicar as discrepâncias com resultados anteriores.

3.8 Número de coordenação efetivo e comprimento de ligação médio

Empregamos os conceitos de número de coordenação efetivo (ECN) e comprimento de ligação médio, d_{av} , (Hoppe, 1970; 1979) para analisar as estruturas de mais baixa energia. O conceito de ECN leva em consideração que um átomo particular i é rodeado por átomos a diferentes distâncias, enquanto o número de coordenação padrão (CN – *Coordination Number*) atribui um único peso para todas as ligações, independentemente dos seus comprimentos de ligação. Por exemplo, o CN de um átomo particular i , pode ser obtido usando um comprimento de corte e , contando o número de átomos em volta do átomo i com comprimentos de ligação menores que o valor de corte, ou seja, todos os átomos com comprimentos de ligação menores que o valor de corte contribuem com o mesmo peso (unidade) para o CN.

Assim, os resultados obtidos para o CN dependem do comprimento de ligação de corte. Em contraste, para o cálculo do ECN atribui-se um peso diferente para cada comprimento de ligação, usando uma função peso. Por exemplo, comprimentos de ligação menores (maiores) que d_{av} , contribuem com um peso maior (menor) que a unidade. Portanto, o comprimento de corte não é necessário para o cálculo do ECN. Para casos particulares, o ECN tem o mesmo valor que o CN, como por exemplo, no caso em que o valor médio de ECN e CN é igual a 6,46 para a estrutura ICO ideal. Para estruturas de baixa energia em que um átomo particular é rodeado por átomos em diferentes distâncias, ECN e CN podem assumir valores diferentes, e suas diferenças dependem do raio de corte escolhido para obter o CN. Portanto, o conceito de ECN fornece uma aproximação mais flexível para identificar possíveis tendências estruturais em clusters.

Emprega-se uma função exponencial para obter ECN_i e d_{av}^i para todos os átomos nos clusters (Hoppe, 1979). Os valores de ECN_i são obtidos pelo seguinte conjunto de equações:

$$ECN_i = \sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right], \quad (3.4)$$

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

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}, \quad (3.5)$$

em que d_{av}^i é obtido auto-consistentemente, ou seja, $|d_{av}^i(\text{nov}) - d_{av}^i(\text{vel})| < 0,00010$. O menor comprimento de ligação entre o átomo i e todos os átomos j (d_{\min}^i), foi usado como valor inicial para d_{av}^i . O valor final de d_{av}^i é obtido após três ou quatro interações, que é então usado para a obtenção de ECN_i . A potência seis e a forma exponencial em d_{av}^i são usados para se obter ECNs iguais ao CN padrão para o cluster ICO não-distorcido, assim como para sistemas cristalinos com redes simples, tais como, fcc, hcp e sc. O valor médio de ECN e d_{av} para uma configuração particular são obtidos por:

$$ECN = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N ECN_i \quad (3.6)$$

e

$$d_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{av}^i, \quad (3.7)$$

onde N é o número total de átomos no cluster.

Primeiramente, para uma melhor compreensão da utilização do ECN, calculamos o ECN e o CN (levando em conta uma distância de corte para primeiros vizinhos) para as redes cristalinas: sc, fcc, bcc e hcp (Da Silva, 2011). Os valores calculados podem ser vistos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Valores do número de coordenação padrão, CN, e do número de coordenação efetivo, ECN, para as redes sc, fcc, bcc e hcp.

	sc	fcc	bcc	hcp
CN	6,00	12,00	8,00	12,00
ECN	6,00	12,00	11,63	12,00

Verificamos que os resultados para ECN e CN são os mesmos para as redes sc, fcc e hcp, no entanto, isso não ocorre para a rede bcc. O valor de CN para essa rede é 8,00, enquanto obtivemos o valor 11,63 para o ECN. Basicamente, o que ocorre é que temos a contribuição da segunda camada de vizinhos no cálculo do ECN. O valor de $ECN = 11,63$ pode ser decomposto em 80% (9,30) referente à primeira camada de vizinhos (oito átomos) e 20% (2,33) da segunda camada de vizinhos (seis átomos). No caso das outras redes a

contribuição da segunda camada de vizinhos é desprezível, devido às grandes distâncias dos átomos dessa camada em relação à primeira.

No caso da rede sc, por exemplo, temos que a primeira e a segunda camada de vizinhos estão em a_0 e $a_0\sqrt{2}$. Para a rede bcc esses valores são de $a_0\sqrt{3}/2$ e a_0 , ou seja, no caso da rede sc a distância entre a primeira e a segunda camada de átomos é de 41,42% em relação a a_0 , enquanto que na rede bcc essa distância é de somente 13,39%.

Na Tabela 3.2 usamos $d_{av}/2$ para estimar os raios atômicos dos cristais de TMs, r_{TM} . Temos que os cálculos utilizando o funcional PBE produzem valores de r_{TM} que estão em boa concordância com os valores experimentais de raios iônicos de metais com coordenação 12 (Kittel, 1996), com um erro médio de 0,75%. Observamos que os valores de r_{TM} são superestimados para as séries 4d e 5d, enquanto, para a série 3d os valores de r_{TM} são subestimados, seguindo assim uma tendência similar à tendência das respectivas constantes de rede.

Os resultados obtidos para ECN e d_{av} para as estruturas ICO, BBP, LOW e para os cristais são representados em função do número atômico na Figura 3.6. Podemos observar que os valores de ECN para os cristais são praticamente constantes, já que os cristais dos TMs possuem estruturas bcc, fcc e hcp. Todas essas estruturas têm altos números de coordenação. As estruturas fcc e hcp possuem números de coordenação em torno de 12,00 e, apesar da estrutura bcc possuir número de coordenação 8,00 (Kittel, 1996), o conceito de ECN que adotamos, que leva em consideração os átomos da segunda camada de vizinhos que estão a uma distância média de somente 13,39% em relação a primeira camada, altera a coordenação das estruturas bcc para o valor de 11,63 (Tabela 3.5).

Da Figura 3.6 fica claro também que o ECN depende criticamente da configuração do cluster. Por exemplo, para o cluster ICO ideal, encontramos um valor constante de ECN (ECN = 6,46) para todos os sistemas, o que deveria ser esperado, já que o cluster ICO ideal possui vínculo de simetria. Tendência similar é observada para o cluster BBP, mas neste caso, os ECNs possuem valores menores devido ao arranjo dos átomos no cluster. Muitos dos valores obtidos para o cluster BBP são de aproximadamente 5,50. Todavia, pequenas oscilações são observadas devido a forte preferência de alguns sistemas (V_{13} , Cr_{13} , Zn_{13} e Cd_{13}) a ter diferentes configurações.

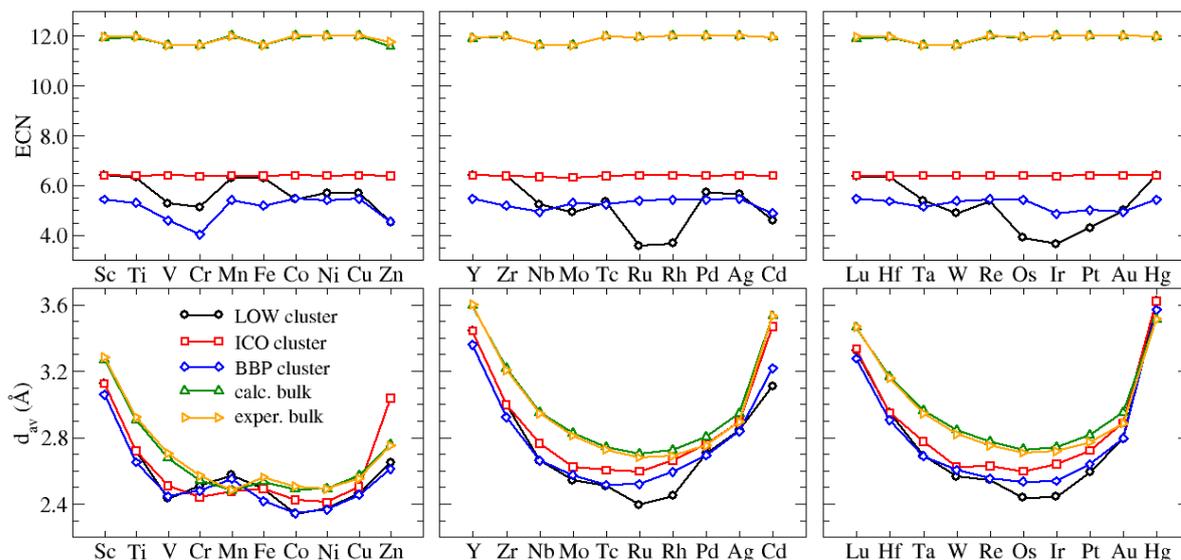


Figura 3.6 – Comprimento médio de ligação, d_{av} , e ECN médio para os clusters LOW (linhas pretas, círculos), clusters ICO (linhas vermelhas, quadrados), clusters BBP (linhas azuis, diamantes) e cristais (*bulk*) (linhas verdes, triângulos) obtidos em nossos cálculos. ECN e d_{av} médios para os cristais obtidos a partir das constantes de redes experimentais (Kittel, 1996) (linhas amarelas, triângulos horizontais).

Verificamos que três sistemas possuem a configuração ICO ideal (Sc_{13} , Y_{13} e Hg_{13}) e oito sistemas possuem a configuração ICO distorcida (Ti_{13} , V_{13} , Cr_{13} , Mn_{13} , Fe_{13} , Zr_{13} , Lu_{13} e Fe_{13}). Encontramos que nove sistemas, Sc_{13} , Ti_{13} , Mn_{13} , Fe_{13} , Y_{13} , Zr_{13} , Lu_{13} , Hf_{13} e Hg_{13} possuem valores de ECN próximos ao da estrutura ICO ideal ($\text{ECN} = 6,46$), porém, dois sistemas do tipo ICO (V_{13} e Cr_{13}) possuem valores de ECN substancialmente menores que 6,46. Sendo os valores de $\text{ECN} = 5,27$ e $5,13$ para V_{13} e Cr_{13} , respectivamente.

Encontramos que um sistema 3d (Zn_{13}), quatro sistemas 4d (Mo_{13} , Ru_{13} , Rh_{13} e Cd_{13}) e cinco sistemas 5d (W_{13} , Os_{13} , Ir_{13} , Pt_{13} e Au_{13}), possuem valores de ECN menores que cinco. Ou seja, os sistemas 3d possuem uma maior tendência a formar estruturas compactas, enquanto os sistemas 4d e 5d possuem um grande número de estruturas abertas. Assim, temos uma clara indicação do tipo das estruturas que deveriam ser pesquisadas para identificar possíveis estruturas de mais baixa energia.

Os comprimentos de ligação médios calculados para os cristais, também são mostrados na Figura 3.6. Verificamos uma tendência parabólica para as séries 3d, 4d e 5d, assim como discutido em livros de ciência dos materiais (Harrison, 1980; Pettifor, 1995). Observamos pequenos desvios na curva de d_{av} em relação ao número atômico, que ocorrem principalmente no caso dos elementos 3d, mais especificamente para Fe.

Par os valores de d_{av} mostrados na Figura 3.6 observamos uma excelente concordância entre os valores obtidos para os cristais dos TMs e os valores experimentais (Kittel, 1996). Para os clusters ICO, BBP e LOW, encontramos que o d_{av} para cada elemento é,

aproximadamente, o mesmo para as três configurações estruturais, ou seja, estruturas atômicas com diferentes ECNs produzem comprimentos médios de ligação similares para os clusters com 13 átomos. Em primeira aproximação, o d_{av} versus o número atômico mostra uma forma parabólica similar para os sistemas 3d, 4d e 5d. Encontramos que os maiores comprimentos de ligação ocorrem para sistemas com pequena ou máxima ocupação dos estados d, enquanto os menores comprimentos de ligação ocorrem para sistemas com meia ocupação dos estados d. Esta é a mesma tendência que ocorre para o d_{av} da fase cristalina dos TMs, ou seja, é similar à curva do valor do comprimento de ligação pelo número atômico nos cristais que também segue um perfil parabólico para cada uma das séries dos TMs.

Assim como para os cristais, também observamos um pequeno desvio da forma parabólica para os elementos 3d. No caso dos clusters, esse desvio é caracterizado pela presença de dois mínimos separados por um máximo, localizado no Mn_{13} . Ele está relacionado ao papel das interações magnéticas em Cr_{13} , Mn_{13} e Fe_{13} . Por exemplo, para as configurações de mais baixa energia, o momento magnético total (m_T) de Cr_{13} e Mn_{13} são 0,00 e $3,00 \mu_B$ por cluster, isto é, estados AFM e FIM, respectivamente, com comprimentos de ligação de 2,51 e 2,57 Å. Todavia, esses comprimentos de ligação decrescem para 2,44 e 2,48 Å, para o cluster ICO ideal com m_T de 20,00 e $33,00 \mu_B$, respectivamente. Assim, a mudança de estado FM para estados FIM e AFM, contribuem para aumentar o d_{av} por, aproximadamente, 0,10 Å e, assim, explica o máximo na curva em Mn_{13} . Máximos similares existem para a energia de coesão dos sistemas 3d, como pode ser visto na Figura 3.4. Para os sistemas 4d e 5d, os desvios de um perfil parabólico ocorrem próximo aos mínimos das curvas de comprimento médio de ligação, para Ru_{13} e Rh_{13} nos sistemas 4d e para Os_{13} e Ir_{13} nos sistemas 5d.

A forma parabólica aproximada das curvas de comprimento médio de ligação, podem ser explicadas pelo modelo de níveis ligantes e antiligantes, em que as ocupações dos estados ligantes e antiligantes (estados d) nos sistemas 3d, 4d e 5d, determinam a magnitude da energia de ligação nos sistemas e, assim, a magnitude do comprimento de ligação (Harrison, 1980). A ocupação dos estados ligantes aumenta até a metade da ocupação dos estados d. Isto faz com que o comprimento de ligação tenda a decrescer, enquanto a ocupação dos estados antiligantes leva a um aumento no comprimento de ligação. Porém, este mecanismo não pode explicar os desvios de uma completa forma parabólica observado nas curvas.

3.9 Momento magnético total

Os momentos magnéticos totais, m_T , dos clusters de 13 átomos são mostrados na Figura 3.7(a), para todas as configurações calculadas. Enquanto m_T para as configurações ICO, CUB, BBP, HBL, DSC e LOW são mostrados na Tabela 3.5. Na Figura 3.7(b) temos os momentos magnéticos totais por átomo para os clusters de mais baixa energia (LOW) e os respectivos cristais. A Figura 3.7 possui alguns pontos extras adicionados que são provenientes de dados experimentais existentes para alguns clusters e alguns cristais.

A Figura 3.7(a) mostra que, o espectro da variação de m_T é mais amplo para os sistemas 3d, seguido pelos 4d e 5d. Esse fato pode ser relacionado ao grande número de sistemas cristalinos magnéticos para a série 3d como, por exemplo, o cristal de Fe, o que não é o caso dos sistemas 4d e 5d.

Exceto por algumas diferenças, encontramos que m_T versus o número atômico mostra uma forma similar para os sistemas 3d, 4d e 5d no caso dos clusters. Indo de números atômicos baixos para altos (da esquerda para a direita na Figura 3.7), observamos inicialmente um decréscimo no m_T para os primeiros quatro elementos nas três séries, isto é, o momento magnético decresce de 19,00 (Sc_{13}), 19,00 (Y_{13}) e 13,00 μ_B (Lu_{13}) para 0,00 (Cr_{13}), 0,00 (Mo_{13}) e 0,00 μ_B (W_{13}). Assim, as interações magnéticas mudam de FM para AFM, com o aumento do número atômico da esquerda para a direita para os primeiros quatro elementos. Uma vez que m_T alcance seu mínimo, ele aumenta novamente e alcança seu máximo em Fe_{13} ($m_T = 44,00 \mu_B$, FM), Rh_{13} ($m_T = 9,00 \mu_B$, FIM) e Re_{13} ($m_T = 5,00 \mu_B$, FIM). Então, m_T decresce quase linearmente com a ocupação dos estados d e alcança $m_T = 0,00 \mu_B$ para Zn_{13} , Cd_{13} e Hg_{13} . Para os sistemas 5d, m_T decresce exatamente por uma unidade de Re_{13} a Hg_{13} , fato que não ocorre para sistemas 3d e 4d.

Na Figura 3.7(b), podemos observar que praticamente todos os elementos das séries 4d e 5d na fase cristalina não mostram magnetismo, todavia, esse fato não ocorre no caso dos clusters desses respectivos elementos, ou seja, a constituição de clusters com 13 átomos se aproxima mais do limite atômico. Esse fato pode ser atribuído à baixa dimensionalidade e menor coordenação existente em clusters.

Efeitos de tamanho combinados com efeitos da grande razão superfície/volume também podem desempenhar um papel nessas tendências. Por exemplo, todos os cristais 3d, 4d e 5d, com poucas exceções, possuem estruturas compactas. No entanto, vários clusters de

metais de transição com 13 átomos, como no caso de Ir, Ru, Os e Rh, possuem estruturas abertas como sendo as configurações de mais baixa energia.

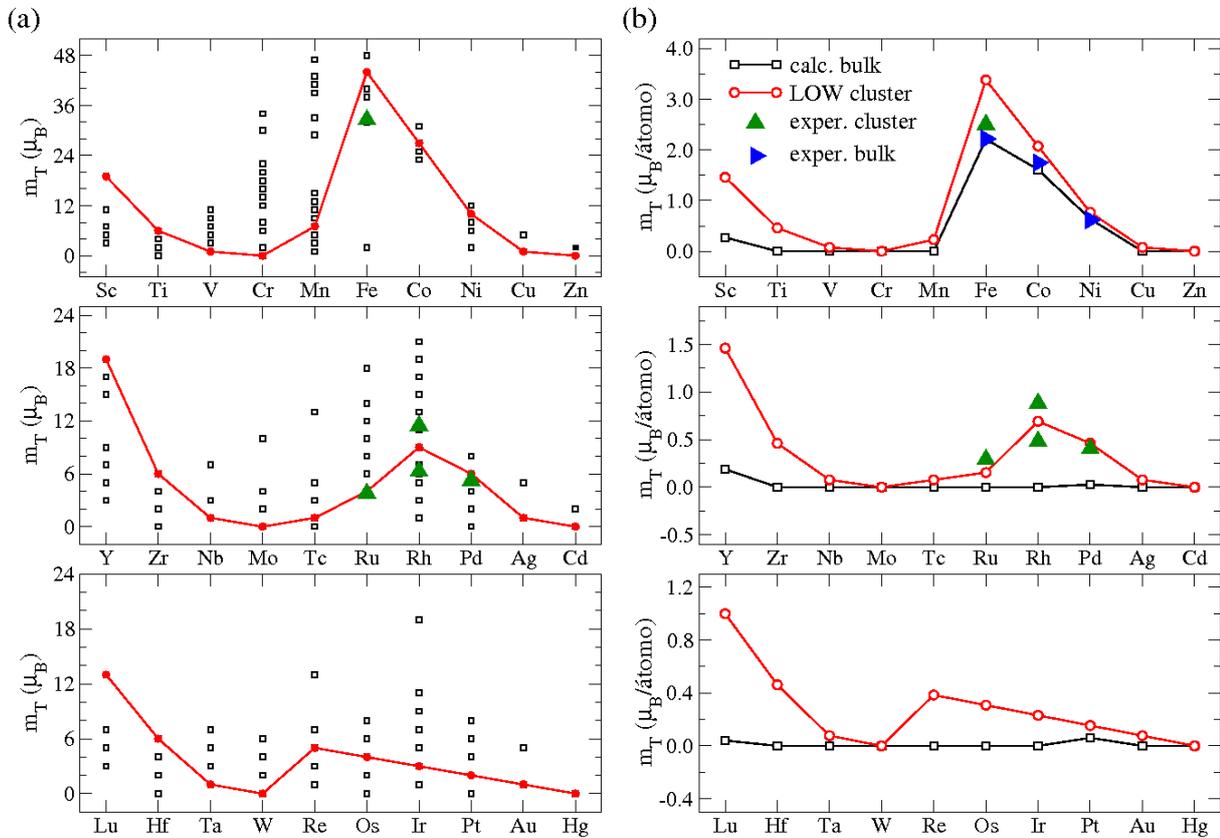


Figura 3.7 – (a) Momentos magnéticos totais, m_T , para os clusters com 13 átomos dados para todas as estruturas calculadas (quadrados abertos). Para as configurações LOW os valores de m_T são indicados em vermelho (círculos cheios). (b) Valores de m_T por átomo para os TMs na fase cristalina (*bulk*) (linha preta, quadrado) e para as estruturas LOW (linha vermelha, círculo). Valores experimentais para o momento magnético dos clusters (triângulo verde) (Cox *et al.*, 1993; 1994; Knickelbein, 2002) e dos cristais (triângulo horizontal azul) (Stearns, 1986).

Para os cristais de Fe, Co e Ni obtivemos valores de momento magnético que estão muito próximos dos valores experimentais reportados na literatura (Stearns, 1986). Ainda observando a Figura 3.7, podemos constatar que os valores de momento magnético obtidos para Fe_{13} , Ru_{13} , Rh_{13} e Pd_{13} também possuem boa concordância com os valores experimentais reportados (Cox *et al.*, 1993; 1994; Knickelbein, 2002).

Para sistemas 3d, observamos que a curva do momento magnético de V_{13} a Cu_{13} , se assemelha a curva dos respectivos cristais 3d, que é conhecida como curva de Pauling-Slater (Harrison, 1980). Todas as curvas de momento magnético em relação ao número atômico são determinadas, principalmente, pela ocupação dos estados d, no entanto, a maior localização dos estados 3d contribui para aumentar as interações magnéticas e assim explicar os altos momentos magnéticos obtidos para essas configurações FM.

Para alguns sistemas particulares, tem sido reportado um grande número de discrepâncias entre cálculos DFT e resultados experimentais. Por exemplo, para Rh_{13} , cálculos de primeiros princípios têm reportado valores de $m_T = 21,00$ (Reddy *et al.*, 1999), 17,00 (Chang & Chou, 2004; Bae *et al.*, 2004), 9,00 (Bae *et al.*, 2005) e $13,00 \mu_B$ (Rogan *et al.*, 2006), enquanto em nosso trabalho, encontramos $m_T = 9,00 \mu_B$. Os valores reportados experimentalmente são de $11,44 \pm 1,69 \mu_B$ (Cox *et al.*, 1993) e $6,24 \pm 1,69 \mu_B$ (Cox *et al.*, 1994). Para Ru_{13} e Pd_{13} também constatamos essas discrepâncias entre valores teóricos e experimentais. Obtivemos os momentos magnéticos de 2,00 e 6,00 μ_B para as estruturas LOW de Ru_{13} e Pd_{13} , respectivamente, que estão em boa concordância com os valores reportados na literatura de $< 3,77$ e $< 5,20 \mu_B$ (Cox *et al.*, 1994).

Constatamos que somente os estudos mais recentes de DFT têm obtido m_T no alcance dos valores experimentais. Uma simples análise da Tabela 3.3 mostra que estruturas compactas para Rh_{13} , Ru_{13} e Pd_{13} possuem momentos magnéticos mais altos, por exemplo, $m_T = 19,00 \mu_B$, $m_T = 12,00 \mu_B$ e $m_T = 8,00 \mu_B$, respectivamente, para a configuração ICO. Este fato explica estas discrepâncias entre valores experimentais e teóricos, já que, muitos dos cálculos de primeiros princípios foram realizados inicialmente para modelos de estruturas compactas de Rh_{13} , Ru_{13} e Pd_{13} (Reddy *et al.*, 1993; Reddy *et al.*, 1999; Chang & Chou, 2004). Diferentes problemas podem contribuir para essas discrepâncias. Por exemplo, pequenas diferenças de energia entre configurações com momentos magnéticos muito diferentes podem ter um papel muito importante. Além disso, as bem conhecidas limitações nos funcionais de troca e correlação podem também possuir um papel relevante.

3.10 Freqüência vibracional

Um requerimento básico para suportar os resultados encontrados nesse capítulo consistiu em verificar se todas as estruturas de clusters com 13 átomos, mostradas na Figura 3.5, são verdadeiras configurações de mínimos locais. Para isso, calculamos as freqüências vibracionais (v_{freq}), empregando a aproximação em que a matriz de Hessian é calculada usando diferenças finitas, como implementado no VASP. Usamos dois deslocamentos atômicos, ou seja, cada átomo é deslocado em cada direção por $\pm 0,010 \text{ \AA}$. As $3N-6$ ($N = 13$) freqüências vibracionais são mostradas na Figura 3.8.

Encontramos que todas as v_{freq} são reais para as estruturas de mais baixa energia, mostradas na Figura 3.5 e, assim, todas as configurações são mínimos locais. Pode ser visto

também, que o espectro de variação das frequências vibracionais, isto é, de ν_{freq}^{\min} a ν_{freq}^{\max} , depende da série e da coluna na tabela periódica. Para quase todos os sistemas, encontramos que ν_{freq}^{\max} na mesma coluna segue a relação:

$$\nu_{freq}^{3d-\max} > \nu_{freq}^{4d-\max} > \nu_{freq}^{5d-\max} . \quad (3.8)$$

Além disso, em particular, para os sistemas 4d e 5d, pode ser visto que ν_{freq}^{\max} possui uma curvatura parabólica em função do número atômico, que pode ser correlacionada com a magnitude da energia de ligação.

Os valores calculados de ν_{freq} para os clusters estão em concordância qualitativa com os resultados obtidos experimentalmente. Por exemplo, resultados experimentais para o espectro vibracional de clusters de Au_7 , Au_{19} e Au_{20} neutros mostram frequências entre 47 e 220 cm^{-1} (Gruene *et al.*, 2008), enquanto obtivemos, ν_{freq} entre 16 e 160 cm^{-1} .

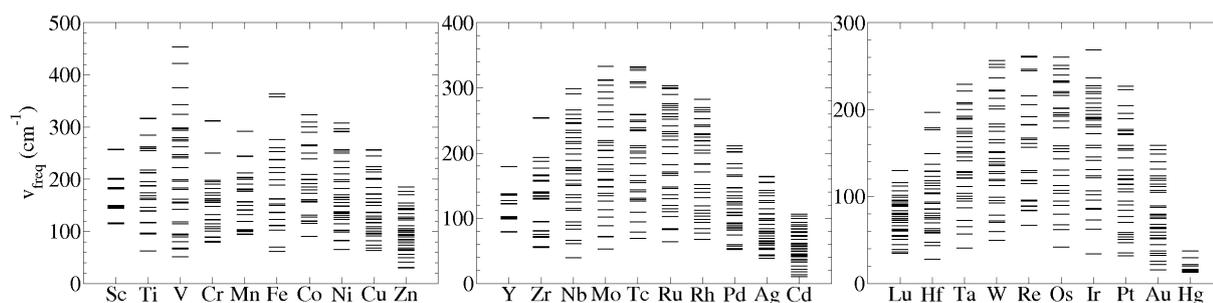


Figura 3.8 – Frequências vibracionais para as estruturas de mais baixa energia, mostradas na Figura 3.5, para os clusters de 13 átomos.

Observamos da Figura 3.8 que o conjunto de linhas representando as ν_{freq} para cada estrutura de mais baixa energia pode variar, sendo as linhas mais espaçadas ou mais sobrepostas. Esse fato é uma consequência direta da simetria das estruturas, ou seja, para estruturas com alta simetria. Por exemplo, para Sc, que possui a estrutura ICO ideal, ocorrem degenerescências nos valores de ν_{freq} . Enquanto que para estruturas como V, por exemplo, que possui a estrutura ICO distorcida, o conjunto de linhas apresenta-se mais espaçado.

3.11 Comparação de resultados

Os resultados apresentados nas seções anteriores estão em boa concordância com cálculos teóricos da literatura. Dentre os trabalhos existentes para clusters com 13 átomos, o de Sun *et al.* (2008) é um dos únicos que leva em consideração mais do que poucos elementos. O trabalho de Sun *et al.* (2008) é baseado na combinação de TSDS com cálculos

de DFT empregando os códigos VASP e GAUSSIAN03 e é empregado para 17 TMs da tabela periódica, permitindo assim, que possamos realizar uma comparação com os respectivos dados de nosso trabalho.

Calculamos ΔE_{tot} , ECN e d_{av} para todas as configurações de mais baixa energia fornecidas por Sun *et al.* (2008), usando os mesmos parâmetros computacionais usados em seu trabalho. Primeiramente, nenhuma relaxação adicional foi calculada sobre as estruturas fornecidas para verificar possíveis diferenças devido ao procedimento de relaxação total. Subseqüentemente, realizamos uma completa relaxação das estruturas fornecidas, assim como feito para nossas estruturas. Todos os resultados são resumidos na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Comparação dos nossos resultados (ΔE_{tot} , ECN e d_{av}) com os resultados obtidos das estruturas atômicas reportadas por Sun *et al.* (2008). Os números entre parênteses indicam os resultados obtidos das estruturas de Sun *et al.* (2008) sem relaxação, enquanto os resultados do lado direito foram obtidos realizando uma relaxação geométrica destas estruturas com os mesmos parâmetros computacionais de nossos cálculos.

TM ₁₃	Este trabalho			Sun <i>et al.</i> (2008)		
	ΔE_{tot} (eV)	ECN	d_{av} (Å)	ΔE_{tot} (eV)	ECN	d_{av} (Å)
Zn	-1,90	4,52	2,65	(-1,59) -1,90	(4,76) 4,51	(2,57) 2,65
Y	0,00	6,40	3,44	(+0,03) 0,00	(6,40) 6,40	(3,47) 3,44
Zr	-0,08	6,37	2,99	(+0,32) +0,03	(6,24) 6,32	(2,95) 2,99
Nb	-1,48	5,23	2,66	(-1,45) -1,48	(5,26) 5,23	(2,68) 2,66
Mo	-2,57	4,43	2,51	(-2,57) -2,57	(4,43) 4,43	(2,51) 2,51
Tc	-3,46	5,33	2,51	(-2,73) -3,46	(5,24) 5,32	(2,56) 2,51
Ru	-3,20	3,89	2,41	(-2,34) -3,19	(3,64) 3,89	(2,45) 2,41
Rh	-1,31	3,66	2,45	(-1,30) -1,31	(3,66) 3,66	(2,44) 2,45
Pd	-0,32	5,70	2,70	(-0,05) -0,09	(6,36) 6,36	(2,78) 2,76
Ag	-1,25	5,65	2,84	(-0,96) -1,25	(5,71) 5,66	(2,77) 2,85
Cd	-0,69	4,58	3,11	(-0,60) -0,69	(4,78) 4,63	(3,21) 3,12
Ta	-0,85	5,39	2,69	(-0,85) -0,85	(5,39) 5,39	(2,69) 2,69
W	-4,32	4,88	2,57	(-4,05) -4,05	(4,52) 4,52	(2,54) 2,54
Re	-5,76	5,36	2,54	(-5,62) -5,75	(5,32) 5,41	(2,52) 2,54
Os	-6,26	3,89	2,44	(-6,26) -6,26	(3,89) 3,89	(2,43) 2,43
Ir	-6,68	3,37	2,41	(-6,68) -6,68	(3,37) 3,37	(2,41) 2,41
Pt	-3,53	4,28	2,59	(-3,44) -3,44	(4,82) 4,82	(2,61) 2,61

Comparadas com as estruturas sem relaxação, encontramos que nove das nossas configurações (Zn₁₃, Zr₁₃, Tc₁₃, Ru₁₃, Pd₁₃, Ag₁₃, W₁₃, Re₁₃ e Pt₁₃) são mais baixas em energia por 0,10 - 0,80 eV, enquanto os sistemas restantes (Y₁₃, Nb₁₃, Mo₁₃, Rh₁₃, Cd₁₃, Ta₁₃, Os₁₃ e Ir₁₃) produzem praticamente as mesmas diferenças de energias relativas, como mostrado na Tabela 3.6. Para estes nove sistemas, notamos grandes desvios nos valores de ECN e d_{av} , comparados com nossos resultados, que podem explicar essas diferenças. Realizando uma relaxação total das estruturas de Sun *et al.* (2008), temos que a energia total diminui e, assim, fornece uma melhor concordância dos valores de ΔE_{tot} , ECN e d_{av} com nossos resultados.

Porém, as diferenças em ΔE_{tot} estão ainda presentes para três sistemas. Nossas configurações de equilíbrio para esses três sistemas (Pd_{13} , W_{13} e Pt_{13}), possuem mais baixas energias que as estruturas de Sun *et al.* por, aproximadamente, 0,30 eV. Para Pd_{13} , Sun *et al.* (2008) sugere uma estrutura ICO levemente distorcida (ECN = 6,36), enquanto nossa estrutura de mais baixa energia para Pd_{13} tem um ECN de 5,70, que indica uma estrutura levemente mais aberta. Portanto, comparado com os estudos mais completos e recentes (Sun, *et al.*, 2008), encontramos três configurações de mais baixa energia entre os 17 sistemas em comum. Dessa forma, nossos resultados sumarizam o conjunto das estruturas de mais baixa energia para clusters metálicos com 13 átomos existentes na literatura até o momento.

3.12 Discussão

Os padrões estruturais encontrados para os clusters metálicos de 13 átomos são diferentes dos respectivos sistemas cristalinos. Por exemplo, com poucas exceções os elementos 3d, 4d e 5d cristalizam nas estruturas *close-packed* fcc, bcc e hcp, que são estruturas compactas com grandes números de coordenação (Kittel, 1996). Porém, como mencionado, os resultados de ECN para os clusters de 13 átomos mostram uma forte dependência com a ocupação dos estados d, especialmente para sistemas 4d e 5d, como percebe-se na Figura 3.5. Em particular, os mais baixos ECNs ocorrem para sistemas com estruturas fcc e hcp, como no caso de Ru, Rh, Os e Ir. Assim, as estruturas abertas observadas para estes sistemas, podem ser consideradas como inesperadas, ou seja, não há uma explicação simples para suportar as estruturas DSC para estes sistemas. Importante notar que estruturas compactas de Rh_{13} possuem momentos magnéticos altos, fato que não é consistente com observações experimentais, enquanto estruturas abertas produzem momentos magnéticos totais em concordância com resultados experimentais.

Como visto, tanto a energia de ligação por átomo como o comprimento médio de ligação, em função da ocupação dos estados d, mostram curvas com forma parabólica. Assim, as mesmas tendências observadas para os cristais são observadas para algumas propriedades de clusters com 13 átomos, o que indica que os mesmos mecanismos usados para explicar tendências similares na fase cristalina, podem ser aplicados para explicar estas tendências para clusters com 13 átomos. Na fase cristalina, a forma parabólica de propriedades físicas tem sido explicada pelo mecanismo de níveis ligantes e antiligantes, em que a ocupação dos estados d e a hibridização s-d determinam a magnitude das propriedades físicas mencionadas

(Harrison, 1980). Os estados d nas séries 3d, 4d e 5d são divididos em duas regiões com diferentes características. Os estados ligantes são localizados em mais baixas energias enquanto os estados antiligantes estão em mais altas energias. Assim, aumentando a ocupação dos estados ligantes, esperamos um decréscimo no comprimento médio de ligação, que é de fato observado em nossos cálculos. Uma vez os estados ligantes estejam completamente ocupados, o comprimento de ligação mínimo é obtido. A ocupação inicial dos estados antiligantes aumenta o comprimento de ligação novamente, até alcançar seu valor máximo.

4 Performance de funcionais de troca e correlação para clusters com 13 átomos

4.1 Introdução

Praticamente todos os TMs cristalizam em estruturas compactas, como fcc, bcc e hcp e não existe nenhuma estrutura cúbica simples reportada para cristais de TMs (Kittel, 1996). Nesse sentido, é intuitivamente esperada a formação de partículas compactas para TMs como, por exemplo, CUB e/ou ICO, e à medida que ocorre a evolução do tamanho das partículas com o número de átomos, deveriam ser produzidos arranjos atômicos com a simetria dos respectivos cristais. Estas expectativas têm sido confirmadas por algoritmos de busca global tais como BHMC e GA, empregando os potenciais Lennard-Jones (Wales & Doyes, 1997) e Sutton-Chen (Sutton & Chen, 1990; Doye & Wales, 1998; Joswing & Springborg, 2003).

Nossos cálculos de primeiros princípios baseados em DFT e, alguns trabalhos teóricos também usando DFT (Sun *et al.*, 2008; Singh & Kroll, 2008; Wang & Johnson, 2007; Dong & Gong, 2008; Sun *et al.*, 2009) confirmam a formação de estrutura compactas do tipo ICO para vários clusters com 13 átomos de TMs, como: Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Y, Zr, Nb, Lu, Hf, Ta e Hg, enquanto que estruturas levemente menos compactas, como HBL, são encontradas para Co, Tc e Re. Todavia, identificamos a formação de estruturas abertas com a máxima formação de cubos, para alguns sistemas (Ru_{13} , Rh_{13} , Os_{13} e Ir_{13}), fato este também verificado por alguns trabalhos da literatura (Sun *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2004; Li *et al.*, 2007; Bae *et al.*, 2005; Wang & Johnson, 2007).

As estruturas abertas reportadas para TMs com 13 átomos são compostas pelo empilhamento de duas unidades de cubos simples (12 átomos), isto é, *double simple-cubic* (DSC), com o décimo terceiro átomo adicionado a uma das faces ou cantos da DSC. O ECN calculado vai de 3,30 a 4,00 para essas configurações tipo DSC, que é consideravelmente menor que o ECN para as estruturas simétricas ICO (ECN = 6,46). Apesar das estruturas abertas serem inesperadas, existem evidências indiretas apontando para uma estrutura aberta no caso particular de Rh_{13} . Obtém-se de medidas magnéticas um momento magnético total de

$6,24 \pm 1,69 \mu_B$ para Rh_{13} (Cox *et al.*, 1994), enquanto encontramos em nossos cálculos $9,00 \mu_B$ (também reportado em Bae *et al.*, 2005) para DSC, $17,00 \mu_B$ (também reportado em Bae *et al.*, 2004) para ICO e $19,00 \mu_B$ (também reportado em Reddy *et al.*, 1993) para CUB, ou seja, a melhor concordância é obtida para estruturas abertas. Cabe ressaltar que o momento magnético para Rh_{13} é muito sensível a pequenas mudanças nas configurações atômicas e, assim, essa evidência para uma estrutura aberta deve ser tomada com cuidado.

Como visto no capítulo anterior, foram calculadas aproximadamente 45 configurações atômicas diferentes para cada um dos elementos Ru, Rh, Os e Ir, que incluem estruturas compactas e abertas, tão bem como estruturas com valores de ECN entre esses dois extremos. Todavia, nenhuma das configurações calculadas mostrou-se mais estável que as configurações do tipo DSC, o que também é consistente com estudos anteriores (Sun *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2004; Bae *et al.*, 2005). Embora o número de configurações estudadas não seja tão grande quanto o gerado por algoritmos de busca de energia global, tais como GA e BHMC, este número já foi suficiente para fornecer uma boa indicação de que DSC é a configuração de mais baixa energia produzida por cálculos usando o funcional PBE. Mais investigações são necessárias para obter um melhor entendimento da ocorrência das estruturas tipo DSC para os clusters TM_{13} .

Entre os fatores que podem influenciar a qualidade dos cálculos de DFT, um dos mais importantes é a aproximação usada para descrever o funcional de troca e correlação (*xc – exchange e correlation*). Embora o funcional PBE seja um funcional de grande sucesso, corrigindo grande parte do *overbinding* (efeito de superestimar a intensidade das interações atômicas, superestimando a energia de ligação) do funcional LDA, este comumente superestima parâmetros estruturais por quase a mesma magnitude que o funcional LDA subestima.

Como discutido no capítulo de metodologia, uma nova geração de funcionais GGAs foi proposta com o objetivo de melhorar as propriedades estruturais de sólidos enquanto preservam o custo computacional de funcionais semilocais. Entre eles, dois são particularmente voltados para melhorar os resultados para sólidos e superfícies, o AM05 e o PBEsol. Para ambos, espera-se obter uma melhor descrição das propriedades eletrônicas e estruturais do que com o LDA e o PBE (Csonka *et al.*, 2009; Haas *et al.*, 2009(a);(b)) e, até melhores constantes de rede que TPSS meta-GGA (Perdew *et al.*, 2008). No entanto, limitações das recentes formulações GGAs são conhecidas (Perdew *et al.*, 2009), podendo levar a resultados inesperados para sólidos (Kodera *et al.*, 2010). O fato de serem construídos

para melhorar o tratamento de sistemas com superfície pode ser particularmente interessante para o estudo de clusters atômicos, os quais possuem tamanhos de caroço reduzidos e grandes áreas superficiais.

Dessa maneira, em um primeiro momento aplicamos diferentes funcionais de xc locais e semilocais no estudo de clusters. E, em um segundo momento, devido às bem conhecidas deficiências da DFT-LDA/GGA na correta descrição de propriedades físicas e químicas particulares, aplicamos aproximações mais refinadas, envolvendo a aplicação de funcionais orbitais.

Dentre as deficiências provenientes do uso de funcionais locais e semilocais, podemos citar algumas, como: os grandes desvios produzidos para as energias de ligação comparadas com resultados experimentais (Perdew *et al.*, 1996(b); Da Silva *et al.*, 2006), *bandgaps* menores para sistemas semicondutores e óxidos (Fuchs *et al.*, 2002; Walsh *et al.*, 2008(a); Walsh *et al.*, 2008(b)), falha na correta descrição de estados localizados d e f em óxidos altamente correlacionados que, por exemplo, produz um estado metálico para Ce_2O_3 na estrutura hexagonal em vez de produzir um isolante (Hay *et al.*, 2006; Da Silva *et al.*, 2007; Da Silva, 2007), sub ou superestimação da energia de ligação de gases raros sobre superfícies de TMs (Da Silva *et al.*, 2005; Da Silva & Stampfl, 2007). Uma razão comumente atribuída a estas falhas consiste no cancelamento incompleto da auto-interação Coulombiana nos funcionais locais e semilocais.

Aproximações pragmáticas têm sido desenvolvidas para contornar essas limitações de funcionais LDA e GGAs, tais como a correção de auto-interação (SIC) (Svane & Gunnarsson, 1990), aproximação da DFT+U (Anisimov *et al.*, 1991; Bengone *et al.*, 2000) e funcionais híbridos (Becke, 1993(a);(b); Perdew *et al.*, 1996(b); Adamo & Barone, 1999; Heyd *et al.*, 2003; Paier *et al.*, 2005). Na aproximação da DFT+U, um termo U de Hubbard é adicionado ao plano dos funcionais LDA ou GGAs (LDA+U ou GGA+U) (Anisimov *et al.*, 1991), enquanto que para funcionais híbridos, uma quantidade fixa do termo de troca não-local de Fock é adicionado aos funcionais LDA ou GGA (Heyd *et al.*, 2003; Paier *et al.*, 2005).

A grande maioria dos cálculos existentes na literatura para clusters TM_{13} e para os cristais de TMs são baseados em DFT usando aproximações locais e semilocais para os funcionais de energia de troca e correlação. No entanto, tais funcionais podem apresentar deficiências, como o cancelamento incompleto da auto-interação Coulombiana, que pode levar a resultados diferentes dos esperados. Por exemplo, a ocorrência de estruturas abertas do tipo DSC pode ser uma consequência desse problema, que pode afetar a estrutura de estado fundamental de sistemas de TM_{13} particulares. Assim, empregamos as abordagens de DFT+U

e de funcionais híbridos, para investigar as mais importantes propriedades físicas de clusters de TM_{13} , como energias relativas, momentos magnéticos, comprimentos de ligação e ECNs.

Devido ao alto custo dos cálculos com funcionais híbridos é difícil realizar um estudo sistemático para todos os clusters TM_{13} das séries 3d, 4d e 5d. Assim, selecionamos um conjunto de sistemas representativos para tal estudo, composto por três sistemas de TM_{13} , sendo eles: Co_{13} (3d), Rh_{13} (4d) e Hf_{13} (5d), ou seja, um sistema para cada série d e cada um representando uma estrutura geométrica completamente diferente. Para obter um melhor entendimento do papel da quantidade exata de troca não-local e da magnitude do termo U de Hubbard sobre as propriedades físicas, calculamos todas as propriedades como função desses parâmetros para os sistemas selecionados.

Nesse contexto, aplicamos diferentes aproximações para o termo de troca e correlação no estudo de clusters. Inicialmente, aplicamos as metodologias para os sistemas cristalinos e, uma vez confirmada a correta descrição, passamos ao estudo de clusters de TMs. Na seção 4.2 verificamos a performance de funcionais locais (LDA) e semilocais (PBE, PBEsol e AM05) no estudo de clusters de Ru_{13} , Rh_{13} , Os_{13} e Ir_{13} , além de seus respectivos cristais. Na seção 4.3 aplicamos DFT+U e funcionais híbridos no estudo dos clusters de Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13} , bem como dos respectivos cristais. E, finalmente, na seção 4.4 realizamos a discussão dos resultados obtidos.

4.2 Estudo de funcionais locais e semilocais para clusters TM_{13}

Nessa seção verificamos a performance de funcionais de troca e correlação locais e semilocais. Para isso aplicamos os funcionais LDA, PBE, PBEsol e AM05 nos cálculos de clusters com 13 átomos e seus respectivos cristais. Como sistemas de estudo escolhemos os elementos Ru, Rh, Os e Ir que, como vimos no capítulo anterior, são elementos que possuem estruturas abertas como sendo as configurações de equilíbrio para clusters TM_{13} , fato que pode ser considerado inesperado para esses sistemas. Calculamos as energias totais relativas, momentos magnéticos totais e locais, comprimentos médios de ligação e ECNs para os clusters com 13 átomos. Além dos cálculos de clusters, calculamos também as propriedades dos cristais elementares destes elementos selecionados.

4.2.1 Propriedades dos cristais de Ru, Rh, Os e Ir

Os resultados para os cristais de Ru, Rh, Os e Ir usando o funcional PBE já foram bem estabelecidos no capítulo anterior, todavia, nessa seção determinaremos as propriedades desses cristais com os funcionais LDA, PBEsol e AM05. Com isso, poderemos realizar a comparação dos resultados obtidos com diferentes funcionais locais e semilocais para os cristais, o que permitirá estabelecermos uma base para comparações com os resultados para os clusters.

As constantes de rede de equilíbrio (a_0 , c_0) e a energia de coesão, E_{coh} , são sumarizadas nas Tabelas 4.1 e 4.2. As constantes de rede estão em excelente concordância com valores experimentais (Kittel, 1996), com erros menores que 1,3% para todos os funcionais xc .

Tabela 4.1 – Constantes de rede de equilíbrio, a_0 e c_0 para os cristais de Ru, Rh, Os e Ir. Os números entre parênteses são os desvios (em %) em relação aos valores experimentais (Kittel, 1996).

	Ru		Rh	Os		Ir
	a_0 (Å)	c_0 (Å)	a_0 (Å)	a_0 (Å)	c_0 (Å)	a_0 (Å)
LDA	2,69 (-0,74)	4,24 (-0,93)	3,77 (-0,79)	2,72 (-0,73)	4,29 (-0,69)	3,82 (-0,52)
PBE	2,73 (+0,74)	4,31 (+0,70)	3,85 (+1,32)	2,76 (+0,73)	4,35 (+0,69)	3,88 (+1,04)
PBEsol	2,70 (-0,37)	4,26 (-0,47)	3,80 (0,00)	2,74 (0,00)	4,31 (-0,23)	3,84 (0,00)
AM05	2,69 (-0,74)	4,25 (-0,70)	3,79 (-0,26)	2,72 (-0,73)	4,29 (-0,69)	3,83 (-0,26)
Exp.	2,71	4,28	3,80	2,74	4,32	3,84

Obtivemos as tendências esperadas para os funcionais LDA e PBE (Perdew *et al.*, 1996(a); Da Silva *et al.*, 2007; Haas *et al.*, 2009(a);(b); Khein *et al.*, 1995; Fuchs & Scheffler, 1999), ou seja, o funcional LDA subestima e PBE superestima, por magnitudes similares, os parâmetros a_0 e c_0 . O funcional AM05 melhora levemente os resultados para Rh e Ir quando comparado com LDA e PBE, enquanto que PBEsol melhora substancialmente a_0 e c_0 para todos os sistemas, o que é um fato esperado, já que PBEsol foi construído para melhorar o volume de equilíbrio de sólidos (Perdew *et al.*, 2008). Nossos resultados estão em excelente concordância com recentes cálculos teóricos (Mattsson *et al.*, 2008; Haas *et al.*, 2009(a); Csonka *et al.*, 2009).

Como já esperado, obtivemos uma performance intermediária para o funcional PBEsol (14,61 – 21,18%) no que diz respeito aos valores de E_{coh} . Tais valores estão entre os valores

de PBE (-5,19 – -1,04%) e LDA (25,46 – 33,14%) nos sólidos, assim como pode ser visto na Tabela 4.2.

Com o funcional PBE obtivemos os melhores valores de energia de coesão, ou seja, os menores erros quando comparados com os valores experimentais (Kittel, 1996). Enquanto ambos, AM05 (11,48 – 16,71%) e PBEsol, superestimam os valores de E_{coh} , porém, com erros menores que os obtidos com LDA. O funcional AM05 tem uma performance levemente melhor que o funcional PBEsol para estes sistemas.

É de nosso conhecimento o fato de não existirem trabalhos na literatura que tratem da performance do funcional AM05 na descrição de energias de coesão para Ru, Rh, Os e Ir. Sendo assim, nossos resultados podem fornecer *insights* a esse respeito. Os dados que obtivemos também são consistentes com cálculos DFT anteriores (Csonka *et al.*, 2009; Haas *et al.*, 2009(a); Mattsson *et al.*, 2008; Paier *et al.*, 2006; Ropo *et al.*, 2008).

Tabela 4.2 – Energias de coesão e ligação, E_{coh} e E_b (em eV/átomo), para os cristais e clusters LOW dos sistemas Ru, Rh, Os e Ir. Para E_{coh} os números entre parênteses indicam o erro relativo (em %) em relação aos valores experimentais (Kittel, 1996), enquanto para E_b , os números entre parênteses indicam a magnitude de E_b com respeito a E_{coh} (em %).

	xc	Ru	Rh	Os	Ir
E_{coh}	LDA	-8,67 (28,63)	-7,44 (29,39)	-10,25 (25,46)	-9,24 (33,14)
	PBE	-6,66 (-1,19)	-5,69 (-1,04)	-8,32 (-1,84)	-7,30 (-5,19)
	PBEsol	-7,82 (16,02)	-6,59 (14,61)	-9,39 (14,93)	-8,41 (21,18)
	AM05	-7,52 (11,57)	-6,41 (11,48)	-9,24 (13,10)	-8,10 (16,71)
	Exp.	-6,74	-5,75	-8,17	-6,94
			Ru₁₃	Rh₁₃	Os₁₃
E_b	LDA	-5,86 (67,59)	-5,02 (67,47)	-6,96 (67,90)	-6,48 (70,13)
	PBE	-4,37 (65,62)	-3,81 (66,96)	-5,55 (66,71)	-5,10 (69,86)
	PBEsol	-5,18 (66,24)	-4,37 (66,31)	-6,25 (66,56)	-5,82 (69,20)
	AM05	-4,99 (66,36)	-4,25 (66,30)	-6,18 (66,83)	-5,59 (69,01)

4.2.2 Estrutura atômica dos clusters de Ru₁₃, Rh₁₃, Os₁₃ e Ir₁₃

Selecionamos um conjunto de estruturas compostas pelas configurações mais representativas para os clusters de TM₁₃ obtidas das análises do capítulo anterior. Tal conjunto contém seis configurações: DSC, ICO, CUB, HBL, BBP (representadas em azul na Figura 4.1) e LOW para os clusters de Ru₁₃, Rh₁₃, Os₁₃ e Ir₁₃, como pode ser visto na Figura 4.1. Cálculos empregando os quatro funcionais *xc* foram realizados para cada um dos sistemas estudados com essas seis configurações selecionadas. Embora esse conjunto particular de configurações atômicas seja limitado, ele contém os padrões estruturais observados para TM₁₃, que inclui estruturas compactas, planares e abertas.

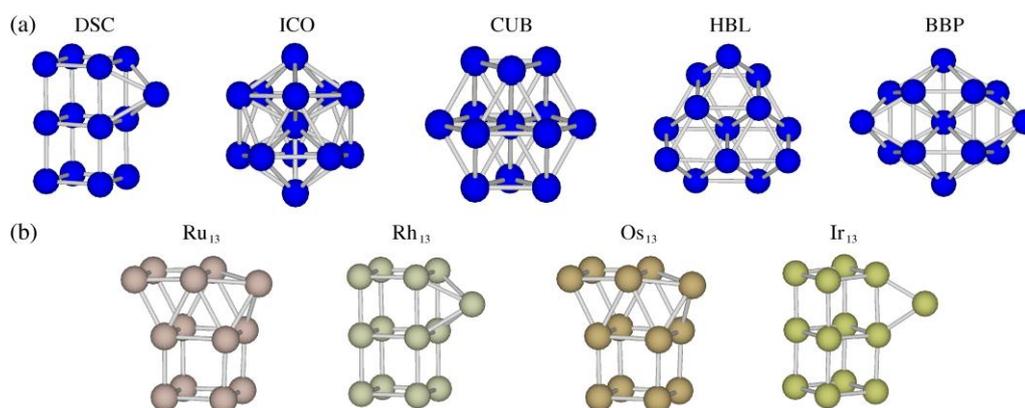


Figura 4.1 – Conjunto de estruturas atômicas para os TM_{13} : (a) DSC, ICO, CUB, HBL e BBP, e (b) estruturas de mais baixa energia obtidas via cálculos PBE para Ru_{13} , Rh_{13} , Os_{13} e Ir_{13} .

4.2.3 Energias de ligação e energias totais relativas para Ru_{13} , Rh_{13} , Os_{13} e Ir_{13}

As energias de ligação, E_b , são apresentadas na Tabela 4.2 e as energias totais relativas ($\Delta E_{tot}^{config.} = E_{tot}^{config.} - E_{tot}^{ICO}$) estão mostradas na Figura 4.2. Para todos os sistemas encontramos que o valor absoluto de E_b segue $E_b^{LDA} > E_b^{PBEsol} > E_b^{AM05} > E_b^{PBE}$, que é a mesma tendência observada para a energia de coesão, como visto na Tabela 4.2. Da mesma forma que no Capítulo 3, comparamos a magnitude de E_b com respeito aos valores de E_{coh} . Encontramos que E_b é em média 67,4% da energia de coesão para todos os funcionais xc e para todos os sistemas; para todos os sistemas com valores no alcance entre 65,62% a 70,13%.

Podemos notar que a LDA superestima levemente a energia de ligação dos clusters quando comparada com os outros funcionais. Além disso, esses resultados indicam que muitos dos erros da energia de coesão e da energia de ligação estão relacionados à descrição dos átomos livres, já que todos os funcionais produzem proporções muito similares para as energias totais dos clusters e cristais. Usando este fator (67,4%), podemos estimar um provável valor de energia de ligação experimental por átomo para os TM_{13} , usando os valores experimentais dos cristais (Kittel, 1996), o que resulta em -4,54, -3,88, -5,51 e -4,68 eV, para Ru_{13} , Rh_{13} , Os_{13} e Ir_{13} , respectivamente.

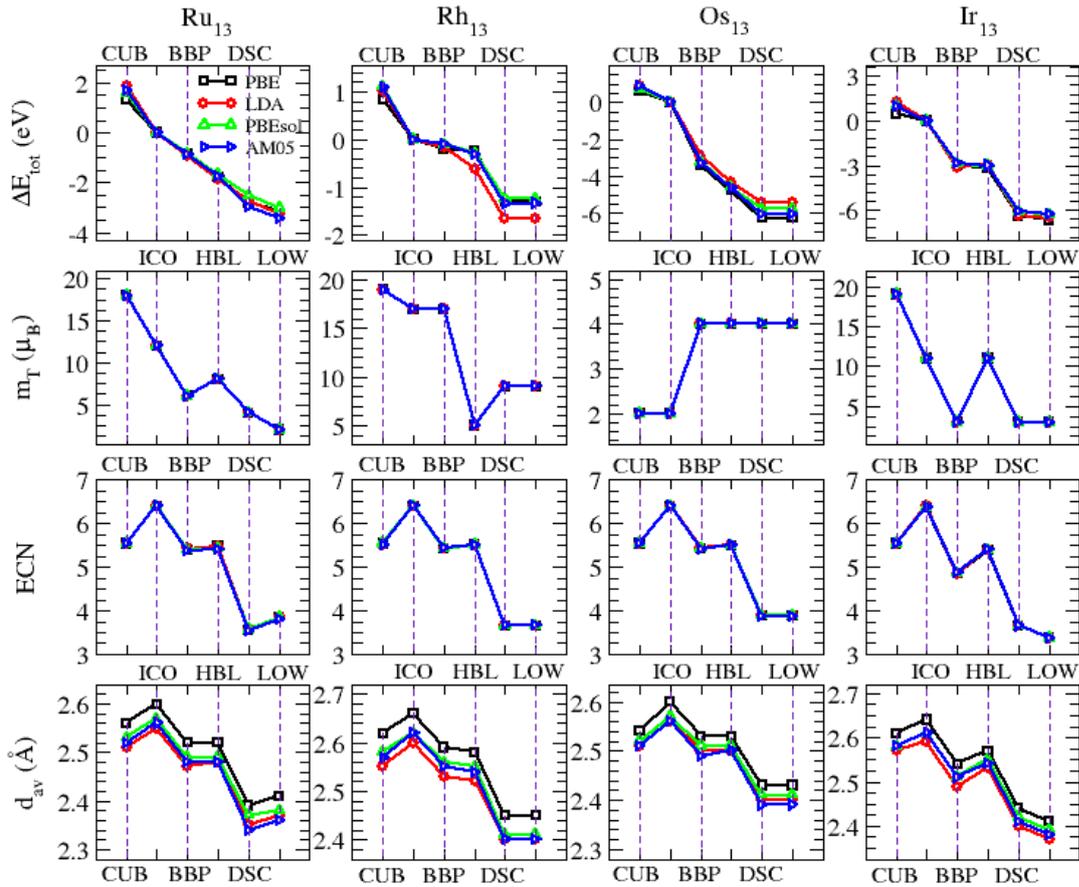


Figura 4.2 – Energias totais relativas, momentos magnéticos totais, ECN e comprimentos médios de ligação para as configurações ICO, CUB, BBP, HBL e LOW de Ru_{13} , Rh_{13} , Os_{13} e Ir_{13} , para os funcionais LDA, PBE, PBEsol e AM05. As energias relativas são dadas em relação a configuração ICO.

Para a estabilidade relativa das configurações dos clusters encontramos a seguinte tendência: $\Delta E_{tot}^{LOW} \leq \Delta E_{tot}^{DSC} < \Delta E_{tot}^{HBL} < \Delta E_{tot}^{BBP} < \Delta E_{tot}^{ICO} < \Delta E_{tot}^{CUB}$. Assim, todos os funcionais xc favorecem energeticamente as estruturas abertas do tipo DSC, para Ru_{13} , Rh_{13} , Os_{13} e Ir_{13} , ao invés de configurações compactas. Logo, esses resultados confirmam uma vez mais os resultados obtidos com o funcional PBE, que estão postos no Capítulo 3. Para o caso particular de Rh_{13} , a LDA claramente favorece a estrutura DSC, quando comparado aos outros funcionais. É importante notar que mesmo para as configurações com pequenas diferenças de energia, há concordância na ordem de estabilidade predita por diferentes funcionais xc .

4.2.4 Análise estrutural

Como mencionado acima, com todos os funcionais xc obtêm-se estruturas do tipo DSC como sendo as de mais baixa energia para Ru_{13} , Rh_{13} , Os_{13} e Ir_{13} . Como pode ser visto da Figura 4.1, a estrutura DSC é composta por três planos empilhados, como na rede cúbica

simples. No caso das estruturas LOW para Ru₁₃ e Os₁₃, que possuem exatamente a mesma forma geométrica, há um ângulo de inclinação entre as duas unidades cúbicas, porém, para Rh₁₃ e Ir₁₃ as estruturas tipo DSC são diferentes. Enquanto para Rh₁₃ o décimo terceiro átomo fica ligado a uma das faces de uma das estruturas cúbicas, no caso de Ir₁₃ o décimo terceiro átomo se liga a uma das bordas verticais da estrutura cúbica, ligando-se a somente dois átomos de Ir.

Além da topologia dos clusters, podemos caracterizá-los por suas coordenações e comprimentos de ligação, os quais descrevem o arranjo atômico. Para realizar uma comparação adequada entre os diferentes funcionais xc , empregamos o conceito de ECN. Os valores para ECN e d_{av} , são mostrados na Figura 4.2.

Pode ser visto também que todos os funcionais xc produzem o mesmo ECN para uma configuração atômica em particular, isto é, uma vez que a estrutura do cluster é obtida por um desses funcionais, o ECN permanece o mesmo para os outros funcionais. Observamos que a estabilidade aumenta à medida que o ECN decresce e, assim, a estrutura de mais baixa energia (tipo DSC) tem o menor valor de ECN, sendo assim a estrutura mais aberta.

Em contraste com o ECN, os resultados para d_{av} mostram uma clara dependência com os funcionais, que é esperado dos nossos cálculos para os cristais. O funcional PBE produz os maiores d_{av} , enquanto LDA/AM05 fornecem os menores, o que também é consistente com nossos cálculos de *bulk*. Os valores para PBEsol estão entre os resultados LDA/AM05 e PBE. Devemos ressaltar que não há resultados experimentais disponíveis para os comprimentos médios de ligação para os clusters. Os comprimentos médios de ligação para as configurações *bulk*, ICO e LOW são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Comprimentos médios de ligação (em Å) para as configurações *bulk*, ICO e LOW. Os números entre parênteses indicam as diferenças entre d_{av} para clusters e *bulk* (em %).

xc		Ru	Rh	Os	Ir
LDA	<i>bulk</i>	2,66	2,67	2,69	2,70
	ICO	2,55 (4,14)	2,60 (2,62)	2,56 (4,83)	2,59 (4,07)
	LOW	2,37 (10,90)	2,40 (10,11)	2,40 (10,78)	2,37 (12,22)
PBE	<i>bulk</i>	2,70	2,72	2,73	2,74
	ICO	2,60 (3,70)	2,66 (2,21)	2,60 (4,76)	2,64 (3,65)
	LOW	2,41 (10,74)	2,45 (9,93)	2,43 (10,99)	2,41 (12,04)
PBEsol	<i>bulk</i>	2,67	2,69	2,70	2,71
	ICO	2,57 (3,75)	2,62 (2,60)	2,57 (4,81)	2,61 (3,69)
	LOW	2,38 (10,86)	2,41 (10,41)	2,41 (10,74)	2,39 (11,81)
AM05	<i>bulk</i>	2,66	2,68	2,69	2,71
	ICO	2,56 (3,76)	2,62 (2,24)	2,56 (4,83)	2,61 (3,69)
	LOW	2,36 (11,28)	2,40 (10,45)	2,39 (11,15)	2,38 (12,18)

Observamos que o comprimento de ligação da configuração ICO é menor que o comprimento de ligação na fase cristalina por, aproximadamente, 2,21 – 4,83% para todos os funcionais xc e sistemas, o que é, principalmente, um efeito dos átomos de superfície, que possuem coordenação menor que o átomo central. Para as configurações LOW, nós observamos comprimentos de ligação ainda menores, de 9,93 a 12,22% para todos os funcionais xc e todos os sistemas, o que está relacionado com a menor coordenação das configurações LOW. Com isso, pode-se concluir que uma coordenação pequena implica em comprimentos de ligação mais curtos (Wang & Johnson, 2007).

4.2.5 Propriedades magnéticas

É bem conhecido que Ru, Rh, Os e Ir não possuem momentos magnéticos na fase cristalina (Kittel, 1996), o que foi confirmado pelos nossos cálculos de DFT (Capítulo 3). Porém, os clusters de TM_{13} dos respectivos sistemas possuem valores de momentos magnéticos diferentes de zero, Figura 4.2, o que é consistente com estudos experimentais (Cox *et al.*, 1993; Cox *et al.*, 1994) e teóricos (Reddy *et al.*, 1993; Bae *et al.*, 2004; Bae *et al.*, 2005; Aguilera-Granja *et al.*, 2008). Encontramos que todos os funcionais xc produzem o mesmo momento magnético total, m_T , para uma particular configuração e sistema e, assim, as diferenças na construção dos funcionais xc não possuem um papel importante na magnitude de m_T , ao menos para esses clusters. Devemos mencionar que os cálculos LDA foram realizados com polarização de spin utilizando a interpolação de Vosko, Wilk e Nusair (1980).

Como pode ser visto da Figura 4.2, existe uma clara dependência de m_T em função da estrutura dos clusters, no entanto, não há uma clara tendência em função do ECN. Para Ru_{13} , Rh_{13} e Ir_{13} o valor de m_T é maior (menor) para estruturas compactas (abertas), tais como ICO e CUB (DSC), exceto para Os_{13} . A magnitude de m_T para as estruturas LOW é substancialmente menor que para os clusters de TM_{13} que são magnéticos como, por exemplo, Fe_{13} , Co_{13} e Ni_{13} . Além disso, é importante destacar que duas configurações atômicas diferentes, com energias totais similares, podem ter momentos magnéticos muito diferentes, como por exemplo, para Ir_{13} , BBP e HBL diferem por, aproximadamente, 0,20 eV para todos os funcionais xc , enquanto obtivemos $m_T = 3,00 \mu_B$ para BBP e $m_T = 11,00 \mu_B$ para HBL. Assim, esses resultados indicam que discrepâncias particulares entre diferentes cálculos de DFT, empregando funcionais xc locais e semilocais, não podem ser atribuídas diretamente a estes funcionais, ou seja, é mais provável que estejam relacionados com diferenças na estrutura atômica.

Como obtido em nossos cálculos e, também, reportado na literatura (Li *et al.*, 2007; Bae *et al.*, 2005; Wang & Johson, 2007) as estruturas do tipo DSC possuem momentos magnéticos para Ru_{13} ($m_T = 2,00 \mu_B$) e Rh_{13} ($m_T = 9,00 \mu_B$), em boa concordância com resultados experimentais obtidos por Cox *et al.*, com valores $< 3,77 \mu_B$ e $6,24 \pm 1,69 \mu_B$, respectivamente (Cox *et al.*, 1993 e 1994). Enquanto para estruturas compactas do tipo ICO, obtivemos momentos magnéticos com os valores $m_T = 12,00 \mu_B$ para Ru_{13} e $m_T = 17,00 \mu_B$ para Rh_{13} . Logo, estruturas compactas parecem incapazes de explicar os resultados experimentais. Para melhorar a investigação desse problema, realizamos otimizações geométricas com o funcional PBE, para momentos magnéticos fixos, para as configurações DSC e ICO para Rh_{13} , como mostra a Figura 4.3. Estes cálculos foram realizados com e sem vínculo de simetria empregando diferentes configurações de momento magnético.

Pode ser visto claramente que uma ampla faixa de valores de momentos magnéticos totais produz energias totais similares para ambas as configurações, DSC e ICO. Por exemplo, configurações com $m_T = 3,00 \mu_B$ (FIM) e $m_T = 9,00 \mu_B$ (FM) produzem quase a mesma energia para DSC, enquanto que para ICO encontramos energias similares para $m_T = 15,00 - 21,00 \mu_B$, que produzem quase a mesma energia.

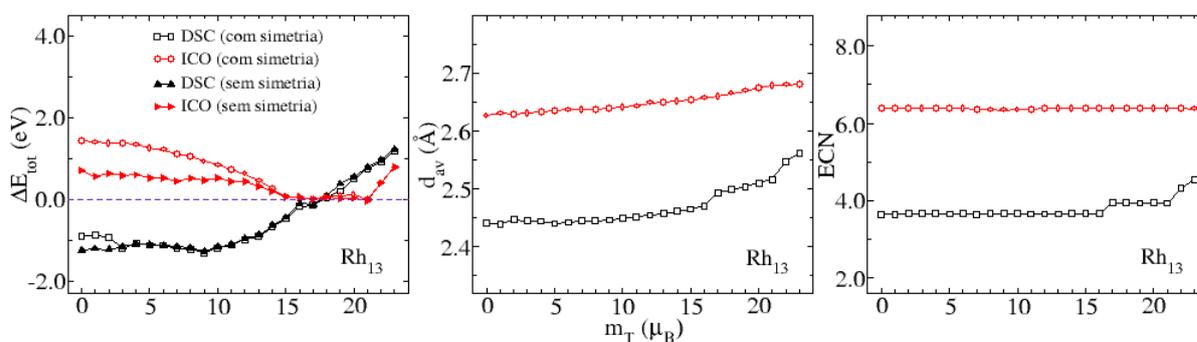


Figura 4.3 – Energias totais relativas PBE, ECNs e comprimentos médios de ligação como função dos momentos magnéticos totais para as configurações DSC e ICO para Rh_{13} . As energias relativas são dadas em relação a configuração ICO. Os símbolos preenchidos representam cálculos sem simetria e os símbolos não-preenchidos representam cálculos com simetria.

A quebra de simetria muda as energias relativas, principalmente para o cluster ICO, com soluções FIM mostrando um papel importante, principalmente entre $0,00 \mu_B$ e $14,00 \mu_B$ para ICO. Para DSC, as mudanças ocorrem somente para pequenos valores de momentos magnéticos. As soluções FIM para pequenos momentos magnéticos não afetam a estrutura do cluster, ou seja, o ECN é quase constante para os clusters ICO e DSC para pequenos valores de m_T . Porém, não é o caso para DSC e valores grandes de m_T , ou seja, o ECN aumenta e a

estrutura é enormemente deformada, se comparada com a estrutura DSC original. Para ambos os sistemas observamos que d_{av} aumenta quase linearmente como função de m_T com pequenos desvios para grandes valores de m_T para a estrutura DSC.

4.3 O papel da localização na estrutura atômica de clusters

Nessa seção aplicamos DFT+U e funcionais híbridos no estudo de clusters com 13 átomos, visando aprofundar nossa investigação sobre a ocorrência das estruturas abertas (baixa coordenação). Assim, para melhorarmos o entendimento do papel de HSE e PBE+U para a estabilidade dos clusters de Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13} , realizamos cálculos com α_{HF} de 0,00 a 0,25 (de 0 a 25% de E_x^{HF}), enquanto para PBE+U, empregamos U_{eff} de 0,00 a 3,00 eV. Calculamos as energias relativas, propriedades magnéticas, propriedades estruturais, bem como estabelecemos o mecanismo de estabilidade para os clusters. Além disso, realizamos o estudo dos respectivos sistemas cristalinos.

4.3.1 Propriedades dos cristais de Co, Rh e Hf

Os parâmetros U_{eff} e α_{HF} são alterados de 0,00 – 3,00 eV e 0,00 – 0,25, respectivamente, para os cálculos de Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13} , porém, não há indicação que esse alcance de valores possa produzir resultados significativos. Assim, como primeiro teste, calculamos as energias relativas e os volumes de equilíbrio para os cristais de Co, Rh e Hf nas estruturas fcc, bcc e hcp como uma função da magnitude dos parâmetros U_{eff} e α_{HF} . Os resultados são mostrados nas Figuras 4.4 e 4.5.

O funcional PBE ($U_{eff} = 0,00$ eV e $\alpha_{HF} = 0,00$) produz as estruturas de estado fundamental hcp, fcc e hcp para os cristais de Co, Rh e Hf, respectivamente, que estão em completa concordância com resultados experimentais (Kittel, 1996). Para o cristal de Hf, não encontramos nenhuma mudança na estabilidade relativa como função do U_{eff} e α_{HF} , ou seja, hcp é o estado fundamental para todo o alcance de valores, porém, o mesmo não é o caso para os cristais de Co e Rh. Para o cristal de Rh, encontramos uma mudança na estabilidade relativa para $U_{eff} = 2,50$ eV e 17% do termo de troca exata de Fock, ou seja, a estrutura hcp torna-se o estado fundamental ao invés da estrutura fcc. Para o cristal de Co, a estabilidade muda já para pequenos valores de U_{eff} e α_{HF} , por exemplo, a estrutura fcc se torna a estrutura

de mais baixa energia para $U_{eff} = 1,00$ eV e 5% do termo de troca exato de Fock, enquanto a estrutura bcc é a estrutura de estado fundamental para grandes valores de U_{eff} e α_{HF} .

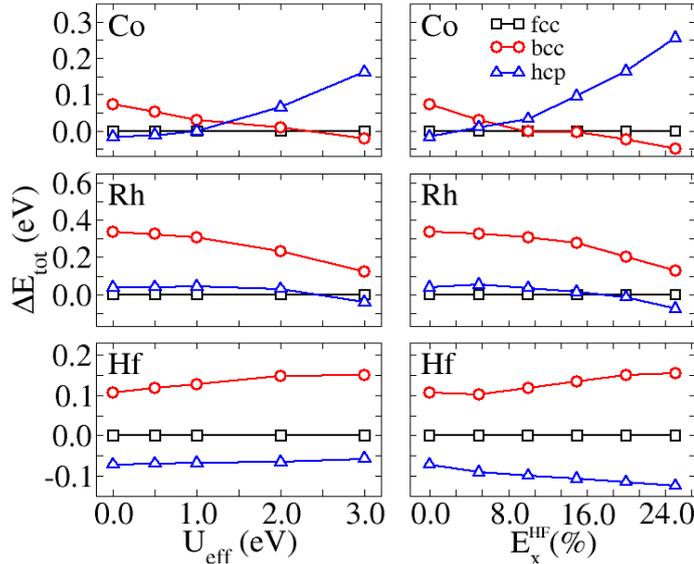


Figura 4.4 – Energias totais relativas calculadas para os cristais de Co, Rh e Hf nas estruturas fcc, bcc e hcp em função de U_{eff} e E_x^{HF} . As energias relativas são dadas em relação a estrutura fcc.

Para os volumes de equilíbrio mostrados na Figura 4.5 temos diferentes tendências para PBE+U e HSE. Para o cristal de Hf, o volume de equilíbrio aumenta linearmente com o acréscimo de U_{eff} , enquanto que é quase constante em relação a α_{HF} . Todavia, este contraste não é observado para os cristais de Co e Rh, no qual ambos funcionais mudam o volume de equilíbrio como uma função destes parâmetros. Comumente DFT-PBE produz um volume de equilíbrio maior que os valores experimentais (Da Silva *et al.*, 2006; Fuchs *et al.*, 2002), assim, PBE+U contribui para aumentar o erro relativo ainda mais, enquanto HSE melhora o volume de equilíbrio.

Encontramos que a carga local decresce para o cristal de Hf, aumenta para o cristal de Rh e levemente decresce para o cristal de Co, como uma função do termo U de Hubbard e do parâmetro de troca não-local, que indica uma mudança na localização dos estados d, que também afeta os momentos magnéticos totais. Para o cristal de Co, que é um sistema FM, observamos momentos magnéticos levemente maiores a medida que se aumenta U_{eff} e α_{HF} , que é esperado baseado na localização aumentada dos estados 3d. Para os cristais de Rh e Hf, que são não-magnéticos, encontramos momentos magnéticos pequenos ($m_T = 0,20 - 0,60 \mu_B$), para as estruturas de estado fundamental para os maiores valores de U_{eff} e α_{HF} . Assim, nossas análises indicam que cálculos usando U_{eff} e α_{HF} além desses limites devem ser

tomados com cuidado para esses sistemas em particular, todavia, essas conclusões não devem ser generalizadas para outros sistemas.

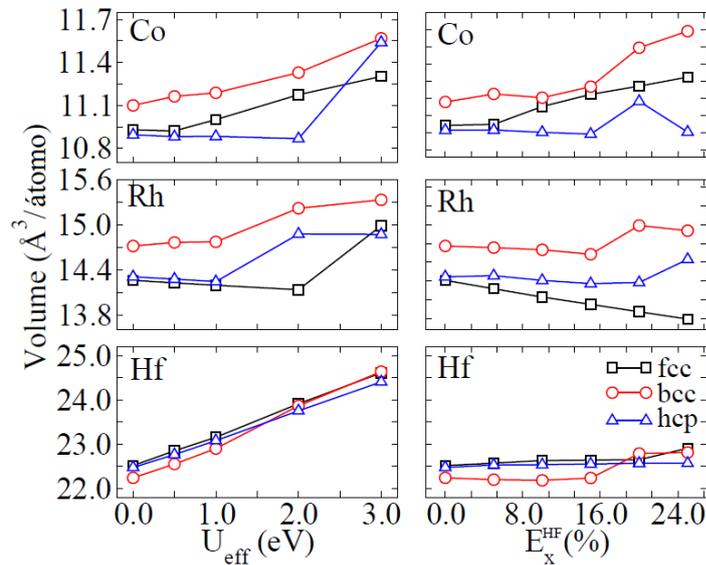


Figura 4.5 – Volumes de equilíbrio calculados para os cristais de Co, Rh e Hf nas estruturas fcc, bcc e hcp em função de U_{eff} e E_x^{HF} .

4.3.2 Estrutura atômica dos clusters de Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13}

Selecionamos um conjunto de três configurações representativas entre todas as estruturas de mais baixa energia reportadas para os 30 TMs, sendo elas as estruturas HBL, DSC e ICO, que produzem as estruturas de mais baixa energia para Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13} , respectivamente. Além disso, é importante mencionar que essas estruturas produzem as configurações de mais baixa energia para 22 dos 30 TMs das séries 3d, 4d e 5d. Assim, além de investigarmos os efeitos da correção parcial da auto-interação para um representante de cada série dos TMs, também estamos considerando Rh_{13} , que possibilitará o estudo das alterações na estabilidade das estruturas abertas.

As configurações ICO, HBL e DSC foram otimizadas para cada sistema como uma função dos parâmetros U_{eff} e α_{HF} . Além disso, cálculos PBE+U foram realizados para geometrias obtidas via PBE, fato que forneceu *insights* do papel da relaxação na estabilidade relativa das configurações. Para o caso particular de $U_{eff} = 0,00$ eV e $\alpha_{HF} = 0,00$, ou seja, do funcional PBE, as configurações atômicas otimizadas são mostradas na Figura 4.6, que são configurações de mínimo local, ou seja, todas as frequências calculadas da matriz de Hessian usando diferenças finitas (Kresse & Hafner, 1993; Kresse & Furthmüller, 1996) são reais.

Para os outros valores de U_{eff} e α_{HF} , as estruturas otimizadas são muito similares e não são mostradas explicitamente. Todos os resultados, energias totais relativas, momentos magnéticos totais por cluster, comprimentos médios de ligação e ECNs são mostrados nas Figuras 4.7 e 4.8, enquanto os resultados para os casos particulares de $U_{eff} = 1,00$ eV e $\alpha_{HF} = 0,05$ para Co_{13} , $U_{eff} = 2,00$ eV e $\alpha_{HF} = 0,15$ para Rh_{13} e $U_{eff} = 3,00$ eV e $\alpha_{HF} = 0,25$ para Hf_{13} são sumarizados na Tabela 4.4. Esses resultados são discutidos nas próximas seções.

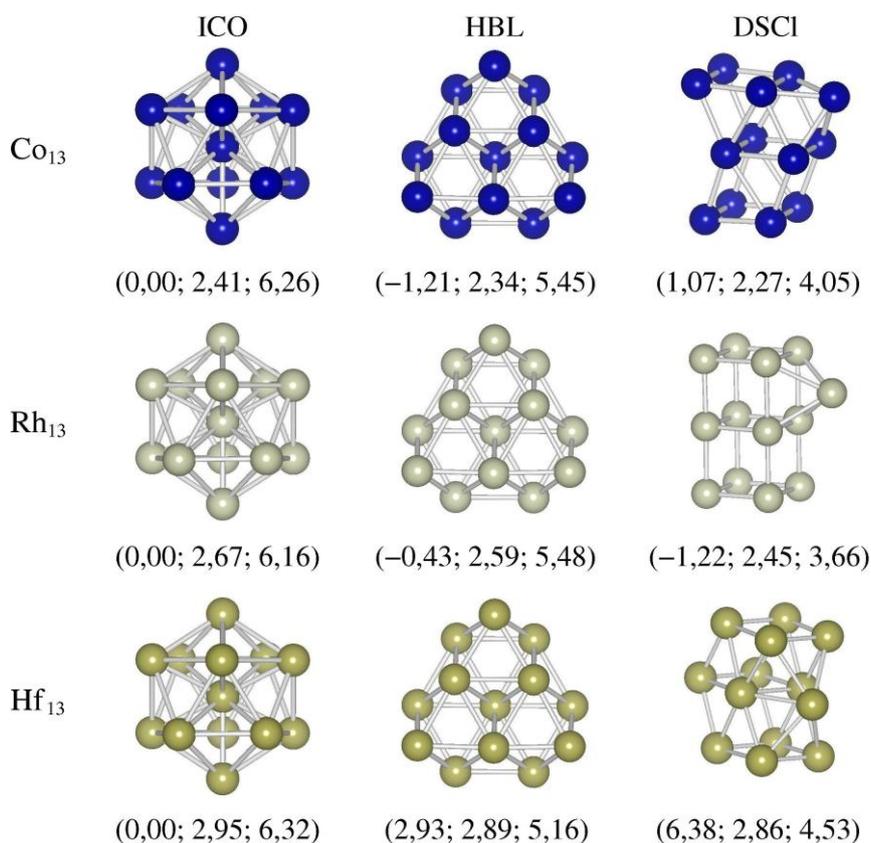


Figura 4.6 – Configurações atômicas, ICO, HBL e DSCI (DSC-like) para Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13} calculados com o funcional PBE. Os números entre parênteses indicam a energia relativa (em eV) em relação a configuração ICO, o comprimento médio de ligação (em Å) e o ECN.

4.3.3 Energias totais relativas

Observamos que para Hf_{13} não ocorrem alterações nas energias totais relativas das configurações ICO, HBL e DSC, ou seja, os cálculos PBE+U ($U_{eff} = 0,00 - 3,00$ eV) e HSE ($\alpha_{HF} = 0 - 25\%$) confirmam os resultados PBE. A configuração ICO possui a energia mais baixa, enquanto as estruturas abertas do tipo DSC possuem energias mais altas. Em contraste com Hf_{13} , encontramos substanciais mudanças nas energias totais relativas de Co_{13} e Rh_{13} , que podem indicar que a correção de auto-interação possui um importante papel para esses

sistemas. Para Co_{13} , a estabilidade das estruturas HBL e DSC decresce quase linearmente com o termo U de Hubbard e com o parâmetro de Fock de troca não-local. Em aproximadamente, $U_{\text{eff}} = 1,20$ eV e 10% de E_x^{HF} , as configurações HBL e ICO são praticamente degeneradas. A configuração ICO torna-se a estrutura de mais baixa energia para valores maiores que 1,20 eV e 10%.

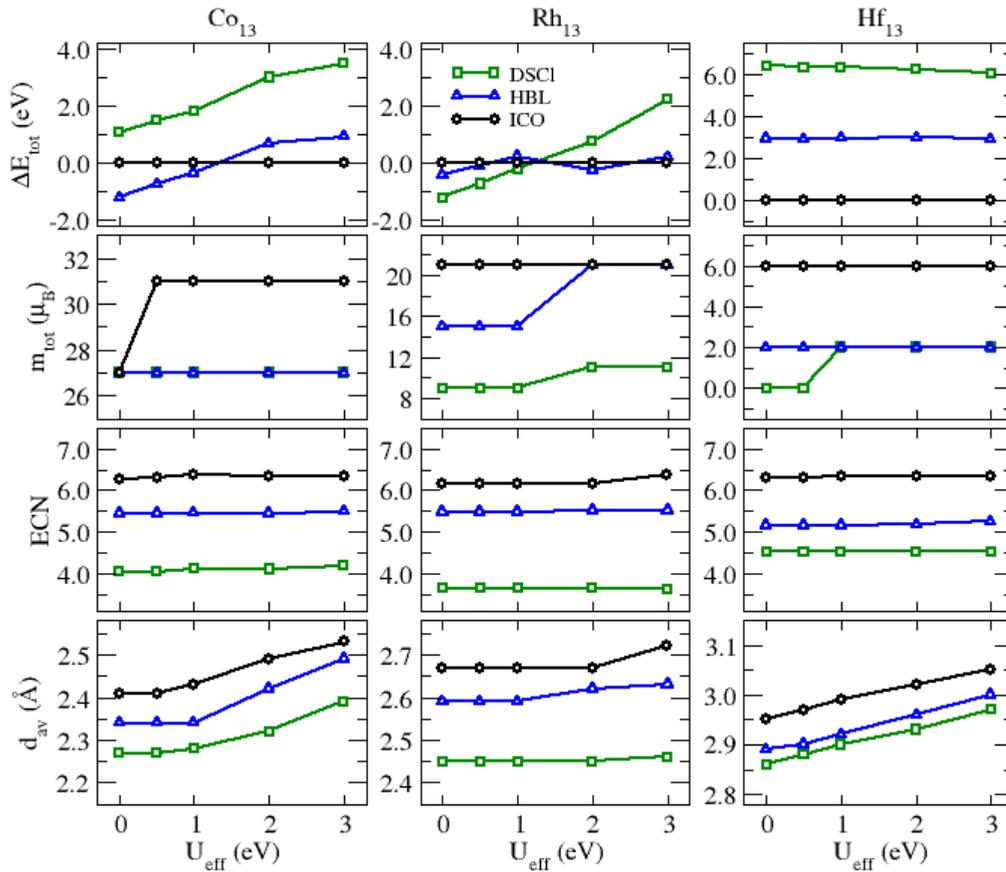


Figura 4.7 – Energias totais relativas, momentos magnéticos totais, ECNs e comprimentos médios de ligação para os clusters de Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13} como função do U_{eff} .

Para Rh_{13} , PBE produz a estrutura DSC como a configuração de mais baixa energia, porém, aumentando os valores de U_{eff} e α_{HF} , a estrutura DSC tem sua estabilidade diminuída em relação a estrutura compacta ICO e, para $U_{\text{eff}} = 1,00$ eV e 10% de troca não-local ambas, DSC e ICO, são degeneradas. Acima desses valores, a estrutura ICO possui a energia mais baixa.

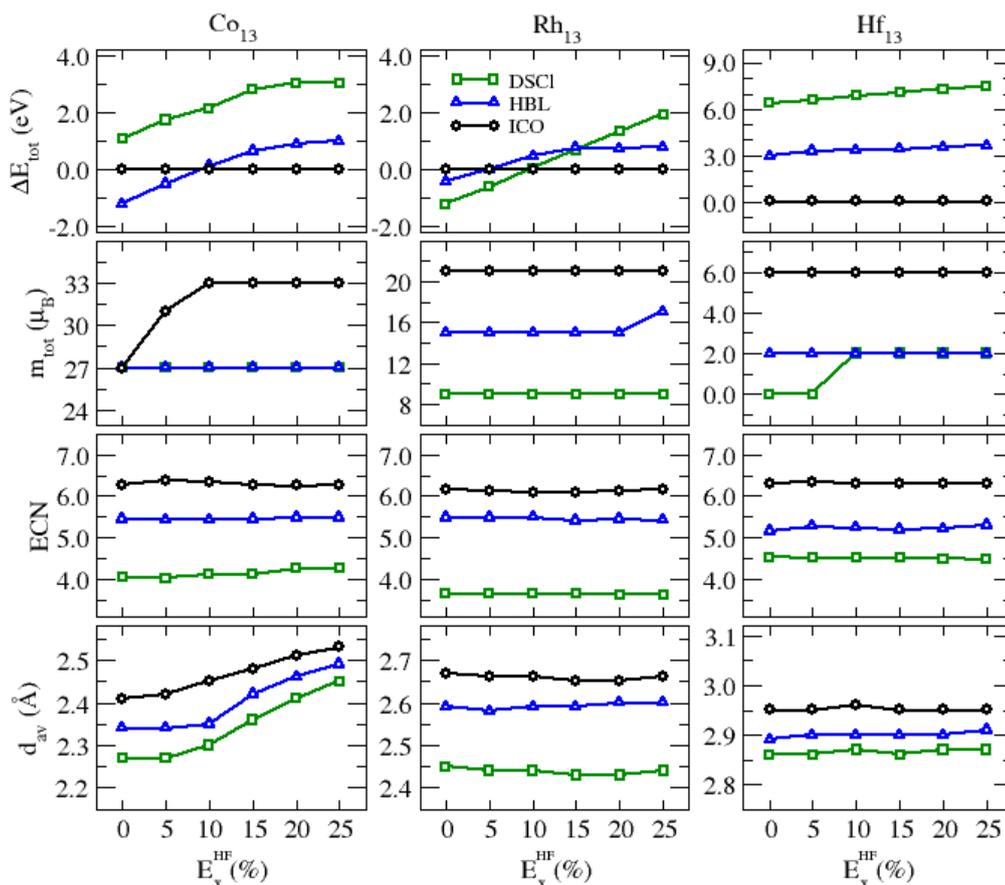


Figura 4.8 – Energias totais relativas, momentos magnéticos totais, ECNs e comprimentos médios de ligação para os clusters de Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13} como função da quantidade de troca exata E_x^{HF} (%).

Encontramos que os cálculos para os clusters com PBE+U estáticos (congelados) e PBE+U relaxados produzem quase as mesmas energias totais relativas, ou seja, não há contribuição da relaxação para o aumento ou decréscimo da estabilidade dos clusters. Portanto, esses resultados indicam que a mudança na estabilidade é puramente um efeito eletrônico devido a correção parcial do problema de auto-interação.

4.3.4 Momentos magnéticos totais

Os cálculos para o momento magnético total (m_{tot}) mostram que poucas configurações de cluster apresentam mudanças no momento magnético devido a aplicação do termo U de Hubbard e devido ao parâmetro de troca não-local de Fock. Por exemplo, para Co_{13} , somente a estrutura ICO aumenta m_{tot} de $27,00 \mu_B$ para $31,00 \mu_B$ (PBE+U) e $33,00 \mu_B$ (HSE), que pode ser correlacionado com o aumento na localização dos estados 3d. Para os outros sistemas notamos tendências similares para configurações particulares.

Tabela 4.4 – Propriedades dos clusters de Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13} nas configurações ICO, HBL e DSC calculadas com PBE, PBE+U ($U_{\text{eff}} = 1,00$ eV para Co_{13} , $2,00$ eV para Rh_{13} e $3,00$ eV para Hf_{13}) e HSE (5% para Co_{13} , 15% para Rh_{13} e 25% para Hf_{13}). Energias totais relativas, ΔE_{tot} , momentos magnéticos totais, m_{tot} , comprimento médio de ligação, d_{av} , e ECNs.

		ΔE_{tot}			m_{tot}			d_{av}			ECN		
		PBE	PBE+U	HSE	PBE	PBE+U	HSE	PBE	PBE+U	HSE	PBE	PBE+U	HSE
Co_{13}	ICO	0,00	0,00	0,00	27	31	31	2,41	2,43	2,42	6,26	6,38	6,38
	HBL	-1,21	-0,36	-0,51	27	27	27	2,34	2,34	2,34	5,45	5,46	5,44
	DSC	1,07	1,79	1,72	27	27	27	2,27	2,28	2,27	4,05	4,12	4,03
Rh_{13}	ICO	0,00	0,00	0,00	21	21	21	2,67	2,67	2,65	6,16	6,16	6,10
	HBL	-0,43	-0,25	0,76	15	21	15	2,59	2,62	2,59	5,48	5,52	5,41
	DSC	-1,22	0,74	0,67	9	11	9	2,45	2,45	2,43	3,66	3,65	3,65
Hf_{13}	ICO	0,00	0,00	0,00	6	6	6	2,95	3,05	2,95	6,32	6,35	6,32
	HBL	2,93	2,91	3,61	2	2	2	2,89	3,00	2,91	5,16	5,25	5,30
	DSC	6,39	6,04	7,46	0	2	2	2,86	2,97	2,87	4,53	4,53	4,48

4.3.5 ECN e comprimento médio de ligação

As análises estruturais das diferentes configurações de clusters foram realizadas usando o conceito de ECN e comprimento médio de ligação. Nossos resultados mostram claramente que não há mudança nos valores de ECN, ou seja, todas as configurações atômicas otimizadas com PBE preservam suas coordenações locais mesmo com a aplicação do termo U de Hubbard ou com o parâmetro de troca não-local de Fock. Assim, para esses sistemas em particular, uma correção parcial da auto-interação não afeta o ambiente de coordenação local, porém, contribui para aumentar os comprimentos médios de ligação.

Para todos os sistemas estudados, em particular para Co_{13} , observamos um aumento nos valores de d_{av} , porém, este aumento não possui um papel importante em relação às energias totais relativas. Por exemplo, cálculos de energia total (estáticos) para geometrias PBE empregando PBE+U produzem os mesmos resultados como os de cálculos com PBE+U com otimização geométrica.

4.3.6 Mecanismo de estabilidade

Para explicar a mudança na estabilidade das configurações ICO, DSC e HBL calculamos o índice de hibridização s-d (Chang & Chou, 2004; Wang & Johnson, 2007), hib_i^{sd} , para todas as configurações e sistemas empregando os funcionais PBE e PBE+U, como mostrado na Tabela 4.5. Explicações e tendências similares se aplicam para o funcional híbrido. O hib_i^{sd} foi calculado seguindo o procedimento apresentado nos trabalhos de Chang

& Chou (2004) e Wang & Johnson (2007), sendo determinado pela soma do produto direto das densidades de estado locais (LDOS) s e d , ou seja, as contribuições diferentes de zero ocorrem somente nas regiões em que as LDOS s e d são diferentes de zero. Deve-se destacar que hib_i^{sd} depende do raio atômico selecionado para a decomposição da LDOS e , assim, o que fizemos consiste apenas em uma análise qualitativa.

Tabela 4.5 – Índice de hibridização, hib_i^{sd} , para os clusters de Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13} nas configurações ICO, HBL e DSC calculadas com PBE e PBE+U.

U_{eff}	Co₁₃			Rh₁₃			Hf₁₃		
	DSC	HBL	ICO	DSC	HBL	ICO	DSC	HBL	ICO
0,0	0,150	0,136	0,080	0,162	0,109	0,067	0,041	0,050	0,040
0,5	0,153	0,137	0,083	0,159	0,111	0,068	0,038	0,049	0,039
1,0	0,158	0,137	0,084	0,157	0,110	0,068	0,038	0,046	0,032
2,0	0,160	0,125	0,082	0,151	0,107	0,073	0,036	0,041	0,030
3,0	0,155	0,119	0,085	0,146	0,099	0,074	0,035	0,037	0,026

Para o cluster Rh_{13} , usando o funcional PBE, encontramos um grande coeficiente hib_i^{sd} para a configuração DSC comparada com a configuração ICO, fato que contribuiu para estabilizar a estrutura aberta DSC, o que é consistente com sugestões anteriores (Wang & Johnson, 2007). No entanto, aplicando o funcional PBE+U, o índice hib_i^{sd} aumenta para a configuração ICO e decresce para a configuração DSC. As magnitudes das mudanças se alteram quase linearmente com a magnitude de U_{eff} e, assim, pode-se explicar a mudança na estabilidade da estrutura DSC. Estas tendências não mudam com a relaxação dos clusters com PBE+U e, assim, a hibridização se altera devido ao deslocamento e localização dos estados d com a aplicação do termo U de Hubbard. A mesma tendência é observada para Co_{13} que pode explicar as tendências de estabilidade.

Levando em consideração que essa explicação é geral, esperaríamos que não houvesse nenhuma mudança ou, que as mudanças fossem iguais no hib_i^{sd} para Hf_{13} . De fato, nossas análises confirmam esta expectativa, ou seja, hib_i^{sd} decresce para todas as configurações DSC, HBL e ICO e, assim, não há mudança na estabilidade. Dessa forma, a análise de hibridização fornece uma aproximação clara e simples para explicar a mudança na estabilidade dos clusters.

4.4 Discussão

Embora os quatro funcionais x_c , locais e semilocais, sejam baseados em diferentes aproximações, encontramos que esses funcionais produzem aproximadamente os mesmos resultados e tendências para todas as propriedades calculadas. Como mencionado por Perdew *et al.* (2008), as tentativas de construir funcionais x_c não-locais melhores enfrentam um “dilema Procusto”, ou seja, funcionais com uma dependência de gradiente aumentada melhoram as energias totais e de atomização, porém, produzem grandes erros relativos para os volumes de equilíbrio, enquanto funcionais com uma dependência de gradiente reduzida melhoram as constantes de rede, mas produzem uma energética pior.

Este dilema é observado em nossos resultados e, como esperado de sua construção e também de estudos anteriores, os funcionais LDA, PBE, PBEsol e AM05 produzem diferentes magnitudes de energias de coesão e de ligação. Por exemplo, o funcional LDA, que não possui gradiente de densidade em sua formulação, superestima fortemente a ligação entre os átomos e, assim, produz os comprimentos de ligação mais curtos dentre todos os funcionais x_c estudados; enquanto PBE produz propriedades energéticas mais próximas dos valores experimentais, sem piorar os erros nas constantes de rede. Os erros no volume de equilíbrio obtidos com PBE são, aproximadamente, de mesma magnitude como os LDA, porém, em direção oposta. Como esperado, por construção, o funcional PBEsol produz os melhores resultados para os volumes de equilíbrio, porém, se paga com o aumento no erro relativo das propriedades energéticas, comparados com PBE. O funcional AM05, comparado ao PBEsol, melhora levemente os resultados de energética, porém, os erros nos volumes de equilíbrio são próximos aos obtidos pela LDA.

Em contraste com a forte dependência das magnitudes das energias de coesão e de ligação em relação aos funcionais x_c , encontramos que todos os funcionais estudados, produzem uma energia de ligação para os clusters TM_{13} que é, aproximadamente, 67,4% das respectivas energias de coesão dos cristais. A boa performance do funcional LDA tem sido atribuída a um erro de cancelamento sistemático (Perdew & Kurth, 2003) e a uma boa média do buraco de x_c (Perdew & Kurth, 2003). Estes resultados indicam que muitos dos problemas para se obter boas energias de ligação e coesão estão na descrição dos átomos livres. Os resultados obtidos com funcionais locais e semilocais não fecham a questão sobre as inesperadas estruturas abertas para os TM_{13} .

Os cálculos com PBE+U e HSE realizados para os clusters Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13} , assim como para os cristais de Co, Rh e Hf nas estruturas hcp, bcc e fcc, apresentam resultados

similares para as energias relativas, momentos magnéticos totais, ECNs e comprimentos médios de ligação, para a maioria das configurações atômicas. Esta concordância fornece uma clara indicação para o uso somente de PBE+U no estudo de clusters, o qual é computacionalmente mais rápido que o funcional HSE que por sua vez requer a avaliação do computacionalmente custoso termo de Fock de troca não-local.

Como primeiro teste, verificamos que as estruturas de estado fundamental para os cristais de Co e Rh mudam para grandes valores de U_{eff} e α_{HF} , porém, este não é o caso para o cristal de Hf. Das nossas análises, sugerimos que somente uma faixa particular de valores pode produzir resultados aceitáveis, ou seja, produzir a estrutura correta de estado fundamental e, assim, tem importante consequência para os cálculos de clusters. Por exemplo, para Co, os valores limites são $U_{eff} = 0,00 - 1,00$ eV e $\alpha_{HF} = 0 - 5\%$, enquanto para Rh são $U_{eff} = 0,00 - 2,50$ eV e $\alpha_{HF} = 0 - 17\%$. Assim, esta análise simples fornece uma aproximação para identificar o alcance de valores razoáveis para U_{eff} e α_{HF} , os quais podem ser usados para discutir as estruturas de mais baixa energia para os clusters de Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13} .

Para Co_{13} , a estrutura HBL é a configuração de mais baixa energia para um alcance de $U_{eff} = 0,00 - 1,00$ eV e $\alpha_{HF} = 0 - 5\%$, porém, as diferenças de energia relativas decrescem, ou seja, a estrutura HBL é ligeiramente menos estável do que no nível PBE. Para Rh_{13} , no alcance de $U_{eff} = 0,00 - 2,50$ eV e $\alpha_{HF} = 0 - 17\%$, a estrutura de mais baixa energia muda de DSC para ICO. Similar ao cristal de Hf, não observamos mudanças na estabilidade relativa das configurações ICO, HBL e DSC para Hf_{13} . Desse modo, nossos resultados indicam que uma correção parcial do problema de auto-interação através dos funcionais PBE+U e HSE pode claramente afetar a estrutura de estado fundamental de clusters de TMs, ou seja, favorece estruturas compactas. Usando a análise de hibridização, constatamos que a mudança na estabilidade das configurações DSC para Rh_{13} é dirigida, principalmente, por um decréscimo (aumento) na hibridização s-d das configurações DSC (ICO). Por conseguinte, esta análise aponta que uma descrição correta da hibridização s-d para clusters de TMs é essencial.

5 Adsorção de NO sobre clusters de Rh₁₃, Pd₁₃, Ir₁₃ e Pt₁₃

5.1 Introdução

Metais de transição são muito empregados como catalisadores em diversas reações químicas (redução, conversão, oxidação, etc.), geralmente depositados sobre substratos de óxidos ou superfícies de outros metais e reagindo com os mais diversos sistemas moleculares. Um exemplo disso é dado pelos TWCs (Kaspar *et al.*, 2003), que fazem a conversão catalítica de moléculas nocivas ao meio ambiente (NO_x, CO, hidrocarbonetos) em moléculas não nocivas (N₂, CO₂, H₂O). Dadas as propriedades promissoras dos clusters de TMs, verificadas nos capítulos anteriores, iremos estudar a adsorção de moléculas sobre clusters de 13 átomos dos elementos mais empregados em catálise.

Uma das principais reações que ocorre nos TWCs é a redução catalítica de espécies como NO_x, onde as partículas de metais de transição (Rh, Pd e Pt) depositadas sobre óxidos (Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂, TiO₂) reagem com a molécula de NO. Tal reação tem motivado muitos estudos que, em sua maioria, focam na interação de NO com superfícies. Há na literatura uma grande gama de estudos teóricos (Ge & King, 1998; Aizawa *et al.*, 2002; Burch *et al.*, 2002; Ford *et al.*, 2005; Tang & Trout, 2005; Gajdos *et al.*, 2005; Getman & Schneider, 2007; Loffreda *et al.*, 1998; Mavrikakis *et al.*, 2002; Vang *et al.*, 2005; Popa *et al.*, 2006; Hansen *et al.*, 2002; Zeng *et al.*, 2009, 2010(a) e (b)) e experimentais (Kiskinova *et al.*, 1984; Cornish & Avery, 1990; Materer *et al.*, 1993; Esch *et al.*, 1996; Matsumoto *et al.*, 2000; Wögerbauer *et al.*, 2001; Matsumoto *et al.*, 2002; Zhu *et al.*, 2003; Materer *et al.*, 1994; Zasada *et al.*, 1998; Zhu *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 1996; Nakamura *et al.*, 2006; Wallace *et al.*, 2006; Bertolo & Jacobi, 1990; Chen & Goodman, 1993; Fujitani *et al.*, 2005) sobre a interação de NO com superfícies de TMs.

A interação de NO com superfícies de Pt(111) é muito estudada, tanto experimentalmente como teoricamente. Para o sistema NO/Pt(111) identificam-se as estruturas de adsorção como sendo (2x2)-NO em monocamadas (ML – *monolayer*) com cobertura 0,25 (uma molécula para quatro átomos da superfície) nos sítios fcc, (2x2)-2NO (fcc+top) em ML de cobertura 0,5 e (2x2)-3NO (fcc+top+hcp) em ML de cobertura 0,75.

Estruturas de adsorção similares têm sido reportadas para NO/Rh(111) através de várias técnicas experimentais como difração eletrônica de baixa energia (LEED) (Zasada *et al.*, 1998), espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS) (Kim *et al.*, 1996; Nakamura *et al.*, 2006), microscopia de escaneamento por tunelamento (STM) (Popa *et al.*, 2006), com a diferença de que para a ML de cobertura 0,50 o sítio preferido é $c(4 \times 2)$ -2NO (fcc+hcp).

Zeng *et al.*, usando DFT, estudou NO/TM(hkl) para Rh(111), Pd(111), Ir(111) e Pt(111) em ML de 0,25 de cobertura. Eles encontraram que os sítios *hollow* (*threefold*) são os sítios energeticamente favoráveis para Rh, Pd e Pt, porém, para Ir o sítio *top* (*onelfold*) é o mais estável, com uma diferença energética de 0,10 eV em relação ao sítio *hollow*. Também verificaram que a interação de NO com o substrato pode ser descrita pelo mecanismo de *donation and back donation*, que tem sido amplamente discutido no contexto de adsorção molecular sobre superfícies de TMs (Getman & Schneider, 2007; Zeng *et al.*, 2009; Kresse & Sautet, 2003; Doll, 2004; Manson *et al.*, 2004; Neef & Doll, 2006; Wang *et al.*, 2007; Alaei *et al.*, 2008; Stroppa & Kresse, 2008). Tal mecanismo consiste basicamente na formação de uma ligação química, onde forma-se uma ligação sigma entre o ligante e o átomo do TM pela doação de um par de elétrons do ligante para o átomo de TM, sendo que o átomo de TM doa elétrons de volta para o ligante devido à sobreposição dos orbitais d com os orbitais p ou d vazios do ligante.

Esses estudos teóricos e experimentais têm fornecido um bom entendimento atômico da interação de NO com superfícies, no entanto, permanece aberta a questão de como ocorre a interação entre NO e clusters de TMs no alcance de nanômetros ou até mesmo sub-nanômetros. Este conhecimento é de suma importância, haja vista o aumento substancial da performance de catalisadores de TMs quanto na forma de cluster. Como por exemplo, os resultados experimentais para clusters de Pt (Pt_8) sobre Al_2O_3 mostram que os clusters são de 40 a 100 vezes mais ativos no processo de dehidrogenação oxidativa do propano do que as partículas macroscópicas de Pt suportadas sobre vanádio (Vajda *et al.*, 2009).

Muitos dos cálculos teóricos (usando DFT) para o entendimento da interação de NO com clusters de TMs restringem-se a clusters de TMs com poucos átomos ($n = 2 - 7$). Por exemplo, no estudo teórico de Endou *et al.* (1997) eles encontraram que NO adsorve preferencialmente nas configurações *bridge* e *bend* sobre Rh_2 , Pd_2 , RhO e PdO , enquanto as energias de ligação de NO sobre Pd_n ($n = 1 - 6$) estão no alcance de 2 a 3 eV. Grybos *et al.* (2009) sugeriram que a adsorção de NO induz grandes mudanças próximo ao sítio de adsorção, fato que é esperado e que foi recentemente confirmado por Lacaze-Dufaure para NO/ Pd_n ($n = 2 - 4$) (Lacaze-Dufaure *et al.*, 2011). Os trabalhos de Ghosh *et al.* (2008), Chen

et al. (2008) e Torres *et al.* (2011) mostraram que as energias de adsorção para NO/Rh_n são maiores que para NO sobre superfícies de Rh(100) e Rh(111). Alguns outros estudos para sistemas como NO/Ag_n para n = 1 – 7 (Zhou *et al.*, 2007), NO/Au_n para n = 1 – 6 e NO/Fe_n para n = 1 – 6 (Gutsev *et al.*, 2006) também foram realizados. Esses estudos têm indicado que a transferência de carga entre NO e os clusters de TMs podem seguir o mesmo processo de *donation and back-donation*, sendo o mesmo mecanismo de interação proposto para as superfícies.

Todos os estudos mencionados focam em um ou poucos sistemas, não havendo um estudo comparativo que inclua os principais TMs empregados em catálise, tais como Rh, Pd, Ir e Pt, na constituição de clusters. Além disso, o entendimento atomístico sobre NO/TM_n ainda é pequeno, principalmente devido a forte dependência das propriedades de adsorção em relação ao tamanho dos clusters, e devido às diferentes configurações empregadas nos cálculos. Estes fatores tornam o problema muito complicado, principalmente para clusters com uma quantidade maior de átomos. Além disso, muitos dos estudos sobre NO/TM foram realizados para superfícies empacotadas de TMs e esse conhecimento não pode ser diretamente transferido para o caso da interação entre NO e clusters de TMs.

Assim, para melhorar nosso entendimento sobre a interação de NO com clusters de TMs e determinar as diferenças em relação à NO/TM(hkl), estudaremos nesse capítulo a interação de NO com os clusters Rh₁₃, Pd₁₃, Ir₁₃ e Pt₁₃. Teremos um número considerável de sítios de adsorção não-equivalentes, que formam um grande número de possíveis ambientes locais com diferentes coordenações. Realizaremos uma comparação entre nossos resultados e os resultados já bem estabelecidos na literatura para superfícies, visando assim o entendimento das diferenças entre NO/TM_n e NO/TM(hkl).

5.2 NO, TM₁₃ e cristais de TMs

Apresentamos nessa seção os resultados para o cálculo da molécula de NO em fase gasosa. Também adicionamos na Tabela 5.1 dados para os clusters TM₁₃ bem como para os cristais de TMs. Desse modo podemos fazer comparações entre as alterações provenientes da adsorção de NO sobre os clusters.

Inicialmente realizamos o cálculo para a molécula de NO em fase gasosa, usando para isso a mesma metodologia que para os clusters, ou seja, caixa cúbica de 14 Å de lado e demais parâmetros de cálculo que podem ser encontrados no Apêndice – Detalhes

Computacionais. Nesse apêndice, também encontram-se os detalhes dos cálculos para os clusters TM_{13} e para os cristais de TMs.

Para a molécula de NO obtivemos um comprimento de ligação de 1,17 Å, que é maior que o valor experimental (1,15 Å) (obtido de: *Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase – cccbdb*) por 1,74%. Para a frequência de estiramento da molécula de NO o valor obtido foi de 1917 cm^{-1} , que é maior que o valor experimental (1904 cm^{-1}) (*cccbdb*) por 0,68%. Assim, essas duas quantidades estão em boa concordância com resultados experimentais e com cálculos DFT (Aizawa *et al.*, 2002; Gajdos *et al.*, 2005; Zeng *et al.*, 2009).

Tabela 5.1 – Propriedades estruturais dos *bulk* de TMs, TM_{13} e NO/TM_{13} , e as energias relativas totais para os clusters. Distância entre vizinhos mais próximos do *bulk*, d_0 , comprimento de ligação médio dos átomos de TMs nos TM_{13} e NO/TM_{13} , d_{av} , e ECN dos átomos de TMs em TM_{13} e NO/TM_{13} . Os números com ⁺ para TM_{13} (NO/TM_{13}) são as mudanças relativas de d_{av} em porcentagem comparado com d_0 (d_{av} para os TM_{13}). Os números com [#] indicam as mudanças nos ECNs dos TM_{13} em porcentagem devido a adsorção de NO. As energias relativas totais para TM_{13} e NO/TM_{13} são dadas em relação ao cluster ICO.

Sistema	Propriedade	Cluster	Rh	Pd	Ir	Pt
<i>bulk</i>	d_0 (Å)		2,72	2,80	2,74	2,81
TM_{13}	ΔE_{tot} (eV)	ICO	0,00	0,00	0,00	0,00
		LOW	-1,23	-0,25	-6,62	-3,45
	d_{av} (Å)	ICO	2,66 (-2,21 ⁺)	2,75 (-1,79 ⁺)	2,64 (-3,65 ⁺)	2,72 (-3,20 ⁺)
		LOW	2,45 (-9,93 ⁺)	2,69 (-3,93 ⁺)	2,41 (-12,04 ⁺)	2,59 (-7,82 ⁺)
	ECN	ICO	6,40	6,36	6,38	6,39
		LOW	3,66	5,66	3,37	4,28
ΔE_{tot} (eV)	ICO	0,00	0,00	0,00	0,00	
	LOW	-1,10	-0,06	-5,58	-3,32	
NO/TM_{13}	d_{av} (Å)	ICO	2,68 (+0,75 ⁺)	2,76 (+0,36 ⁺)	2,64 (0,00 ⁺)	2,73 (+0,37 ⁺)
		LOW	2,49 (+1,63 ⁺)	2,70 (+0,37 ⁺)	2,32 (-3,73 ⁺)	2,59 (0,00 ⁺)
	ECN	ICO	6,36 (-0,63 [#])	6,35 (-0,16 [#])	6,28 (-1,59 [#])	6,34 (-0,78 [#])
		LOW	3,67 (+0,27 [#])	5,66 (0,00 [#])	2,91 (-13,65 [#])	4,04 (-5,61 [#])

As distâncias de vizinhos mais próximos, $d_0 = \frac{\sqrt{2}}{2} a_0$, para os cristais de TMs são apresentadas na Tabela 5.1. Encontramos que os cálculos realizados com PBE superestimam os valores de d_0 por 1,12, 1,82, 0,74 e 1,44% para Rh, Pd, Ir e Pt, respectivamente, comparado com resultados experimentais (Kittel, 1996). Esta é a tendência esperada para cálculos DFT-PBE (Fuchs *et al.*, 2002; Da Silva *et al.*, 2006; Da Silva *et al.*, 2007). Além disso, nossos resultados estão em excelente concordância com cálculos DFT-PBE anteriores (Da Silva *et al.*, 2006; Ropo *et al.*, 2008; Haas *et al.*, 2009).

Consideramos duas configurações para cada sistema de TM_{13} : (i) a estrutura icosaédrica de Mackay que é amplamente usada em estudos de primeiros-princípios para modelar clusters de TMs (Piotrowski *et al.*, 2010; Sun *et al.*, 2008; Piotrowski *et al.*, 2011(a)).

Nessa estrutura compacta temos dois átomos não-equivalentes, o átomo do centro com coordenação 12 e os átomos que formam a camada externa com coordenação 6, Figura 5.1. (ii) As estruturas de mais baixa energia (LOW) obtidas de nossos cálculos DFT e também encontradas na literatura para Rh_{13} (Piotrowski *et al.*, 2010; Sun *et al.*, 2008; Piotrowski *et al.*, 2011(a); Zhang *et al.*, 2004; Bae *et al.*, 2005; Wang & Johnson, 2007; Piotrowski *et al.*, 2011(b)), Pd_{13} (Piotrowski *et al.*, 2010), Ir_{13} (Piotrowski *et al.*, 2010; Sun *et al.*, 2008; Piotrowski *et al.*, 2011(a); Zhang *et al.*, 2004) e Pt_{13} (Piotrowski *et al.*, 2010). Tais estruturas podem ser vistas na Figura 5.2.

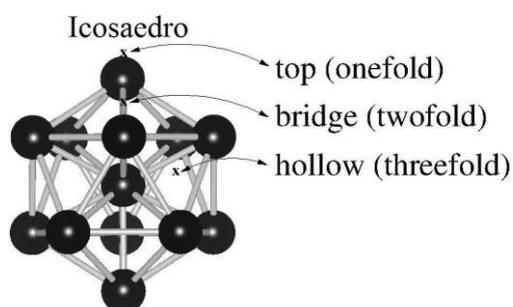


Figura 5.1 – Estrutura icosaédrica com 13 átomos (grupo espacial I_h). Os sítios de adsorção de alta-simetria, *top (onefold)*, *bridge (twofold)* e *hollow (threefold)* são indicados. Há dois átomos não-equivalentes, o átomo central e os átomos da camada externa.

As diferenças relativas das energias totais ($\Delta E_{tot} = E_{tot}^{LOW} - E_{tot}^{ICO}$) entre as configurações LOW e ICO são apresentadas na Tabela 5.1. Como mostramos nos capítulos anteriores, a configuração LOW tem mais baixa energia que ICO para Rh_{13} , Pd_{13} , Ir_{13} e Pt_{13} , ou seja, há uma forte preferência para estruturas com baixa coordenação, em particular para Ir_{13} e Pt_{13} . Para melhorar nosso entendimento da estabilidade dos TM_{13} , calculamos ΔE_{tot} também para NO/ TM_{13} usando as configurações de mais baixa energia entre todos os sítios de adsorção para LOW e ICO. Pode ser observado da Tabela 5.1 que as diferenças de energia entre as estruturas LOW e ICO tornam-se menores devido a adsorção da molécula de NO. Desse modo, o processo de adsorção pode induzir uma transição estrutural apenas para as configurações ICO e LOW que possuem pequenas diferenças de energia na fase gasosa. Por exemplo, $\Delta E_{tot} = -0,25$ eV para Pd_{13} e somente -0,06 eV para NO/ Pd_{13} . Além disso, alguns sistemas são mais afetados, por exemplo, ΔE_{tot} muda por 1,04 eV para NO/ Ir_{13} . Assim, esperamos que um aumento no número de moléculas de NO possa contribuir para diminuir a estabilidade das estruturas LOW, indicando assim que o ambiente possui um papel importante na estabilidade de clusters de TMs.

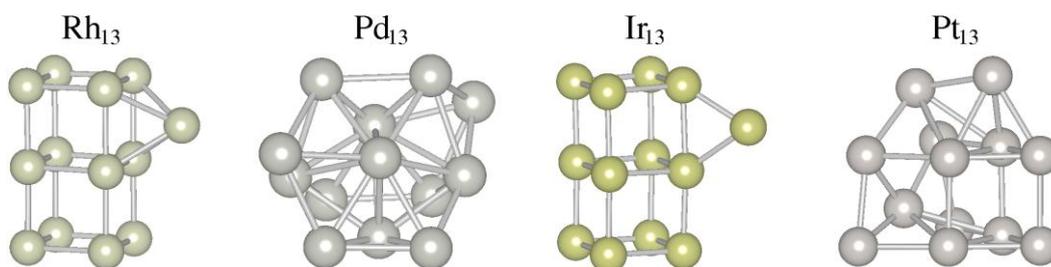


Figura 5.2 – Estruturas de mais baixa energia obtidas para Rh_{13} , Pd_{13} , Ir_{13} e Pt_{13} .

Os clusters TM_{13} mostrados nas Figuras 5.1 e 5.2 são caracterizados por seus comprimentos de ligação médios e números de coordenação, quantidades obtidas através do conceito de coordenação efetiva (Hoppe, 1970), descrito na seção 3.8. Os comprimentos de ligação médios, d_{av} , e os ECN médios, para os átomos de TMs são mostrados na Tabela 5.1 para ambas as configurações ICO e LOW. Ocorre uma contração dos comprimentos de ligação nos TM_{13} comparado com a distância de vizinhos mais próximos nos respectivos cristais de TMs, que deveria ser esperado devido a coordenação reduzida dos clusters. Por exemplo, para a estrutura compacta ICO, a contração varia entre 1,79 e 3,65%, enquanto ela é mais significativa para as estruturas abertas LOW, com valores de contração entre 3,93 e 12,04%. As diferenças na magnitude de d_{av} para ICO e LOW estão intrinsecamente relacionadas ao ambiente de coordenação. Por exemplo, temos o ECN entre 6,36 e 6,40 para TM_{13} na configuração ICO, e entre 3,37 e 5,66 para LOW. Isto pode ser entendido através do número de elétrons divididos em cada ligação química entre os átomos de TMs, ou seja, estruturas menos (mais) coordenadas possuem comprimentos de ligação mais curtos (longos).

5.3 Energias de adsorção de NO sobre TM_{13}

Na estrutura ICO ideal existem três sítios de adsorção não-equivalentes que diferem no número de coordenação, por exemplo, *onifold*, *twofold* e *threefold*, que recebem a mesma nomenclatura dos sítios de adsorção de alta-simetria em superfícies compactas do tipo fcc(111): sítios *top* (*onifold*), *bridge* (*twofold*) e *hollow* (*threefold*), Figura 5.1. Todavia, esta analogia não pode ser facilmente aplicada para as estruturas TM_{13} de mais baixa energia (LOW), Figura 5.2, devido a presença de um grande número de sítios de adsorção não-equivalentes com ambientes de coordenação similares. Assim, nomeamos todos os sítios de adsorção por seus números de coordenação, obtidos através do conceito de ECN, o que também ajuda a identificar as tendências na energia de adsorção em função do número de coordenação dos sítios de adsorção. Realizamos cálculos para todos os sítios *onifold*, *twofold*,

threefold e *fourfold* não-equivalentes, especificamente, 3 cálculos para cada sistema ICO NO/TM₁₃ e 15 (4 *fourfold*, 2 *threefold*, 6 *twofold* e 3 *onefold*) para LOW Rh₁₃, 19 (9 *threefold*, 7 *twofold* e 3 *onefold*) para LOW Pd₁₃, 23 (8 *fourfold*, 1 *threefold*, 7 *twofold* e 7 *onefold*) para LOW Ir₁₃ e 22 (2 *fourfold*, 4 *threefold*, 12 *twofold* e 4 *onefold*) para LOW Pt₁₃. Após o processo de otimização, os cálculos não degenerados resultantes foram 3 para cada ICO NO/TM₁₃ e 15 (1 *fourfold*, 5 *threefold*, 7 *twofold* e 2 *onefold*) para LOW Rh₁₃, 15 (4 *threefold*, 7 *twofold* e 4 *onefold*) para LOW Pd₁₃, 16 (7 *twofold* e 9 *onefold*) para LOW Ir₁₃ e 16 (2 *threefold*, 10 *twofold* e 4 *onefold*) para LOW Pt₁₃.

A energia de adsorção, E_{ad} , que mede a energia de ligação da molécula de NO sobre os clusters TM₁₃, podem ser calculadas por,

$$E_{ad} = E_{tot}^{NO/TM_{13}} - E_{tot}^{TM_{13}} - E_{tot}^{NO}, \quad (5.1)$$

onde $E_{tot}^{NO/TM_{13}}$, $E_{tot}^{TM_{13}}$ e E_{tot}^{NO} são as energias totais de NO/TM₁₃, TM₁₃ e NO em fase gasosa, respectivamente. Todos os resultados para E_{ad} são mostrados nas Figuras 5.3 (ICO) e 5.4 (LOW), enquanto as energias de adsorção mais baixas obtidas para os sítios de adsorção *onefold*, *twofold* e *threefold* são mostrados na Tabela 5.2 em comparação com resultados NO/TM(111) (obtidos do trabalho de Zeng *et al.*, 2010). As estruturas atômicas das configurações de mais baixa energia para cada sítio de adsorção são mostradas nas Figuras 5.5 (ICO) e 5.6 (LOW).

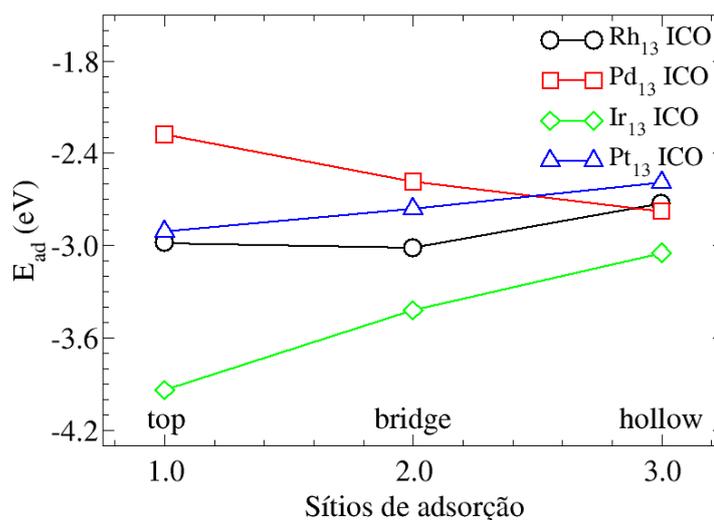


Figura 5.3 – Energia de adsorção da molécula de NO sobre a estrutura ICO em função do número de coordenação do sítio de adsorção, *top* (*onefold*), *bridge* (*twofold*) e *hollow* (*threefold*).

Para NO/TM₁₃, no caso da configuração ICO, temos que todos os sítios *onefold*, *twofold* e *threefold* são configurações de mínimo locais, enquanto para os clusters LOW esse

não é o caso, já que não encontramos um mínimo local *threefold* ou *fourfold* estável no caso do cluster LOW para o sistema NO/Ir₁₃, dentre todos os sítios *threefold* e *fourfold* calculados. A molécula de NO prefere o sítio *onefold* ou *twofold* durante a otimização geométrica. Isto pode ser atribuído à forte preferência da molécula de NO por sítios de baixa coordenação sobre Ir₁₃ em relação aos outros sistemas NO/TM₁₃. Por exemplo, os sítios *onefold* são 0,89, 0,26 e 0,32 eV mais baixos em energia que os sítios *threefold* para NO sobre Ir, Rh e Pt, respectivamente, para as estruturas ICO. Estas diferenças de energia têm um aumento ainda maior no caso das estruturas LOW. Assim, não podemos relatar uma estrutura de NO sobre sítios *threefold* ou *fourfold* para Ir₁₃ na estrutura LOW, Figura 5.6.

Tabela 5.2 – Energia de adsorção, em eV, da molécula de NO sobre os clusters TM₁₃. Resultados PBE obtidos para NO/TM(111) em 0,25 ML são reportados para comparação (Zeng *et al.*, 2010). Os valores para os sítios mais estáveis são mostrados em negrito.

Sistema	Sítio	Rh	Pd	Ir	Pt
NO/TM ₁₃ ICO	<i>onefold</i>	-2,98	-2,28	-3,94	-2,91
	<i>twofold</i>	-3,02	-2,59	-3,42	-2,76
	<i>threefold</i>	-2,73	-2,78	-3,05	-2,59
NO/TM ₁₃ LOW	<i>onefold</i>	-2,89	-2,17	-3,30	-2,41
	<i>twofold</i>	-2,71	-2,60	-2,47	-2,78
	<i>threefold</i>	-2,38	-2,54		-1,79
NO/TM(111)	<i>onefold</i>	-1,86	-1,52	-1,80	-1,44
	<i>twofold</i>	-2,06	-1,99	-1,76	-1,55
	<i>threefold</i>	-2,43	-2,34	-1,74	-1,77

Para NO/TM₁₃ na configuração ICO, a energia de adsorção mostra uma mudança quase linear em função da coordenação do sítio de adsorção, com um pequeno desvio para NO/Rh₁₃, onde ambos os sítios *onefold* e *twofold* possuem energias de adsorção similares. Temos as seguintes preferências de sítios de adsorção: *twofold* para Rh, *threefold* para Pd e *onefold* para Ir e Pt. Para NO/Rh, a diferença de energia entre os sítios *onefold* e *twofold* é de somente 0,04 eV.

No caso da estrutura LOW, tínhamos a expectativa de que sítios de adsorção similares fossem encontrados para NO/TM₁₃, porém, este não foi o caso, o que indica a complexidade do processo de adsorção de NO sobre clusters. Por exemplo, os sítios de adsorção mais estáveis para NO/TM₁₃ no caso LOW são os seguintes: *onefold* para Rh, *twofold* para Pd, *onefold* para Ir e *twofold* para Pt, Figura 5.4, ou seja, a preferência do sítio de adsorção é preservada somente para Ir₁₃. Assim, a forma e estrutura atômica de clusters TM₁₃ possuem um papel importante nas preferências dos sítios de adsorção de NO sobre TM₁₃.

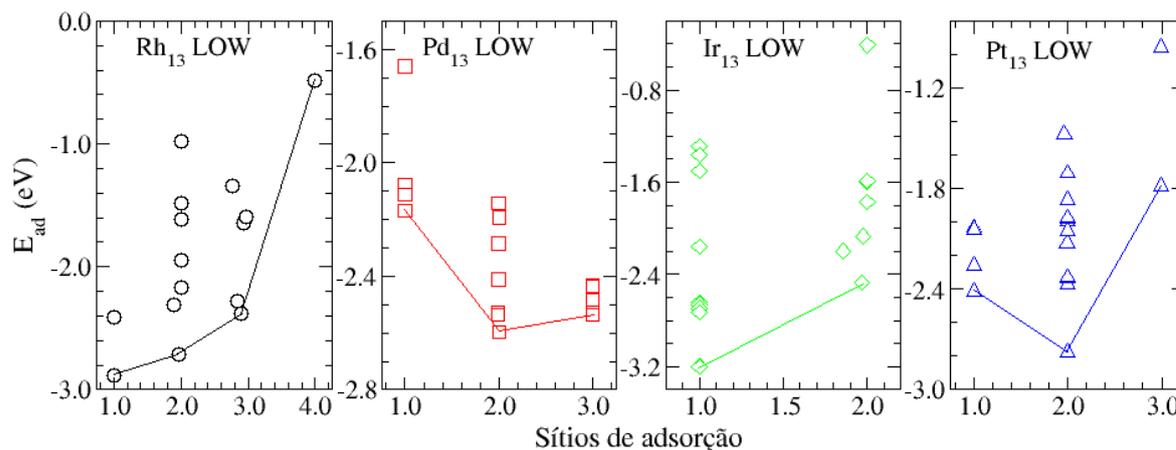


Figura 5.4 – Energia de adsorção da molécula de NO sobre as estruturas LOW em função do número de coordenação do sítio de adsorção *onefold*, *twofold* e *threefold*.

Na Figura 5.4 pode-se ver um exemplo da natureza complexa das interações nos clusters, onde mostra-se que nem todos os sítios *onefold*, *twofold* e *threefold* produzem a mesma energia de adsorção para NO sobre os TM_{13} , ou seja, há uma forte dependência do ambiente local dos sítios de adsorção, que contribui para a preferência de um dado sítio de adsorção entre os casos quase degenerados, ou seja, a energia de adsorção não depende somente da interação de primeiros vizinhos.

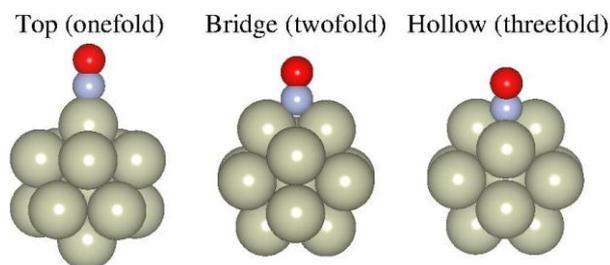


Figura 5.5 – Configurações para a energia de adsorção da molécula de NO sobre a estrutura ICO (*onefold*, *twofold* e *threefold*).

Como conseqüência da menor simetria das estruturas LOW, a tendência linear observada na energia de adsorção para NO/ TM_{13} no caso ICO não pode ser observada para NO/ TM_{13} no caso LOW. Isto novamente coloca a complexidade das interações de NO com os clusters TM_{13} de baixa simetria e pode fornecer informações sobre catalisadores de TM reais, onde espera-se que sítios ativos de baixa coordenação possuam um papel importante. Além disso, para todos os sistemas considerados, a energia de adsorção é maior para NO/ TM_{13} no caso de estruturas ICO do que para estruturas LOW, o que pode ser explicado pela baixa estabilidade (mais alta reatividade) das configurações ICO. Comparado a adsorção de NO sobre superfícies estendidas $TM(111)$, as energias de adsorção de NO sobre ambos os clusters ICO e LOW são maiores.

Especificamente para NO/Ir(111) cálculos DFT encontram que a E_{ad} é quase a mesma para os sítios *onefold*, *twofold* e *threefold*, porém notamos diferenças substanciais de aproximadamente 1,00 eV na magnitude de $E_{ad}^{onefold}$ e $E_{ad}^{twofold}$ para NO/Ir₁₃. Assim, isto indica que a interação de NO com TM(111) e TM₁₃ são muito diferentes no que diz respeito a energia de adsorção.

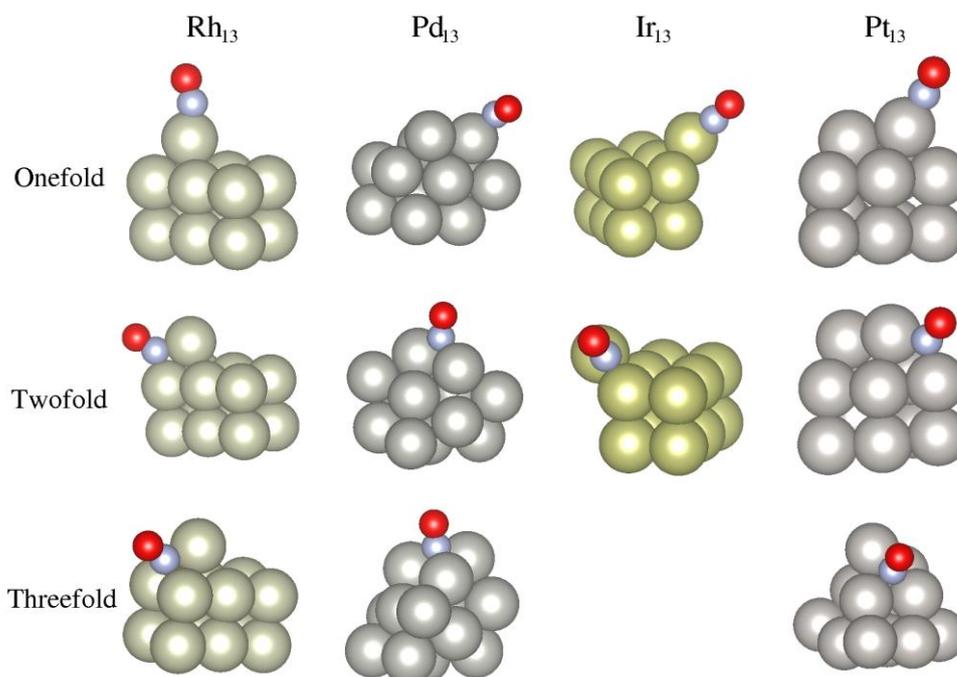


Figura 5.6 – Configurações de mais baixa energia para a molécula de NO nos sítios *onefold*, *twofold* e *threefold* das estruturas LOW. Não há configuração *threefold* para o caso de NO/Ir₁₃ LOW.

Da Tabela 5.2 podemos comparar diretamente as tendências de NO/TM₁₃ e NO/TM(111). Por exemplo, de NO/TM(111) a NO/TM₁₃ LOW temos que a energia de adsorção aumenta significativamente para os sítios *onefold*, enquanto a magnitude é modesta para sítios *twofold* e quase desprezível para sítios *threefold*. Para o caso LOW de NO/Ir₁₃, a energia de adsorção aumenta para o sítio *onefold* sendo 1,50 eV maior que no caso de Ir(111), ou seja, a superfície de energia potencial mais suave e a ligação fraca sobre Ir(111) tornam-se mais acentuada e forte, respectivamente, para o caso de Ir₁₃. Assim, em termos de estabilidade energética, a adsorção de NO sobre as superfícies de TM(111) é mais estável para Rh(111) e Pd(111), enquanto para o caso de NO/TM₁₃, a adsorção de NO sobre Ir₁₃ é a mais estável.

5.4 Parâmetros geométricos

Os parâmetros geométricos que caracterizam as mudanças estruturais devido a adsorção de NO, d_{av}^{13} e ECN, são mostrados na Tabela 5.1. Encontramos uma leve expansão ($< 1,65\%$) nos d_{av}^{13} devido a adsorção de NO sobre as estruturas ICO e LOW para os sistemas TM_{13} , exceto no caso NO/ Ir_{13} LOW. Para NO/ Ir_{13} LOW observamos uma contração nos comprimentos de ligação médios de 3,73%, fato que não é esperado. Esta contração pode ser explicada pela forte mudança na coordenação de Ir_{13} LOW, 13,65%, devido a adsorção da molécula de NO. Assim, em contraste com NO/TM(111), a adsorção de NO pode induzir grandes mudanças sobre as estruturas de TM_{13} .

Os comprimentos das ligações de equilíbrio N-TM (d_{N-TM}) e N-O (d_{N-O}) para o sistema NO/ TM_{13} são apresentadas na Tabela 5.3 para as configurações de mais baixa energia. Os resultados mostram que N-TM depende somente levemente das espécies químicas, enquanto a dependência é grande em relação a coordenação, por exemplo, ocorrem variações de 1,76 (Ir) a 1,83 Å (Pd) para *onefold*, de 1,90 (Rh) a 2,00 Å (Pt) para *twofold* e de 1,99 (Rh) a 2,12 Å (Ir) para sítios *threefold*. Há uma clara tendência no caso de d_{N-TM} em relação a coordenação do sítio de adsorção, ou seja, quanto mais alta a coordenação mais longo d_{N-TM} .

Tabela 5.3 – Parâmetros estruturais da molécula de NO adsorvida em TM_{13} . Comprimento de ligação N-TM, d_{N-TM} , e comprimento de ligação N-O, d_{N-O} . Os valores para os sítios mais estáveis são mostrados em negrito.

Sistema	Propriedade	Sítio	Rh	Pd	Ir	Pt
NO/ TM_{13} ICO	d_{N-TM} (Å)	<i>onefold</i>	1,77	1,83	1,76	1,78
		<i>twofold</i>	1,92	1,94	1,99	1,97
		<i>threefold</i>	2,05	2,02	2,12	2,09
NO/ TM_{13} LOW	d_{N-TM} (Å)	<i>onefold</i>	1,77	1,83	1,77	1,80
		<i>twofold</i>	1,90	1,94	1,93	2,00
		<i>threefold</i>	1,99	2,01		2,05
NO/ TM_{13} ICO	d_{N-O} (Å)	<i>onefold</i>	1,19	1,18	1,19	1,18
		<i>twofold</i>	1,22	1,20	1,22	1,21
		<i>threefold</i>	1,23	1,22	1,23	1,22
NO/ TM_{13} LOW	d_{N-O} (Å)	<i>onefold</i>	1,19	1,21	1,19	1,18
		<i>twofold</i>	1,21	1,20	1,22	1,22
		<i>threefold</i>	1,23	1,22		1,23

Para o caso de d_{N-O} , ocorre um aumento da ligação N-O com a adsorção, comparado ao comprimento da molécula de NO em fase gasosa (1,17 Å). As tendências observadas para d_{N-O} são similares as de d_{N-TM} , por exemplo, para NO/ TM_{13} no caso ICO temos $d_{N-O} = 1,22 - 1,23$ Å (*threefold*), $1,20 - 1,22$ Å (*twofold*) e $1,18 - 1,21$ Å (*onefold*). Estes resultados

indicam um enfraquecimento da ligação de N-O com a adsorção, que é mais notável para altas coordenações. As tendências observadas são qualitativamente similares aos resultados para NO/TM(111). Assim, podemos dizer que os parâmetros geométricos são apenas levemente afetados por efeitos de tamanho, embora sejam importantes para as propriedades energéticas.

5.5 Freqüências vibracionais

As freqüências vibracionais são mostradas na Tabela 5.4 para os clusters TM_{13} nos casos ICO e LOW, assim como para as superfícies TM(111) com cobertura de 0,25. Observamos as mesmas tendências para as freqüências de NO sobre os clusters TM_{13} (ICO e LOW) e superfícies TM(111) em relação aos sítios de adsorção, mesmo possuindo diferentes ambientes de coordenação e mecanismos de ligação. Ocorre um *red-shift* da freqüência vibracional da molécula de NO devido a adsorção, que é mais significativo para altas coordenações. Esta tendência é consistente com a variação dos comprimentos de ligação N-O, ou seja, comprimentos de ligação maiores indicam um maior enfraquecimento da ligação N-O em altas coordenações.

Em relação às diferenças da freqüência de NO entre TM(111) e TM_{13} , observamos as mesmas tendências para todas as espécies químicas, com poucas exceções. Para sítios particulares, o *red-shift* é mais significativo para NO/ TM_{13} . Isto é consistente com uma adsorção de NO muito mais forte sobre TM_{13} , que sugere um enfraquecimento maior da ligação N-O. Como exceção temos a adsorção sobre o sítio *top* de Pt(111), neste caso a molécula de NO fica ligada com uma certa angulação não perpendicular à superfície do sistema ($< 90^\circ$), o que facilita o mecanismo de *back-donation* dos elétrons d para os orbitais 2π da molécula de NO e isso enfraquece a ligação N-O.

Tabela 5.4 – Freqüências vibracionais, em cm^{-1} , da molécula de NO sobre TM_{13} e TM(111) em 0,25 ML. Os números entre parênteses indicam o deslocamento relativo em porcentagem (%) comparado com a molécula de NO em fase gasosa (1917 cm^{-1}). Os valores para os sítios mais estáveis são mostrados em negrito.

Sistema	Sítio	Rh	Pd	Ir	Pt
TM_{13} ICO	<i>onefold</i>	1797 (-6,26)	1761 (-8,14)	1829 (-4,59)	1870 (-2,45)
	<i>twofold</i>	1557 (-18,78)	1633 (-14,81)	1567 (-18,26)	1586 (-17,27)
	<i>threefold</i>	1474 (-23,11)	1517 (-20,87)	1466 (-23,53)	1484 (-22,59)
TM_{13} LOW	<i>onefold</i>	1757 (-8,35)	1752 (-8,61)	1802 (-6,00)	1822 (-4,96)
	<i>twofold</i>	1601 (-16,48)	1626 (-15,18)	1540 (-19,67)	1542 (-19,56)
	<i>threefold</i>	1473 (-23,16)	1514 (-21,02)		1442 (-24,78)
TM(111)	<i>onefold</i>	1879 (-1,98)	1759 (-8,24)	1902 (-0,78)	1745 (-8,97)
	<i>twofold</i>	1656 (-13,62)	1684 (-12,15)	1647 (-14,08)	1669 (-12,94)
	<i>threefold</i>	1556 (-18,83)	1584 (-17,37)	1519 (-20,76)	1544 (-19,46)

5.6 Estrutura eletrônica

Para melhorarmos o entendimento sobre a estrutura eletrônica de NO/TM₁₃ calculamos a densidade de estados local (*Local Density Of States* – LDOS) para os átomos de N, O e TMs. Para os átomos de TMs, separamos a LDOS em dois grupos, a LDOS para os átomos de TMs ligados diretamente a molécula de NO, TM^b , e a LDOS média para o restante dos átomos de TMs. Os resultados são mostrados na Figura 5.7.

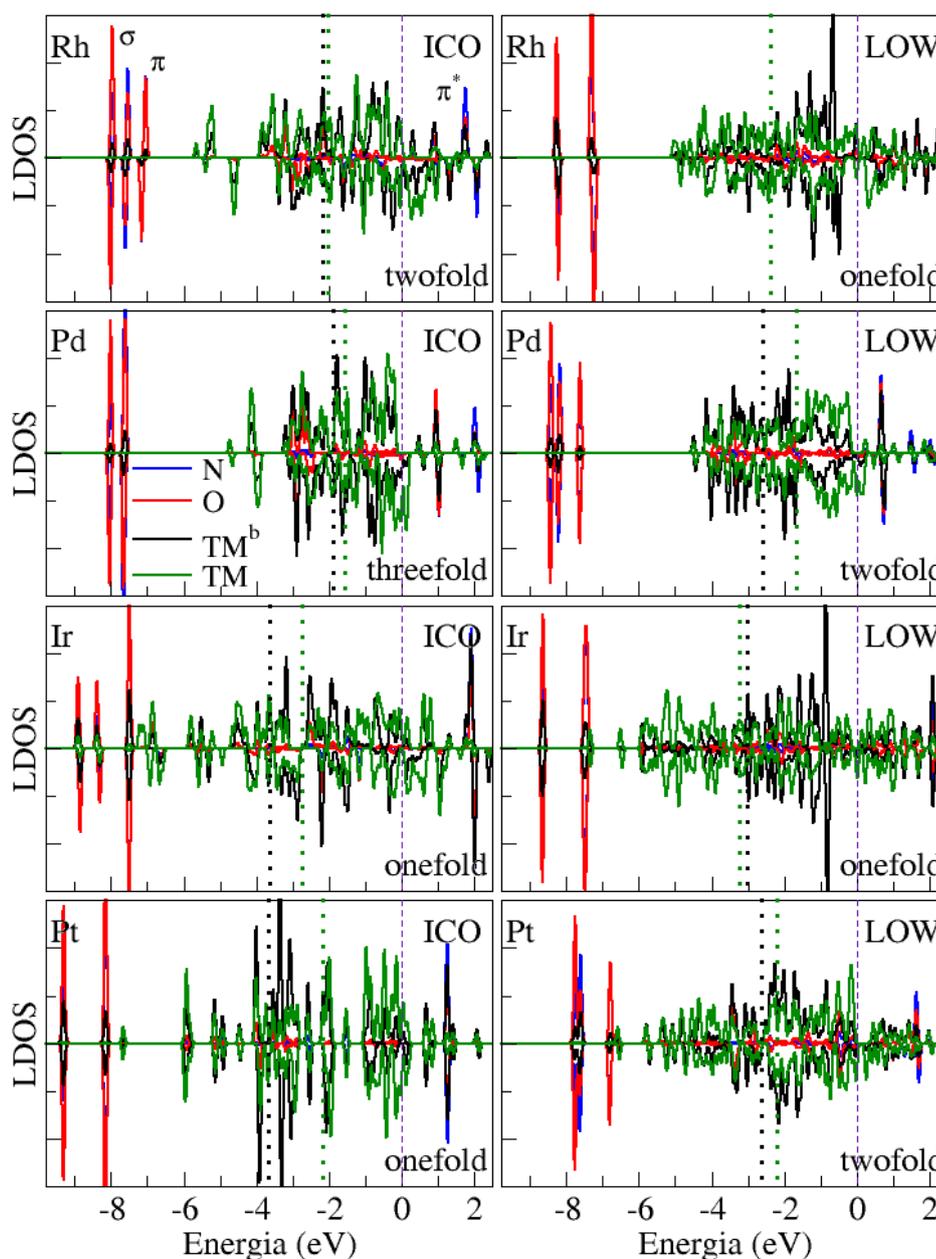


Figura 5.7 – Densidade de estados local para NO/TM₁₃ nas configurações mais estáveis. O nível de Fermi está no zero de energia, as linhas verticais e pontilhadas de cor preta e verde representam os centros de gravidade dos estados d ocupados para os átomos de TMs que participam do sítio de adsorção e para os átomos restantes do cluster, respectivamente.

A LDOS para NO/TM₁₃ nas configurações ICO e LOW pode ser separada em duas regiões de energia. Os estados da molécula de NO são localizados principalmente na região entre -10,00 e -6,00 eV, enquanto todas as contribuições dos estados d estão localizadas de -6,00 a 0,00 eV. Por analogia aos cálculos NO/TM(111), os estados da molécula de NO entre -10,00 e -6,00 eV são derivados dos orbitais moleculares σ e π , enquanto os estados com mais alta energia são designados como estados π^* . De maneira similar ao caso NO/TM(111), a hibridização entre os orbitais moleculares de NO e os estados d dos TMs resultam no alargamento dos estados π^* da molécula de NO. Em contraste com o que ocorre para NO/TM(111), os estados antiligantes estão totalmente desocupados para NO/TM₁₃, o que leva a uma interação NO-TM muito mais forte, e assim, uma adsorção substancialmente maior para NO/TM₁₃.

Para um maior entendimento da LDOS, calculamos o centro de gravidade dos estados d ocupados, C_g^d , para os átomos de TMs no sistema NO/TM₁₃. Para NO sobre TM(111) o C_g^d foi obtido das estruturas reportadas na referência Zeng *et al.* (2010). Os resultados são mostrados na Tabela 5.5. Para TM(111), o C_g^d dos átomos de superfície estão em boa concordância com resultados anteriores (Stroppa & Kresse, 2008), o que é uma indicação da qualidade dos cálculos realizados.

No caso dos clusters TM₁₃, os átomos de TMs são separados em dois grupos, os átomos diretamente ligados a molécula de NO, TM^b , e o restante dos átomos de TMs. Realizamos médias sobre a LDOS para estes dois grupos de átomos de TMs para calcular C_g^d . Além disso, como os resultados para C_g^d nos casos spin *up* e spin *down* são aproximadamente os mesmos, com diferenças menores que 0,10 eV, também realizamos a média para esses resultados. Usando esta análise, identificamos a direção do deslocamento nos estados d dos TM₁₃ com respeito às superfícies TM(111) e também as diferenças devido a adsorção da molécula de NO. Os resultados para C_g^d são indicados por linhas verticais e tracejadas na Figura 5.7.

A posição de C_g^d normalmente é relacionada a reatividade dos átomos metálicos. Já é bem estabelecido que quanto mais alto em energia é o C_g^d , maior a energia de adsorção deveria ser (Hammer & Norskov, 2000). Isso é verdade para clusters TM₁₃ no caso ICO, por exemplo, o C_g^d de TMs em TM₁₃ ICO é mais alto que no caso LOW e TM(111), o que é consistente com as também mais altas energias de adsorção. Além disso, os valores de C_g^d no

caso de TM^b em clusters TM_{13} ICO são menores que os valores de TMs não ligados a molécula, fato que implica na diminuição da atividade (menor reatividade) de TM_{13} e no enfraquecimento da ligação da molécula de NO.

Tabela 5.5 – Centro de gravidade dos estados d ocupados, em eV, para os átomos de TMs nos sistemas de NO/ TM_{13} para as configurações ICO e LOW e para os átomos de superfície no caso NO/TM(111). Os átomos de TMs no caso dos clusters são separados em dois grupos, os átomos de TMs ligados diretamente a molécula de NO, TM^b , e o restante dos átomos de TMs. Os valores para os sítios mais estáveis são mostrados em negrito.

Sistema	Sítio	Átomo	Rh	Pd	Ir	Pt
NO/ TM_{13} ICO	onefold	TM^b	-2,81	-2,95	-3,62	-3,67
		TM	-2,03	-1,59	-2,73	-2,15
	twofold	TM^b	-2,16	-2,34	-2,85	-2,66
		TM	-2,01	-1,52	-2,75	-2,14
	threefold	TM^b	-2,06	-1,89	-2,67	-2,34
		TM	-2,00	-1,54	-2,82	-2,14
NO/ TM_{13} LOW	onefold	TM^b	-2,37	-2,85	-3,02	-3,61
		TM	-2,36	-1,65	-3,24	-2,35
	twofold	TM^b	-2,44	-2,60	-2,94	-2,63
		TM	-2,45	-1,66	-3,17	-2,21
	threefold	TM^b	-2,23	-2,14		-2,58
		TM	-2,43	-1,58		-2,28
NO/TM(111)	lowest	TM	-2,26	-1,83	-2,95	-2,47

No entanto, as tendências mencionadas não se mantêm para TM_{13} no caso LOW, ou seja, no caso de estruturas de baixa simetria. Por exemplo, os valores de C_g^d de Ir e Rh, nas configurações LOW são menores que suas contrapartidas no caso de TM(111), mesmo a interação de NO/ TM_{13} sendo mais forte no caso LOW do que no caso de TM(111). Isto indica a complexidade existente no estudo da interação de NO com clusters TM_{13} de baixa simetria. Assim, o modelo de banda d, que é derivado das superfícies de TMs, não pode ser aplicado em clusters TM_{13} LOW com baixa simetria.

5.7 Discussão

Do estudo comparativo da adsorção de NO sobre clusters de Rh_{13} , Pd_{13} , Ir_{13} e Pt_{13} , e as respectivas superfícies cristalinas, observamos que a adsorção sobre os clusters varia significativamente, com forte dependência sobre o ambiente químico próximo aos sítios de adsorção, enquanto as tendências dos parâmetros geométricos são similares aos observados para NO/TM(111). A energia de adsorção de NO sobre TM_{13} tem uma forte dependência sobre a coordenação do sítio de adsorção, que está em contraste com a adsorção sobre as superfícies.

As análises vibracionais mostraram um *red-shift* da frequência estendida de N-O até a adsorção, com a magnitude da mesma dependendo fortemente da coordenação e sendo mais significativa para a adsorção sobre sítios *threefold*. Para o mesmo tipo de sítio de adsorção, o *red-shift* normalmente é mais significativo sobre os clusters TM_{13} , o que pode ser atribuído a interação NO/TM mais forte e a ligação N-O mais fraca.

O comprimento de ligação N-TM depende levemente das espécies químicas, todavia, ocorre uma forte dependência de d_{N-TM} em função da coordenação do sítio de adsorção, ou seja, quanto mais alto o número de coordenação, maior o comprimento da ligação N-TM. No caso das ligações de equilíbrio de N-O, obtivemos que todas as ligações tornam-se mais alongadas quando comparadas com a molécula em fase gasosa, implicando assim no enfraquecimento das ligações N-O devido à adsorção, o que também foi suportado pelas mudanças das frequências vibracionais da molécula de NO. Aumentando a quantidade de átomos de TMs ligados à molécula de NO, a frequência vibracional decresceu.

A forma e estrutura atômica dos clusters TM_{13} possuem um importante papel na preferência dos sítios de adsorção, ou seja, existe uma forte dependência sobre o ambiente próximo aos sítios de adsorção. Neste contexto, as diferenças relativas na hibridização são dependentes do sítio e da configuração considerada. Além disso, o modelo de centro de gravidade dos estados d ocupados, que é aplicado de forma bem-sucedida para superfícies de TMs, não pode ser usado diretamente para explicar os sistemas NO/ TM_{13} .

Portanto, os resultados para NO/ TM_{13} indicam que a interação de espécies moleculares com clusters de TMs leva a diferentes propriedades energéticas e eletrônicas quando comparadas com as compactas superfícies $TM(hkl)$. Estes fatos são uma consequência direta da flexibilidade dos clusters, que rearranjam suas estruturas geométricas e eletrônicas permitindo assim uma forte ligação com moléculas.

6 Nanoligas de PtTM (TM = Co, Rh e Au)

6.1 Introdução

Nanopartículas (NPs) bimetálicas ou nanoligas são agregados de átomos que possuem em sua constituição dois elementos metálicos diferentes, que dão ao sistema mais graus de liberdade e propriedades físicas e químicas distintas quando comparadas as NPs monometálicas (Toshima & Yonezawa, 1998). Devido à possibilidade de alterar suas propriedades através da variação na composição, ordenamento atômico, forma e tamanho, as nanoligas possibilitam um amplo alcance de aplicações tecnológicas (Toshima & Yonezawa, 1998; Ferrando *et al.*, 2008).

Além dos números mágicos, a verificação da existência de “composições mágicas”, ou seja, composições em que as nanoligas apresentam alta estabilidade mostra-se de grande importância. Os elementos metálicos podem se distribuir de maneiras diferentes em NPs bimetálicas como, por exemplo, em ligas com distribuições aleatórias ou homogêneas dos elementos, ligas formando compostos intermetálicos, sub-clusters segregados, estruturas do tipo *core-shell* e separação de fase. As NPs *core-shell* possuem átomos de um determinado elemento metálico formando o caroço (região interna) e átomos de outro elemento em torno do caroço formando uma camada externa. As *core-shells* apresentam, na maioria das vezes, alta estabilidade, porque possuem geometrias bem-definidas quando sintetizadas em ambientes controlados como, por exemplo, em técnicas de encapsulamento de dendrímeros (Scott *et al.*, 2004; Wilson *et al.*, 2005; Scott *et al.*, 2005).

O estudo de nanoligas oferece desafios consideráveis devido a complexidade da superfície de energia potencial desses sistemas. Indo de NPs monometálicas para NPs bimetálicas ocorre um aumento da complexidade devido a presença de dois elementos metálicos diferentes, que levam à possibilidade de isômeros: (i) que possuem a mesma estrutura mas são topologicamente distintos devido a permutação de átomos diferentes, os *homotops* (Jellinek & Krissinel, 1999) e (ii) que têm a mesma composição mas diferem nas suas estruturas geométricas.

O uso de nanoligas em catálise faz dessa uma das áreas mais ativas e promissoras da nanociência do ponto de vista tecnológico (Jellinek, 2008), com a Pt sendo um dos elementos químicos mais usados (Tian *et al.*, 2007; Feltham & Spiro, 1971; Chen & Holt-Hindle, 2010). Neste contexto, dentre todas as nanoligas bimetálicas de TMs, as nanoligas de PtTM têm sido amplamente estudadas principalmente devido a suas propriedades catalíticas (Toshima & Yonezawa, 1998). No entanto, Pt é um elemento caro (Son *et al.*, 2004), portanto, há um grande interesse em combinar TMs baratos mas menos ativos cataliticamente (Co, Ni e Cu, por exemplo) com TMs mais caros e mais ativos cataliticamente (Pt e Pd). Além disso, as *core-shells* ou mais geralmente as nanoligas podem levar também a efeitos colaborativos (sinérgicos), aumentando as propriedades catalíticas das NPs.

A variabilidade da reatividade química das nanoligas com relação a seus tamanhos e composições faz delas potenciais candidatos para aplicação como catalisadores com boa reatividade química, seletividade e resistência a envenenamento (Jellinek, 2008). A variedade de pares metálicos explorados na literatura é bastante ampla, porém, nanoligas de PtTM possuem grande destaque. Por exemplo, nanoligas de PtCo são excelentes candidatos a mídias de gravação magnética de ultra-densidade devido a sua alta anisotropia e boa estabilidade química até mesmo sob condições de corrosão, além da alta suscetibilidade magnética e coercividade (Carpenter *et al.*, 1999; Liou *et al.*, 1999; Ely *et al.*, 2000; Park & Cheon, 2001; Ebert *et al.*, 2006). Além das aplicações em dispositivos de memória ultra-densos, as nanoligas de PtCo possuem também aplicações em sensores magnéticos biomédicos (Park *et al.*, 2004) e na eletrocatalise de células de combustíveis (Stamenkovic *et al.*, 2007). NPs de PtRh também têm sido usadas como catalisadores na redução de NO, com NPs ricas em Pt mostrando alta atividade catalítica, sendo mesmo mais ativas que partículas de Pt puras (Lyman *et al.*, 1995). Outro importante par de TMs é a nanoliga de PtAu, que tem sido estudada para aplicações em vários processos químicos como, por exemplo, na oxidação eletrocatalítica de CO (Maye *et al.*, 2000) tão bem como aplicações em *spherical polyelectrolyte brushes* (polieletrólitos), onde mostram uma reatividade catalítica acentuada quando comparados com NPs de Au puras (Schrunner *et al.*, 2008) e, também como catalisadores em reações de oxidação (Lou *et al.*, 2001; Stamenkovic *et al.*, 2007; Mott *et al.*, 2007).

Apesar do grande e crescente interesse em nanoligas, o entendimento de suas tendências é ainda baseada em um número limitado de NPs binárias sintetizadas em experimentos. Ainda, poucas combinações de TMs são focadas em alguns estudos teóricos (ver trabalhos de Toshima & Yonezawa (1998) e Ferrando *et al.* (2008) e referências citadas

nesses trabalhos). Muitos dos estudos sobre NPs bimetálicas focam sobre a estrutura atômica e seu processo de formação, que são informações essenciais para a preparação e *design* de NPs. Neste contexto, vários estudos teóricos sobre nanoligas foram realizados, através do uso de potenciais empíricos e semi-empíricos (Montejano-Carrizales *et al.*, 1994; Jellinek & Krissinel, 1999; Baletto *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2005; Zhang & Fournier, 2006), aproximações de primeiros princípios (tais como DFT) (Calleja *et al.*, 1999; Ferrando *et al.*, 2005; Froemming & Henkelman, 2009; Gao *et al.*, 2010; Barcaro *et al.*, 2011) e aproximações combinando potenciais empíricos com cálculos DFT (Barcaro *et al.*, 2006; Paz-Borbón *et al.*, 2008; Tran & Johnston, 2009; Bochicchio & Ferrando, 2010). Todavia, o entendimento teórico das propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas de nanoligas é ainda limitado, principalmente, no que diz respeito a nanoligas de PtTM (TM = Co, Rh e Au).

Os estudos existentes na literatura têm sugerido o uso de estruturas compactas derivadas dos cristais, tais como o CUB (Vardi *et al.*, 2008; Liu *et al.*, 2008; Yuge *et al.*, 2010; Yuge, 2010; Yuge, 2011) ou estruturas compactas como ICO (Liu *et al.*, 2008; Gruner *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2008; Tran & Johnston, 2011) e decaedro (Liu *et al.*, 2008; Gruner *et al.*, 2008; Tran & Johnston, 2011). No caso de NPs de PtAu o foco dos estudos está nas propriedades termodinâmicas (Liu *et al.*, 2008; Yang *et al.*, 2008) e nos mecanismos de segregação (Tran & Johnston, 2011; Leppert & Kümmel, 2011), já que NPs de PtAu formam ligas embora Au e Pt não sejam miscíveis na fase cristalina. As NPs de PtRh têm sido estudadas principalmente usando o modelo de estrutura CUB, onde o principal interesse é encontrar a composição para a estrutura de equilíbrio (Vardi *et al.*, 2008; Yuge, 2010; Yuge, 2011). De nosso conhecimento, poucos estudos têm se concentrado no estudo de propriedades eletrônicas (Yuge *et al.*, 2010). No caso de NPs de PtCo o foco dos trabalhos concentra-se no que diz respeito as propriedades magnéticas, o que é explicado pelo papel importante de interações magnéticas nos sistemas de Co. Os estudos se concentram em mudanças nas propriedades magnéticas com a variação da composição (Gruner *et al.*, 2008; Lu *et al.*, 2005; Lu *et al.*, 2006). Wang & Johnson (2009) realizaram um estudo sistemático para NPs bimetálicas dos grupos 8 a 11 da tabela periódica, visando obter as preferências na formação por composições *core-shells*. Nesse trabalho, assinalam-se os mecanismos responsáveis pela formação das *core-shells*. No entanto, o estudo é baseado somente na substituição de uma única impureza na estrutura CUB com 55 átomos.

Embora vários estudos teóricos tenham sido realizados, várias questões permanecem abertas para os sistemas PtCo, PtRh e PtAu, em particular, as mudanças nos estados eletrônicos e nas propriedades magnéticas das nanoligas como uma função da composição de

Pt, e um melhor entendimento do mecanismo estrutural que determina as estruturas obtidas para as nanoligas. Além disso, princípios de *design* deveriam ser estabelecidos de maneira a melhorar o estudo de nanoligas com DFT.

Assim, neste capítulo estaremos interessados em nanoligas de PtTM, onde consideraremos TMs baratos (Co), caros (Au) e, também, TMs mais ativos cataliticamente (Rh) (Toshima & Yonezawa, 1998; Ferrando *et al.*, 2008). Temos como objetivos entender a estabilização energética, os padrões estruturais e, principalmente, as mudanças nas propriedades catalíticas das nanoligas de Pt_nTM_{55-n} (TM = Co, Rh e Au) como uma função da composição (n). Para este propósito, empregamos cálculos de primeiros princípios para um conjunto de configurações atômicas de baixa energia e as análises são realizadas para as composições mais estáveis. As propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas foram comparadas entre os cristais, as NPs puras e as nanoligas Pt_nTM_{55-n} . Esperamos, assim, melhorar o entendimento dos sistemas de TMs em nanoescala.

6.2 Configurações atômicas e ferramentas de análise

A busca por estruturas de mínimo global para NPs de TMs, em particular nanoligas, é um grande desafio em ciência computacional de materiais devido ao grande número de configurações de mínimo local (Baletto & Ferrando, 2005), o que requer a aplicação de algoritmos sofisticados de busca global tais como BHMC (Wales & Doyle, 1997) e GA (Johnston, 2003) que realizam otimizações locais baseadas em gradiente conjugado. Nesses algoritmos de busca global as avaliações de energia total são realizadas para milhares de configurações, no caso de NPs com 55 átomos, o que seria possível somente com o uso de potenciais empíricos (PE) (Sutton & Chen, 1990) para os sistemas estudados nesse capítulo. Na literatura, métodos tais como GA-PE ou BHMC-PE têm sido empregados como geradores de estruturas para cálculos DFT (Paz-Borbón *et al.*, 2008; Tran & Johnston, 2009; Da Silva *et al.*, 2010).

De maneira a obter um conjunto considerável de estruturas de mais baixa energia (LOW) para Pt_nTM_{55-n} , consideramos um conjunto de princípios de *design*, que são necessários para reduzir o número de configurações. Primeiramente, determinamos as estruturas de mais baixa energia para os pontos extremos, ou seja, $n = 0$ e 55 , que serão usados para construir as configurações das nanoligas. Para TM_{55} , consideramos um grande número de configurações-modelo, como o ICO com simetria I_h (Mackay, 1962), CUB com simetria O_h (Baletto & Ferrando, 2005) e várias configurações de baixa simetria (*snapshots*)

coletadas ao longo de uma dinâmica molecular de primeiros princípios a altas temperaturas (100 ps) com *simulated annealing*.

Entre todas as estruturas-modelo para NPs com 55 átomos, CUB e ICO podem ser consideradas estruturas importantes (Alonso, 2000; Baletto & Ferrando, 2005), que têm sido usadas amplamente para modelar NPs de TMs (Häberlen *et al.*, 1997; Xiao & Wang, 2004; Wang *et al.*, 2004; Zhang & Fournier, 2006; Walter *et al.*, 2008; Periyasamy & Remacle, 2009; Kumar & Kawazoe, 2008). A estrutura CUB pode ser obtida da estrutura cúbica de face centrada (fcc) (Kittel, 1996) de tal forma que a superfície da estrutura CUB tem somente faces *close-packed*, 8 faces *close-packed* (111) e 6 faces quadradas (100). Para obter partículas compactas e quase-esféricas, Mackay (1962) sugeriu a estrutura ICO, que possui eixos rotacionais *fivefold* com sua superfície limitada somente por faces tipo (111). Para ambas as estruturas, ICO e CUB, modelos de camada completa levam a partículas com 13, 55, 147, 309, 561, ... átomos. Para o caso particular de 55 átomos, que estamos usando nesse capítulo como sistema modelo para o entendimento de nanoligas, podemos ver na Figura 6.1 as estruturas ICO e CUB. Para TM_{55} , ambas as estruturas possuem 5 átomos não equivalentes, isto é, 13 átomos no caroço (dois não equivalentes) e os 42 átomos restantes (três não equivalentes) localizados na terceira camada (superfície). Para as estruturas ICO e CUB não relaxadas (todas as ligações com o mesmo comprimento), o átomo central e os átomos da primeira camada possuem número de coordenação igual a 12 enquanto os átomos na superfície possuem coordenação de 5 a 8.

Usamos um modelo de esfera rígida, com o raio da esfera sendo metade de d_{av} , para verificar o número de átomos expostos ao vácuo (átomos de superfície), enquanto os átomos não diretamente expostos ao vácuo são identificados como átomos de caroço. Assim, baseando-se nas estruturas-modelo ICO e CUB, espera-se encontrar 13 e 42 átomos localizados nas regiões de caroço e superfície, respectivamente. Fazendo uso do conceito de ECN é possível distinguir três ambientes locais bem-definidos para a estrutura ICO: (i) os átomos de caroço com uma coordenação ~ 12 (13 átomos), enquanto os átomos de superfície possuem coordenações de (ii) ~ 8 (30 átomos) e (iii) ~ 6 (12 átomos). Além disso, uma verificação do comprimento médio de ligação mostra-nos 12 átomos na configuração ICO com um comprimento de ligação 4% menor que o valor médio (átomos M4 na Figura 6.1), fato que está correlacionado com a pequena coordenação desses átomos. Assim, esses átomos acabam criando uma compressão sobre a região do caroço.

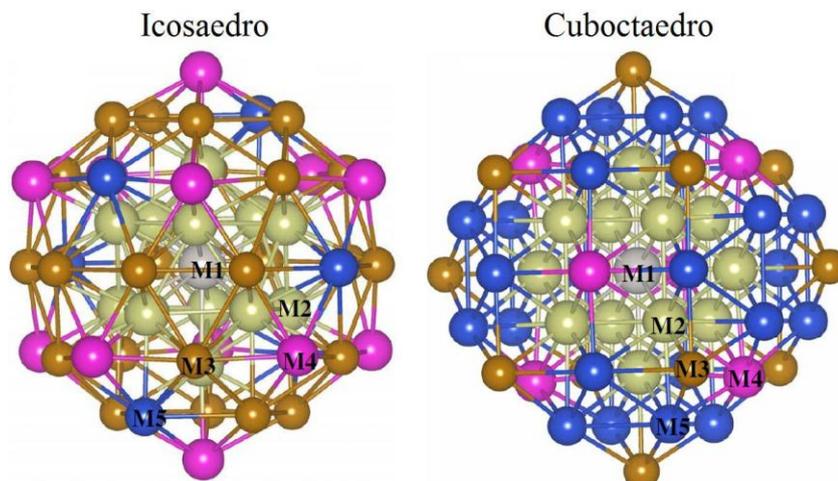


Figura 6.1 – Estruturas icosaédrica (grupo espacial I_h) e cuboctaédrica (grupo espacial O_h) com 55 átomos. Os átomos são indicados com diferentes tamanhos e cores para mostrar os 5 átomos não equivalentes em ambas as configurações, 1 átomo no centro M1, 12 átomos na primeira camada M2, átomos M3, M4 e M5 na segunda camada composta por 42 átomos.

Realizamos simulações de dinâmica molecular com *simulated annealing* ($T_{inicial} = 3000$ K, $T_{final} = 0$ K) para os sistemas TM_{55} , as quais foram capazes de identificar as mesmas estruturas de mais baixa energia encontradas em um estudo anterior para Pt_{55} e Au_{55} (Da Silva *et al.*, 2010). No entanto, nenhuma estrutura resultante da dinâmica molecular apresentou energia mais baixa que a configuração ICO para Co_{55} e Rh_{55} .

Para Pt_nTM_{55-n} , selecionamos um conjunto de composições de Pt, ou seja, $n = 6, 13, 20, 28, 35, 42$ e 49 , que produzem uma composição de Pt relativa de 10,91, 23,64, 36,40, 50,91, 63,64, 76,36 e 89,09%, respectivamente. Tendo definidas as regiões de superfície e caroço baseadas nas estruturas ICO e CUB, compostas de 42 e 13 átomos respectivamente, cabe definir a distribuição dos átomos nessas regiões. Assim, para um caso particular tal como $Pt_{20}TM_{35}$, a principal questão é a localização dos átomos de Pt ou TM, isto é, se eles estão localizados na superfície ou no caroço. Na região do caroço, somente 13 átomos podem ser acomodados usando o modelo ICO (ou CUB) de NP com 55 átomos, e assim, o restante dos átomos devem estar distribuídos na região da superfície, que podem formar fases segregadas ou podem apresentar uma distribuição uniforme de átomos. Para Pt_6TM_{49} , os 6 átomos de Pt podem estar: (i) localizados de forma dispersa ou agrupada na região do caroço ou, (ii) distribuídos na superfície de forma uniforme ou formando regiões ricas em Pt ou ainda, (iii) distribuídos entre superfície e caroço. Assim, estruturas-modelo podem ser escolhidas usando as configurações de mais baixa energia dos pontos extremos ($n = 0$ e 55) para testar estes arranjos estruturais. Além disso, consideramos um cruzamento estrutural (*crossover*) entre as configurações-modelo, como por exemplo, as estruturas de mais baixa energia identificadas

para $\text{Pt}_{20}\text{Rh}_{35}$ foram testadas para $\text{Pt}_{20}\text{TM}_{35}$. Deve-se destacar que simulações de dinâmica molecular não foram usadas como geradoras de estruturas para as nanoligas devido a lenta difusão de átomos de TMs da superfície para a região do caroço ou vice-versa ao longo da simulação.

Para caracterização do ambiente local (coordenação) e comprimentos de ligação dos sistemas estudados, empregamos o conceito, já mencionado, de coordenação efetiva (Hoppe, 1970; Hoppe, 1979), que produz o número de coordenação efetivo (ECN) e o comprimento médio de ligação para uma dada estrutura (cristal ou partícula). De posse do conceito de ECN, um raio de esfera rígida efetivo pode ser estimado usando $d_{av}/2$, que pode ser empregado para estabelecer o número de átomos de superfície expostos diretamente ao vácuo. Esta aproximação foi aplicada recentemente no estudo de óxidos de cristais, por exemplo, $(\text{R}_2\text{O}_3)_m(\text{ZnO})_n$, onde m e n são inteiros e R = In, Ga (Da Silva, 2011; Walsh *et al.*, 2009; Da Silva *et al.*, 2009), clusters TM_{13} (Piotrowski *et al.*, 2010; Piotrowski *et al.*, 2011(a); Piotrowski *et al.*, 2011(b)) e NPs de Pt_{55} e Au_{55} (Da Silva *et al.*, 2010).

Para a análise da estabilidade relativa, empregamos duas definições diferentes. Para sistemas TM_{55} , definimos a energia relativa total, ΔE_{tot} ,

$$\Delta E_{tot} = E_{tot}^{config} - E_{tot}^{ICO}, \quad (6.1)$$

onde E_{tot}^{config} e E_{tot}^{ICO} são as energias totais de uma dada configuração e do modelo ICO, respectivamente.

Para $\text{Pt}_n\text{TM}_{55-n}$, a análise da estabilidade relativa em relação aos pontos extremos, é comumente chamada de *excess energy* (Ferrando *et al.*, 2005), E_{exc} , e pode ser obtida por,

$$E_{exc} = E_{tot}^{Pt_nTM_{55-n}} - \frac{n}{55} E_{tot}^{Pt_{55}} - \frac{55-n}{55} E_{tot}^{TM_{55}}, \quad (6.2)$$

onde $E_{tot}^{Pt_nTM_{55-n}}$, $E_{tot}^{Pt_{55}}$ e $E_{tot}^{TM_{55}}$ são as energias totais dos sistemas $\text{Pt}_n\text{TM}_{55-n}$, Pt_{55} e TM_{55} , respectivamente. Para as fases separadas, isto é, Pt_{55} e TM_{55} , $E_{exc} = 0,00$ eV, e um valor negativo de E_{exc} indica a tendência em formar nanoligas (a mistura é energeticamente favorável). Por outro lado, valores positivos caracterizam tendências de segregação, ou seja, as fases separadas são mais estáveis que a mistura. Cabe destacar que valores positivos para E_{exc} são possíveis somente porque realizamos otimizações locais usando o algoritmo de gradiente conjugado como implementado no VASP, ou seja, a otimização leva para a configuração de mínimo local mais próxima no espaço de configurações.

6.3 Propriedades dos cristais e NPs TM_{55}

Os valores de d_{av} , ECN e do momento magnético total, m_T , dos sistemas cristalinos nas estruturas hcp (Co) e fcc (Rh, Pt e Au) são mostrados na Tabela 6.1. Da Tabela 3.2 do Capítulo 3 temos os seguintes raios atômicos de Co, Rh, Pt e Au: 1,25, 1,36, 1,41 e 1,48 Å, respectivamente, que estão em excelente concordância com os raios iônicos de metais com coordenação 12, ou seja, 1,25, 1,35, 1,39 e 1,44 Å para Co, Rh, Pt e Au (Kittel, 1996), com desvios de 0,00, 0,74, 1,44 e 2,78%, respectivamente. Assim, Co e Rh são menores que Pt por 11,35 e 3,55%, enquanto Au é 4,96% maior que Pt. De cálculos usando potenciais empíricos esperamos que essas diferenças de tamanhos atômicos possam ter um papel importante na estrutura atômica dos sistemas de $\text{Pt}_n\text{TM}_{55-n}$.

Para Co obtivemos um momento magnético de $1,58 \mu_B/\text{átomo}$, que é menor que o valor experimental ($1,72 \mu_B/\text{átomo}$) por 8% (Kittel, 1996), resultado que também é consistente com cálculos DFT anteriores ($1,61 \mu_B/\text{átomo}$) (O'Shea *et al.*, 2010). Cálculos empregando DFT-GGA+U ($U_{eff} = 3,00 \text{ eV}$) obtêm o valor de $1,83 \mu_B/\text{átomo}$ (O'Shea *et al.*, 2010), que é 6,40% maior que o valor experimental, fato que ocorre devido ao aumento da localização dos estados 3d, que aumenta os momentos magnéticos. Cálculos usando funcionais híbridos (HSE), com 5% de troca exata, produzem o valor de $1,69 \mu_B/\text{átomo}$, que decrescem o erro relativo no momento magnético por aproximadamente 1,70% (Piotrowski *et al.*, 2011(b)), o que é esperado devido ao fato dos funcionais híbridos aumentarem a localização dos estados 3d, e assim aumentarem os momentos magnéticos. Por exemplo, para a troca exata de 25% o valor de momento magnético aumenta para $1,91 \mu_B/\text{átomo}$.

Tabela 6.1 – Comprimento de ligação médio, d_{av} , número de coordenação efetivo, ECN, momentos magnéticos e energias relativas totais para os cristais de TMs e sistemas TM_{55} . Os números entre parênteses são os desvios (em %) em relação aos valores experimentais (Kittel, 1996).

Sistema	cristal		TM_{55}						
	d_{av} (Å)	ECN	$m_T/\text{átomo}$ (μ_B)	Config.	ΔE_{tot} (eV)	d_{av} (Å)	ECN	$m_T/\text{átomo}$ (μ_B)	m_T (μ_B)
Co	2,49	11,99	1,58	LOW	0,00	2,44	8,36	1,909	105
			(-8,20)	ICO	0,00	2,44	8,36	1,909	105
Rh	2,72	12,00		LOW	0,00	2,66	8,40	0,091	5
				ICO	0,00	2,66	8,40	0,091	5
Pt	2,81	12,00		LOW	-5,49	2,68	6,84	0,000	0
				ICO	0,00	2,75	8,34	0,218	12
Au	2,95	12,00		LOW	-2,01	2,81	6,54	0,018	1
				ICO	0,00	2,90	8,39	0,055	3

As estruturas de mais baixa energia para TM_{55} ($TM = Co, Rh, Pt$ e Au) são mostradas na Figura 6.2, enquanto que os resultados para ΔE_{tot} , d_{av} , ECN e m_T são apresentados na Tabela 6.1. A estrutura ICO produz a estrutura de mais baixa energia para Co_{55} e Rh_{55} mesmo quando comparada com configurações obtidas das simulações de dinâmica molecular com *simulated annealing*, porém, as simulações de dinâmica molecular identificaram estruturas de baixa simetria como sendo mais estáveis que a estrutura ICO para Pt_{55} e Au_{55} , que é consistente com resultados obtidos anteriormente usando a combinação de BHMC-EPP e DFT-PBE (Da Silva *et al.*, 2010). Essas estruturas LOW para Pt_{55} e Au_{55} são -5,49 eV e -2,01 eV mais baixas em energia que a estrutura ICO. Para os sistemas 5d ocorre uma redução do tamanho do caroço, que reduz de 13 para 7 – 9 átomos, fato este que pode desempenhar um importante papel na estrutura atômica das nanoligas de Pt_nTM_{55-n} .

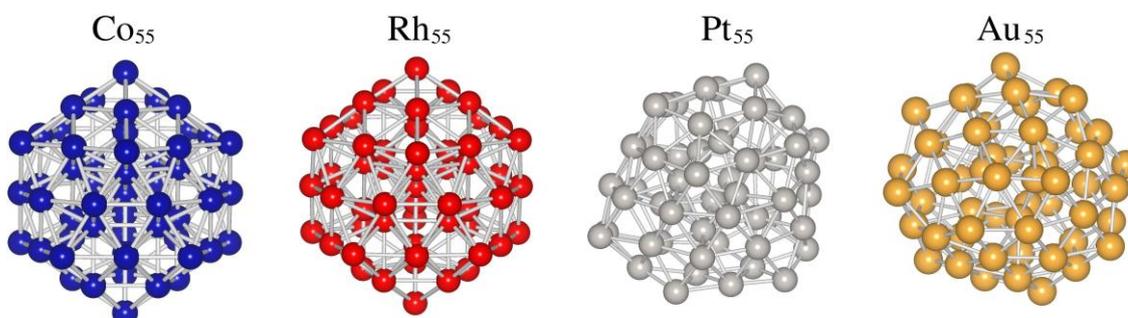


Figura 6.2 – Estruturas de mais baixa energia para as NPs TM_{55} ($TM = Co, Rh, Pt$ e Au).

Para Pt_{55} e Au_{55} encontramos várias estruturas com $\Delta E_{tot} \sim -5,49$ eV e $-2,01$ eV, respectivamente. Todavia, para Co_{55} e Rh_{55} as segundas estruturas de mais baixa energia são 3,78 e 0,90 eV mais altas em energia que a estrutura ICO, respectivamente. Assim, a estrutura ICO tem um forte favorecimento principalmente para Co_{55} .

Como esperado, devido à redução do ambiente de coordenação nas estruturas de mais baixa energia de TM_{55} , observamos uma redução nos valores de d_{av} comparados com os resultados para os cristais, por exemplo, d_{av} reduz por 2,01, 1,84, 4,63 e 4,75% para Co, Rh, Pt e Au, respectivamente. As mudanças maiores ocorrem para Pt e Au, o que pode ser explicado pelas diferenças entre o tamanho das regiões de caroço e superfície entre os dois tipos de estruturas (LOW e ICO). A maior redução nos valores de ECN ocorre devido ao grande número de átomos de superfície comparados com os átomos do caroço, tão bem como devido a redução do tamanho do caroço. Átomos de superfície possuem um ECN médio de 7,32, 7,33, 6,47 e 6,26, enquanto para os átomos de caroço esses valores são de 11,72, 11,77, 8,73 e 8,41 para as estruturas LOW de Co, Rh, Pt e Au, respectivamente.

O momento magnético do Co_{55} ($1,91 \mu_B/\text{átomo}$) é 21% maior que o do cristal de Co na estrutura cristalina hcp ($1,58 \mu_B/\text{átomo}$), que ocorre principalmente devido ao aumento do momento magnético local dos átomos de superfície. Por exemplo, a média dos momentos magnéticos locais são de 1,74, 1,75 e $1,91 \mu_B/\text{átomo}$ para o átomo central, os átomos da primeira camada e os da segunda camada, respectivamente, na estrutura ICO. Para Rh_{55} obtivemos um m_T de $0,09 \mu_B/\text{átomo}$, que é metade do valor experimental de $\sim 0,20 \pm 0,10 \mu_B/\text{átomo}$ (Cox *et al.*, 1994). O valor de m_T igual a zero calculado para o cristal de Rh somente é recuperado para partículas de Rh com aproximadamente 100 átomos (Cox *et al.*, 1994). Para Pt_{55} , $m_T = 0,00 \mu_B$, enquanto para Au_{55} , ele é de aproximadamente $0,02 \mu_B/\text{átomo}$. Assim, o sistema 3d selecionado possui um comportamento bastante diferente dos TMs 4d e 5d, assim como observado para os respectivos sistemas cristalinos.

6.4 $\text{Pt}_n\text{TM}_{55-n}$ (TM = Co, Rh e Au)

6.4.1 *Excess energy*

Para cada composição $\text{Pt}_n\text{TM}_{55-n}$, calculamos em torno de 20 configurações utilizando os princípios de *design* descritos na seção 6.2. Os resultados para a *excess energy*, que mede a estabilidade relativa das nanoligas com respeito as fases separadas de Pt_{55} e TM_{55} , são mostradas na Figura 6.3. Pode ser visto que a formação de um padrão de mistura é favorável energeticamente para todas as composições de $\text{Pt}_n\text{Co}_{55-n}$ e $\text{Pt}_n\text{Rh}_{55-n}$, enquanto que para $\text{Pt}_n\text{Au}_{55-n}$ encontramos somente uma composição em particular com valor negativo para E_{exc} , ou seja, $n = 13$.

Para $\text{Pt}_n\text{Co}_{55-n}$, a *excess energy* decresce (aumenta a estabilidade) com o aumento da quantidade de átomos de Pt na nanoliga, e alcança um platô quase constante para $n = 20 - 42$, e E_{exc} torna a aumentar novamente até alcançar zero para a *excess energy* em Pt_{55} . E_{exc} é levemente mais negativa para $n = 42$. Assim, nossos cálculos indicam um amplo alcance de composições para os quais a mistura de nanoligas de PtCo são energeticamente favoráveis comparadas as fases separadas. Tendências bastante similares podem ser observadas para $\text{Pt}_n\text{Rh}_{55-n}$, ou seja, a *excess energy* decresce devido ao aumento da composição de Pt, e alcança seu menor valor (mais alta estabilidade) em $n = 42$, da qual E_{exc} aumenta e alcança zero para a *excess energy* em Pt_{55} .

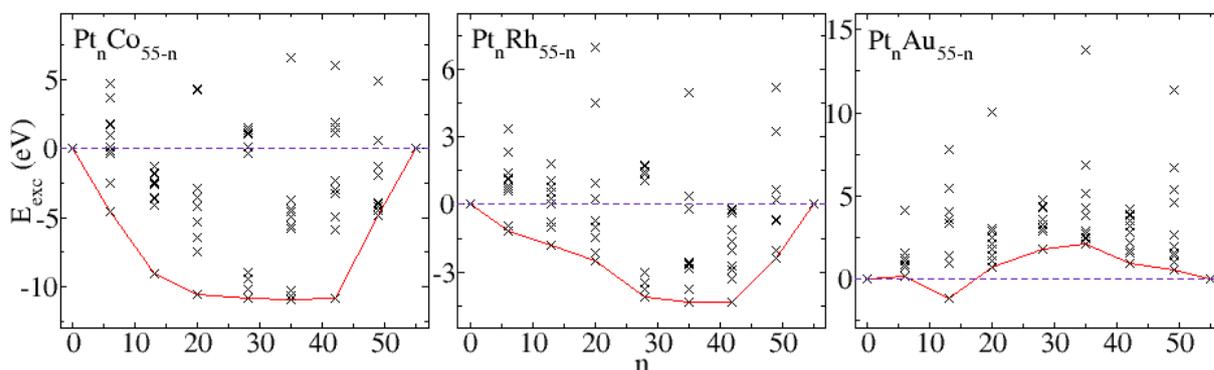


Figura 6.3 – *Excess energy*, E_{exc} , para as nanoligas de Pt_nCo_{55-n} , Pt_nRh_{55-n} e Pt_nAu_{55-n} . A linha contínua (cor vermelha) liga as configurações de mais baixa energia para cada composição, como uma linha-guia.

Para Pt_nAu_{55-n} , E_{exc} tem um valor positivo para um amplo alcance de composições, isto é, $n = 20 - 49$, que é um resultado esperado já que Pt e Au não são miscíveis na composição de ligas cristalinas. Todavia, observamos uma configuração com *excess energy* negativa, que ocorre em $n = 13$. Tal fato está relacionado com a formação da configuração *core-shell* para essa composição, onde temos 13 átomos de Pt no caroço da NP e 42 átomos de Au na camada externa. Assim, para essa composição temos um valor negativo para E_{exc} devido a diminuição da energia de deformação (*strain energy* – energia relacionada ao aumento ou a diminuição da tensão de compressão no sistema) causada pelo menor tamanho dos átomos de Pt no caroço, em relação aos átomos de Au.

6.4.2 Estruturas de mais baixa energia para Pt_nTM_{55-n}

As estruturas de mais baixa energia para cada composição Pt_nTM_{55-n} ($n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49, 55$) são mostradas na Figura 6.4, enquanto que a análise baseada no conceito de coordenação efetiva é mostrada na Figura 6.5. Como mencionado anteriormente, a estrutura ICO produz a configuração de mais baixa energia para Co_{55} e Rh_{55} , enquanto para Pt_{55} e Au_{55} nossos cálculos encontram estruturas de baixa simetria, com o tamanho do caroço reduzido (7 – 9 átomos). Assim, esperamos que as estruturas de mais baixa energia para Pt_nTM_{55-n} possam ter características estruturais de uma ou ambas as estruturas de acordo com a composição relativa de Pt e tamanho atômico dos elementos.

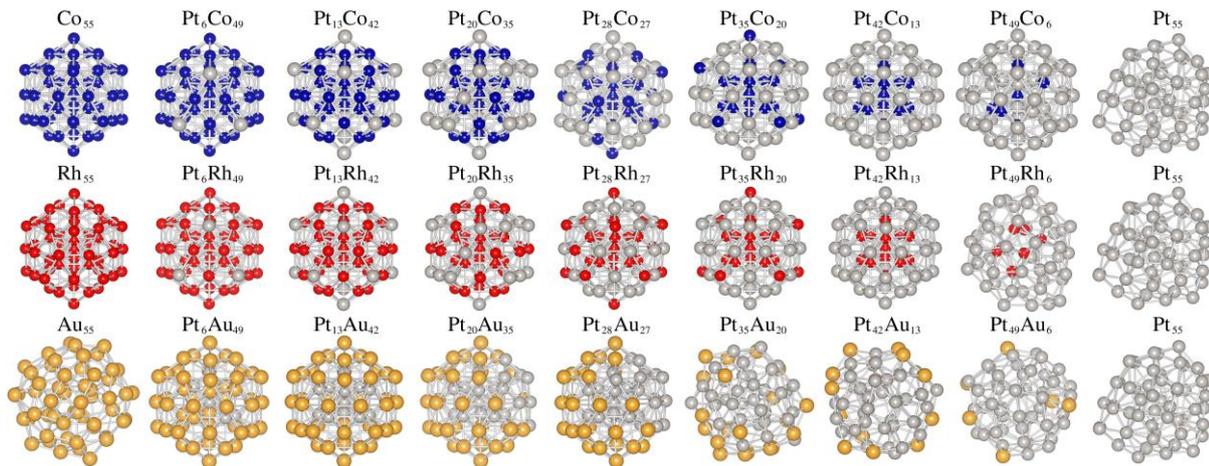


Figura 6.4 – Estruturas de mais baixa energia para os sistemas de Pt_nTM_{55-n} (TM = Co, Rh e Au).

Na Figura 6.5, temos a distribuição dos valores de ECN em relação às composições das nanoligas. Para as estruturas do tipo ICO observamos claramente os ambientes locais de coordenação: treze átomos na região do caroço com ECN ~ 12 , doze átomos na região de superfície com ECN ~ 6 e trinta átomos também na região de superfície, mas com ECN ~ 8 . A largura das barras na Figura 6.5 representa os possíveis desvios comparados com as configurações não relaxadas computacionalmente. Para as estrutura do tipo ICO observamos uma característica marcante ligada a mudança abrupta dos ambientes de alta para os de baixa coordenação, quando indo da região de caroço para a de superfície.

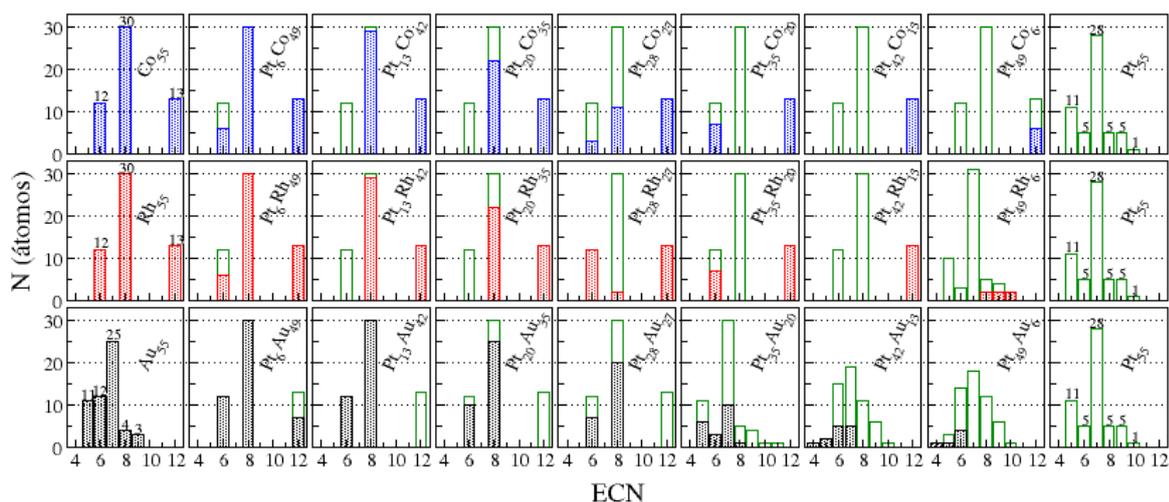


Figura 6.5 – Distribuição do número de coordenação efetivo (ECN) para as estruturas de mais baixa energia para os sistemas de Pt_nTM_{55-n} (TM = Co, Rh e Au).

Em contraste com as estruturas do tipo ICO, as configurações de mais baixa energia não-icosaédricas (Au_{55} , $Pt_{49}Rh_6$, $Pt_{35}Au_{20}$, $Pt_{42}Au_{13}$, $Pt_{49}Au_6$ e Pt_{55}) não apresentam mudanças abruptas nos valores de ECN. Observamos uma clara redução nos valores de coordenação

tanto para a região de caroço como para a de superfície, com a distribuição dos valores de ECN sendo mais suave que para o caso das configurações ICO.

As tendências estruturais são similares para Pt_nCo_{55-n} e Pt_nRh_{55-n} , fato que pode ser descrito da seguinte maneira. Para $n = 6$, os átomos de Pt são somente 10,91% do número total de átomos, e assim, esperaríamos estruturas do tipo ICO, que de fato é confirmado por nossos cálculos. Por exemplo, os 6 átomos de Pt estão localizados em sítios da superfície da estrutura tipo ICO, com coordenação 6, em vez de sítios do caroço, onde a coordenação seria 12. Aumentando a composição de Pt, ou seja, $n = 13$, doze dos 13 átomos de Pt ficam localizados nos 12 sítios da superfície com coordenação 6 (pontos de pressão), enquanto o décimo terceiro átomo passa a ocupar um dos sítios da superfície com coordenação 8. Aumentando ainda mais a composição de Pt, aumenta-se o número de átomos de Pt na superfície da estrutura tipo ICO, até que se alcança o máximo de 42 átomos de Pt na superfície, ou seja, a superfície é composta somente por átomos de Pt para $n = 42$. Para essa composição, temos que todos os átomos de Co e Rh ficam localizados na região do caroço, fato que leva a máxima estabilidade observada para as nanoligas de PtCo e PtRh.

Assim, há uma separação entre átomos de Pt e Rh ou Co para $n = 42$, isto é, átomos de Pt na superfície e átomos de Co ou Rh na região do caroço. A preferência energética da Pt por sítios da superfície pode ser explicada baseando-se no tamanho dos raios atômicos, ou seja, átomos menores tendem a se localizar na região de caroço, enquanto átomos maiores possuem a preferência de sítios da superfície, que minimiza a energia de deformação (*strain energy*) interna da NP (Wang & Johnson, 2009). Por exemplo, usando nossos resultados de d_{av} para os cristais, encontramos um raio atômico de 1,25, 1,36 e 1,41 Å para Co, Rh e Pt, ou seja, Pt é em torno de 11,35% maior que Co. Esta estrutura atômica particular, em que os 42 átomos de Pt localizam-se na superfície da estrutura tipo ICO, enquanto os 13 átomos de Co ou Rh localizam-se na região do caroço é comumente chamada de estrutura *core-shell*, e pode possuir um papel importante em catálise devido a possibilidade de diminuir a quantidade de átomos de Pt nas NPs pelo uso de um caroço de material mais barato.

Para $n = 49$, temos 42 átomos de Pt localizados na superfície da estrutura tipo ICO e o restante dos 7 átomos de Pt localizados na região do caroço. Devido ao maior tamanho dos átomos de Pt em relação aos átomos de Co e Rh, a estabilidade das nanoligas decresce substancialmente e alcança zero para $n = 55$, todavia, no caso PtCo a estrutura ICO ainda é preservada. Para $Pt_{49}Co_6$, os 7 átomos de Pt no caroço não proporcionam *stress* suficiente para alterar a estrutura do tipo ICO, e a distorção da estrutura e mudança para uma configuração não-ICO somente ocorre para $n = 55$, ou seja, 100% de átomos de Pt. Já no caso PtRh, a

mudança para uma estrutura não-icosaédrica ocorre antes, ou seja, para $n = 49$. A Pt é somente 3,55% maior que o Rh, assim, os 7 átomos de Pt no caroço da estrutura $Pt_{49}Rh_6$ produzem *stress* suficiente para alterar a estrutura do tipo ICO para uma estrutura não-icosaédrica. Assim, enquanto no caso PtCo temos que a troca de 6 átomos de Pt do caroço por átomos menores de Co estabiliza a estrutura do tipo ICO, no caso de PtRh a estabilização não ocorre e há redução do caroço para minimizar a energia de deformação (*strain energy*).

Em contraste com os resultados para $TM = Co$ e Rh , encontramos que Pt_nAu_{55-n} mostra um padrão estrutural diferente. Para $n = 6$, os átomos de Pt localizam-se na região de caroço da estrutura tipo icosaédrica, o que pode ser explicado pelo menor raio atômico dos átomos de Pt (1,41 Å) em relação aos átomos de Au (1,48 Å). Assim, baseado no modelo de raio atômico, esperaríamos que os átomos de Pt estivessem localizados na região do caroço, o que é de fato obtido em nossos cálculos. A troca de átomos de Au na região do caroço estabiliza a estrutura do tipo ICO comparada com Au_{55} , para a qual observamos uma redução no tamanho do caroço. Este é um fato importante na minimização da energia total do sistema, o que é consistente com estudos anteriores (Wang & Johnson, 2009; Leppert & Kümmel, 2011). Para $Pt_{28}Au_{27}$, temos 13 átomos de Pt na região do caroço, enquanto 15 átomos de Pt localizam-se ao longo da superfície juntamente com os 27 átomos restantes de Au, não havendo uma distribuição homogênea de átomos de Pt e Au na superfície, isto é, há uma clara separação de átomos de Pt e Au, Figura 6.4, o que ajuda a explicar o valor positivo de E_{exc} . Com o aumento do número de átomos de Pt na superfície, esperaríamos um aumento na energia de deformação (*strain energy*) sobre a região de caroço, e assim, a desestabilização da estrutura ICO, que é de fato observado por nossos cálculos para $n = 35$. Por conseguinte, temos que a partir da composição $n = 35$ até $n = 55$ temos a ocorrência de estruturas do tipo não-icosaédricas com um menor tamanho de caroço.

Cabe destacar um ponto importante para as estruturas mais estáveis de TM_{55} . Seria esperado que tanto Co e Rh como Pt e Au possuísem estruturas do tipo ICO como sendo as mais estáveis na composição de 55 átomos, no entanto, encontramos que somente Co e Rh possuem a estrutura ICO como sendo a mais estável, enquanto Au e Pt possuem estruturas de baixa simetria como sendo as de menor energia, Figura 6.4. Estudos realizados por Häkkinen *et al.*, (2004) mostraram que as estruturas de baixa simetria encontradas para Au podem ser resultantes de efeitos relativísticos que seriam fundamentais para elementos de TMs pesados. Ainda nesse estudo mostra-se que cálculos não-relativísticos levam a estrutura do tipo ICO para Au_{55} , enquanto que cálculos escalar-relativísticos são suficientes para que esse resultado se altere e estruturas não-icosaédricas passem a ser as mais estáveis.

Podemos estender esse argumento para o nosso estudo e justificar a ocorrência das estruturas obtidas como mais estáveis para Au₅₅ e Pt₅₅, já que ambos são TMs 5d, considerados pesados comparados a Co e Rh. Como nossos cálculos são escalar-relativísticos, os isômeros de baixa simetria são preferidos, devido a uma mudança da natureza das ligações interatômicas. Utilizando o caso do Au como exemplo, temos que os cálculos escalar-relativísticos levam a uma forte contração da camada externa (6s) e a uma redução no *gap* de energia 5d - 6s. Com isso, têm-se uma hibridização s-d significativa e efeitos de ligações diretas d-d. A consequência desses efeitos relativísticos é a diminuição dos comprimentos de ligação interatômicos e um grande aumento do *bulk modulus*. No caso das NPs de Au₅₅ e Pt₅₅ isso leva diretamente a preferência pelas estruturas de baixa simetria com tamanho de caroço reduzido.

No caso das nanoligas Pt_nTM_{55-n} deve-se levar em consideração também o fato de estarmos tratando da interação de dois TMs em cada configuração. Sendo assim, além de efeitos relativísticos, faz-se importante levar em conta os diferentes tamanhos atômicos dos elementos envolvidos em cada caso. Os efeitos relativísticos, de uma maneira geral, irão causar a diminuição dos comprimentos de ligação quando da presença dos elementos Au e Pt, causando uma maior tensão de compressão no sistema (a energia de deformação será aumentada). Entretanto, se a nanoliga envolver elementos de tamanhos atômicos menores que Au e Pt (nesse caso Co e Rh) teremos uma diminuição dessa compressão, e nesse caso, não necessariamente estruturas não-icosaédricas serão beneficiadas energeticamente.

6.4.3 Análises da densidade de estados

O entendimento da variação nas energias de adsorção e barreiras de ativação para uma dada reação é a base para se projetar bons catalisadores no campo de catálise heterogênea e eletroquímica. O modelo da banda d (Hammer & Norskov, 2000) pode relacionar estas variações dos níveis energéticos do adsorbato com a banda d dos TMs. Assim, a energia de interação da reação depende da forma e largura da densidade de estados projetada, e estes são freqüentemente acoplados ao centro da banda d. No caso das NPs de TMs, o centro da banda d será referido como centro de gravidade dos estados ocupados d, C_g^d . Vários estudos teóricos e experimentais têm mostrado que C_g^d é um bom descritor da reatividade, podendo ser usado para prever tendências em catálise (Froemming & Henkelman, 2009; Hammer *et al.*, 1997;

Greeley *et al.*, 2002; Norskov *et al.*, 2004; Bligaard & Norskov, 2007; Norskov *et al.*, 2009; Yuge *et al.*, 2010; Baraldi *et al.*, 2011).

É possível considerar que a reatividade das nanoligas de TMs é diretamente relacionada ao deslocamento do centro de gravidade dos estados d ocupados, C_g^d (Froemming & Henkelman, 2009; Yuge *et al.*, 2010). Por exemplo, quando C_g^d é deslocado em direção ao nível de Fermi o adsorbato liga mais fortemente, o que implica que a reatividade de uma dada NP de TM pode ser variada substancialmente através da mistura da mesma com outros TMs. Assim, mostraremos que a variação da composição em nanoligas é uma forma de controlar a reatividade de um dado sistema formado por TMs. O entendimento de como o C_g^d de uma dada NP muda quando a composição é alterada fornece um bom ponto de partida para a escolha de combinações adequadas para reações químicas específicas.

Os efeitos devido a mistura de diferentes TMs para formar nanoligas pode ser entendido em termos de deslocamentos do C_g^d . Na Figura 6.6 mostramos os C_g^d calculados para diferentes composições de Pt_nTM_{55-n} , onde consideramos as NPs de TM_{55} como referência. Os átomos de TM são substituídos gradualmente no sistema Pt_nTM_{55-n} até atingir a composição de Pt_{55} . Isto é feito para que se possa verificar os efeitos de um segundo elemento na reatividade. Para todas as configurações os átomos foram separados em dois grupos, átomos de superfície, que são diretamente expostos a região de vácuo, e região de caroço. Além disso, o C_g^d foi calculado para as componentes de spin *up* e spin *down*.

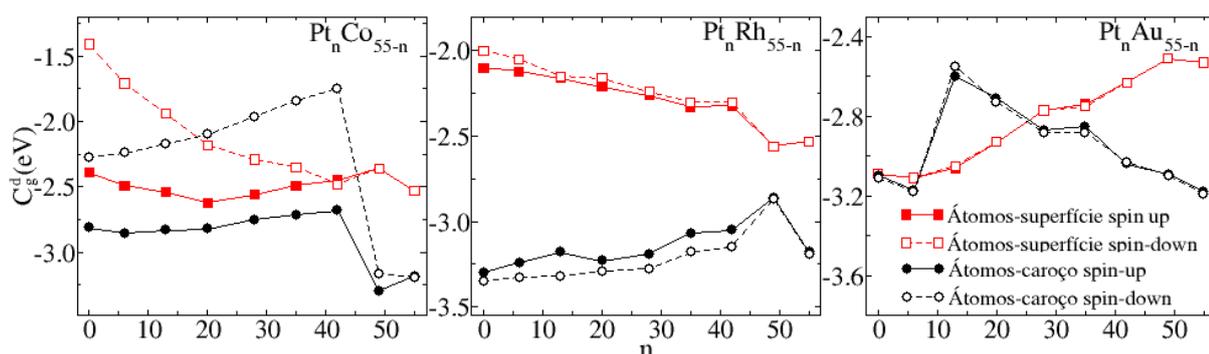


Figura 6.6 – Centro de gravidade com respeito ao nível de Fermi para os estados d ocupados, C_g^d , em eV, para as nanoligas de Pt_nTM_{55-n} (TM = Co, Rh e Au). Para cada configuração temos o C_g^d para spin *up* (*down*) para os átomos de TMs de superfície e para os de caroço. A energia de Fermi é referenciada no zero.

Em geral, obtemos resultados importantes que dão uma indicação sobre uma mistura promissora de TMs nas nanoligas. Por exemplo, podemos estar querendo uma NP que faça uma ligação mais fraca (mais forte) com uma determinada molécula do que a NP de Pt_{55} . Os

resultados na Figura 6.6 sugerem que misturar Pt com grandes porcentagens de Au ou Co (Rh) deveria levar ao resultado desejado devido ao C_g^d dos átomos de superfície se afastarem (aproximarem) relativamente ao C_g^d dos átomos de superfície de Pt₅₅. Este tipo de comportamento é crucial em casos onde o envenenamento por moléculas é um problema sério e uma NP que forma ligações mais fracas com moléculas é desejada.

Como esperado, devido as propriedades magnéticas de Co, Pt_nCo_{55-n} é o único sistema em que há diferenças substanciais nos resultados de C_g^d para as componentes de spin majoritárias (*up*) e minoritárias (*down*). O C_g^d que resulta da componente *down* mostra uma forte dependência com a composição de Pt, enquanto a componente de spin *up* somente muda levemente para uma ampla região de composições de Pt, que pode ser explicado como segue: para o *bulk* de Co, a DOS no nível de Fermi é dominada pela componente de spin *down*, e assim, ela é fortemente afetada por mudanças na DOS próxima ao nível de Fermi, que são induzidas pela adição de Pt na partícula de Co. Isto também explica porque C_g^d tem um valor menor para a componente de spin *down*. Para $n = 35$ (~ 64% de Pt) o C_g^d médio resultante para os átomos de superfície está próximo ao resultado para Pt₅₅, já que muitos átomos de Co estão localizados na região do caroço e somente 7 átomos de Co estão uniformemente distribuídos na superfície. Para o caso da *core-shell* Pt₄₂Co₁₃, os átomos de Co localizados na região do caroço não afetam os resultados de C_g^d médio para os átomos de Pt na superfície, e assim, temos uma boa indicação de que a região do caroço de NPs de Pt pode ser trocada por átomos de Co sem fortes mudanças na estrutura eletrônica da superfície de Pt.

Para as nanoligas de Pt_nRh_{55-n}, exceto por pequenos desvios para $n = 42$, encontramos que C_g^d varia quase linearmente em função da composição de Pt, porém, com diferente curvatura para os átomos de caroço e de superfície. Por exemplo, $C_g^d = -3,33$ eV para os átomos de caroço de Rh₅₅, enquanto ele é de -3,18 eV para os átomos de caroço de Pt₅₅. Desse modo, o centro de gravidade dos estados *d* se moverá para próximo do nível de Fermi devido ao aumento da composição de Pt. Por outro lado, um comportamento oposto é obtido para os átomos da superfície, ou seja, $C_g^d = -2,05$ eV para Rh₅₅ e -2,53 eV para Pt₅₅. Assim, aumentando a composição de Pt o centro de gravidade dos estados *d* se afastará da energia de Fermi de maneira quase linear em termos da composição. Portanto, esses resultados indicam que um composto intermediário com propriedades eletrônicas bem estabelecidas pode ser obtido pelo uso de composições de Rh e Pt bem definidas.

Observamos desvios destas tendências para $n = 49$ e 55 , mas isto pode ser explicado pelo fato que para estas composições existem alterações estruturais influenciando o sistema, ou seja, as estruturas são diferentes do modelo ICO, com a coordenação influenciando diretamente no deslocamento do C_g^d . Para PtRh temos a mesma tendência estrutural que para PtCo, ou seja, os átomos de Co e Rh preferem os sítios de caroço. Todavia, diferentemente de PtCo, quando temos um caroço misturado (formado por átomos de Pt e Rh), o C_g^d afasta-se (aproxima-se) da energia de Fermi para átomos de superfície (caroço). Assim, em suma, para $n = 49$ temos dois fatores influenciando o deslocamento nos valores de C_g^d , (i) a mistura dos átomos de Pt e Rh na região do caroço e (ii) as mudanças estruturais (valores de ECN diferentes).

Em contraste com Co_{55} , Rh_{55} e Pt_{55} , os átomos de caroço e superfície de Au_{55} na configuração LOW possuem aproximadamente os mesmos valores para C_g^d , o que é uma consequência do ambiente local desses átomos, Figura 6.5. Nas estruturas ICO (Co_{55} e Rh_{55}), Figura 6.5, há em torno de 7 átomos com coordenação entre 8 – 9, enquanto existem 13 átomos com ECN = 12. Assim, isso afeta as mudanças nos resultados de C_g^d em função da composição, por exemplo, somente para $n = 13$ (*core-shell* com átomos de Pt no caroço) o C_g^d é diferente para átomos do caroço e de superfície. Para os átomos de superfície, $C_g^d = -3,10$ eV para Au_{55} e $-2,53$ eV para Pt_{55} , e assim, o centro de gravidade move-se para próximo do nível de Fermi devido ao aumento da composição de Pt. Isso indica que a reatividade de NPs de Au_{55} pode ser aumentada pela adição de átomos de Pt, o que é intuitivamente esperado. Para os átomos de caroço, um comportamento linear é observado somente de $n = 13 - 55$ devido a uma região de caroço menor e com baixa-coordenação.

Os desvios desta tendência que ocorrem para $n = 0$ e 6 são devido as transições estruturais entre as estruturas não-icosaédricas e as icosaédricas. Entre $n = 28$ e 35 ocorre uma nova transição estrutural (ICO para não-ICO), mas o deslocamento do C_g^d é mais suave e segue a tendência geral. Para PtAu as mudanças estruturais são predominantes e opostas ao que ocorre com PtCo e PtRh, com Pt preferindo os sítios do caroço.

A configuração *core-shell* ideal ocorre de forma clara para os casos de $\text{Pt}_{42}\text{Co}_{13}$, $\text{Pt}_{42}\text{Rh}_{13}$ e $\text{Pt}_{13}\text{Au}_{42}$. Para podermos analisar de forma separada a influência do confinamento dos estados d sobre os átomos do caroço assim como os efeitos da superfície sobre os átomos da camada externa, comparamos o C_g^d para os sistemas individuais e misturados. Para o

cluster ICO formado por Co_{13} temos um C_g^d spin *up* (spin *down*) de -2,78 eV (-1,65 eV), enquanto que para a casca esférica isolada de Pt_{42} (*cage*) o C_g^d é de -2,47 eV (-2,44 eV). Na configuração *core-shell*, os valores para C_g^d são de -2,45 eV (-2,48 eV) para os átomos de Pt na superfície e -2,68 eV (-1,75 eV) para os átomos de Co no caroço. No caso de Rh_{13} ICO e Pt_{42} *cage* os valores de C_g^d são: -2,30 eV (-2,10 eV) e -2,47 eV (-2,44 eV), respectivamente, enquanto para a configuração *core-shell* temos -2,32 eV (-2,30 eV) para os átomos de Pt na superfície e -3,05 eV (-3,15 eV) para os átomos de Rh no caroço. Finalmente, para Pt_{13} ICO temos -2,14 eV (-2,13 eV) e para Au_{42} *cage* temos -2,79 eV (-2,79 eV), enquanto para o caso *core-shell* temos: -3,06 eV (-3,05 eV) para os átomos de superfície e -2,60 eV (-2,55 eV) para os átomos de Pt no caroço. Destes dados podemos inferir que provavelmente a formação da configuração *core-shell* para PtRh levará a melhores propriedades catalíticas quando comparada as configurações isoladas. Por outro lado, as *core-shells* para PtCo e PtAu possuem um deslocamento do C_g^d que se afasta do nível de Fermi quando comparada com as configurações individuais. Essas mudanças estão diretamente relacionadas com a maior ou menor influência dos átomos de superfície e da coordenação reduzida do caroço com 13 átomos e da superfície com 42 átomos.

6.4.4 Propriedades magnéticas

Para verificarmos a variação nas propriedades magnéticas com a composição de Pt, realizamos a obtenção dos valores de momentos magnéticos total e locais para os sistemas $\text{Pt}_n\text{TM}_{55-n}$ (TM = Co, Rh e Au), nas configurações de mais baixa energia. Para os casos dos extremos Rh_{55} e Co_{55} , obtivemos valores de momento magnético total de 1,91 e 0,09 $\mu_B/\text{átomo}$, que estão em boa concordância com resultados teóricos 1,91 (Singh & Kroll, 2008) e 0,13 $\mu_B/\text{átomo}$ (Bae *et al.*, 2005), assim como com medidas experimentais, para Co_{55} (Bucher *et al.*, 1991) e Rh_{55} (Cox *et al.*, 1994). A Figura 6.7 mostra os valores de momento magnético total, bem como as médias para os momentos magnéticos locais dos átomos de caroço e dos átomos de superfície para Pt e TM (Co, Rh e Au).

No caso do sistema de PtCo observamos um decréscimo nos valores de momento magnético total quase linear em relação à composição de Pt. Para valores de n entre 0 e 28 observamos que as maiores contribuições para o momento magnético total provém dos átomos de Co da superfície nas nanoligas. A contribuição dos átomos de Pt é pequena e

praticamente não varia com o aumento da composição. Logo, os valores do momento magnético decrescem devido a diminuição no número de átomos de Co nos sistemas. A partir de $n = 35$ os átomos de Co da região de caroço passam a dar as maiores contribuições, o que deveria ser esperado, já que poucos (ou nenhum) átomos de Co estão na superfície.

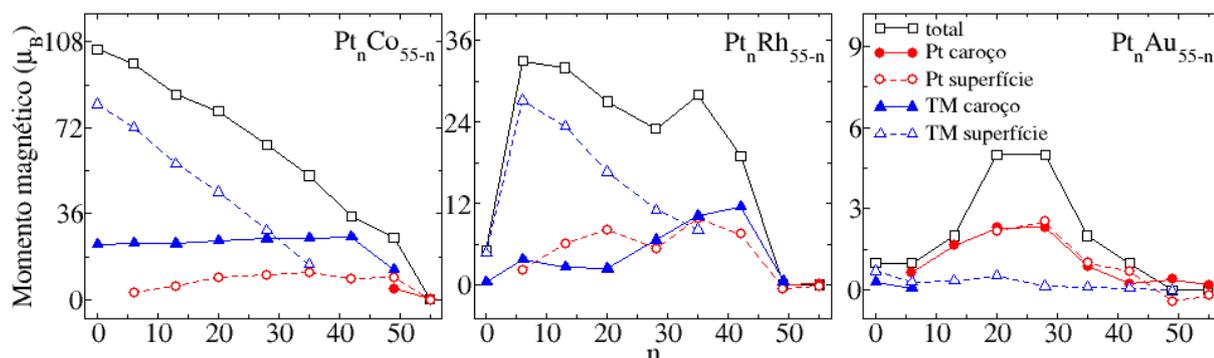


Figura 6.7 – Momentos magnéticos, em μ_B , para as nanoligas de Pt_nTM_{55-n} (TM = Co, Rh e Au). Para cada configuração temos o momento magnético total e as médias dos momentos magnéticos locais para átomos de caroço e superfície de Pt e TM (Co, Rh e Au).

Para Pt_{55} o momento magnético é zero e para Rh_{55} esse valor é pequeno ($5,00 \mu_B$), no entanto, para Pt_nRh_{55-n} obtivemos resultados inesperados, como pode ser verificado na Figura 6.7. De $n = 6 - 42$, temos valores de momento magnético total que variam de $19,00 - 33,00 \mu_B$. Observamos que assim como para Rh_{55} , as contribuições para o momento magnético provêm dos átomos de Rh da superfície para n de 6 a 28. A partir de $n = 35$ as contribuições passam a vir dos átomos de Rh do caroço. A presença de átomos de Pt na NP de Rh leva a um efeito importante nas propriedades magnéticas, isto é, os átomos de Pt levam a uma diminuição do *strain* na NP icosaédrica, fato que influencia diretamente o comportamento eletrônico, acarretando na intensificação das propriedades magnéticas das nanoligas de PtRh. Por exemplo, a substituição de átomos de Rh da superfície por átomos de Pt cria uma compressão nos comprimentos de ligação Rh-Rh, que afeta diretamente a hibridização dos estados d. Cabe destacar, que estruturas degeneradas em energia foram encontradas para configurações de PtRh com valores de momento magnético menores, próximos aos valores de momento magnético encontrados para Rh_{55} .

No caso das nanoligas de PtAu verificamos um comportamento similar a PtRh, porém, em menor intensidade devido a similaridade de tamanhos entre os átomos de Pt e Au. Enquanto os extremos ($n = 0$ e 55) possuem momento magnético pequeno (Au_{55}) ou não possuem momento magnético (Pt_{55}), a mistura de Pt e Au nas nanoligas leva a um aumento do momento magnético. Os átomos de Au levam a alterações estruturais nas NPs que induzem

aumentos nos valores de momento magnético no sistema, levando os átomos de Pt a serem os responsáveis (de forma exclusiva) pelas contribuições para o momento magnético total.

6.5 Discussão

Do estudo de Pt_nTM_{55-n} , observamos que para as nanoligas Pt_nCo_{55-n} e Pt_nRh_{55-n} a *excess energy*, E_{exc} , tem os valores mais baixos para $n = 20 - 42$ e $n = 28 - 42$, respectivamente. Todavia, as configurações *core-shell* icosaédricas ($Pt_{42}Co_{13}$, $Pt_{42}Rh_{13}$) são levemente mais estáveis para ambos os sistemas. Temos alguns casos interessantes, por exemplo, para $Pt_{28}Rh_{27}$, 13 átomos de Rh estão localizados na região de caroço, enquanto o restante dos 14 átomos de Rh são uniformemente distribuídos na superfície. Assim, para essa composição tanto átomos de Rh como de Pt são expostos diretamente à região de vácuo, fato que pode auxiliar na quebra da ligação C-C, em dispositivos catalíticos.

Nas estruturas do tipo *core-shell*, os átomos de Pt estão localizados na superfície, enquanto os átomos de Co e Rh localizam-se na região de caroço devido aos seus menores tamanhos atômicos quando comparados com os átomos de Pt. Assim como para as ligas cristalinas de PtAu, encontramos valores de E_{exc} para a nanoliga Pt_nAu_{55-n} que são pequenos mas positivos para quase todas as composições, exceto para $Pt_{13}Au_{42}$, a qual é energeticamente favorável devido a formação da configuração *core-shell* icosaédrica, com átomos de Pt na região do caroço, enquanto átomos de Au localizam-se na superfície devido ao seu maior tamanho atômico. Assim, para $TM = Co, Rh$ e Au , a formação das estruturas *core-shell* icosaédricas possuem um papel importante e decisivo na estabilidade das nanoligas com 55 átomos devido a diminuição da energia de deformação (*strain energy*), que favorece a formação de nanoligas com somente uma espécie na superfície.

Nossas análises de densidade de estados indicam que o centro de gravidade dos estados d ocupados muda em função da composição de Pt, e assim, baseado em modelos de reatividade anteriores, temos que para nanoligas a reatividade pode ser alterada pela variação da composição. Encontramos que os momentos magnéticos dos sistemas Pt_nCo_{55-n} seguem a tendência esperada em função da composição de Pt, porém, o mesmo não é o caso para Pt_nRh_{55-n} e Pt_nAu_{55-n} . Para PtRh observamos um claro aumento do momento magnético das nanoligas, algumas vezes maior que as fases de Pt_{55} e Rh_{55} separadas. Efeito similar é observado para Pt_nAu_{55-n} , porém, com menor magnitude.

7 O efeito de ligantes em nanopartículas de metais de transição com 55 átomos

7.1 Introdução

Os ligantes consistem em íons ou moléculas que rodeiam um metal na formação de um complexo metálico, ou seja, são espécies químicas que se comportam como uma base de Lewis na formação de compostos de coordenação. Eles são muito importantes para a estabilização e funcionalização de clusters e NPs. Durante o processo de síntese das partículas, busca-se obter o controle da faixa de tamanhos bem como a habilidade de manter as partículas isoladas fisicamente, evitando agregação. A maneira usual de manter NPs metálicas isoladas é pelo uso de ligantes, tais como fosfinas, aminas, tióis, etc., que se ligam à superfície das partículas, evitando a agregação e tornando as NPs solúveis em vários solventes. Além disso, ligantes também podem atuar na funcionalização de NPs, tornando as mesmas agentes de contraste para a obtenção de imagens em áreas de pouco acesso, NPs imunocoloradoras, transportadoras de fármacos, sensores, dentre outras funcionalizações (Sperling *et al.*, 2008).

Além da utilização de substâncias surfactantes (substância de atividade superficial, *surface active agent*) para a estabilização, evitando a aglomeração das partículas, também pode-se obter o controle de tamanho e da forma das NPs. Assim, a introdução de ligantes em NPs com a função de estabilizantes é de especial interesse, pois também pode influenciar de forma direta na estruturação de materiais catalíticos.

Alguns trabalhos na literatura têm reportado que os ligantes adsorvem na superfície das NPs através de interações fracas (Sen *et al.*, 2007; Dablemont *et al.*, 2008), fato que tem levado a idéia de que ligantes não possuem um efeito significativo sobre a estrutura geométrica e eletrônica das NPs. Porém, outros estudos (Yang *et al.*, 2006; Jadzinsky *et al.*, 2007; Jiang *et al.*, 2008) têm mostrado o contrário, ou seja, que os ligantes podem afetar as estruturas eletrônicas e geométricas de NPs metálicas, bem como suas propriedades

catalíticas. Em particular, muitos desses estudos reportam que a estabilidade das NPs metálicas pode ser alterada pela adsorção de ligantes.

No Capítulo 6 obtivemos que as NPs de Pt₅₅ e Au₅₅ possuem estruturas mais estáveis com caroço reduzido (7 – 9 átomos), que são estruturas inesperadas em relação aos modelos ICO e CUB que possuem 13 átomos no caroço e seguem o modelo de formação de estruturas em camada. Nesse sentido, investigaremos a estabilidade dessas estruturas, fazendo uso de ligantes, buscando entender as alterações energéticas e estruturais, bem como verificar se tais estruturas de caroço reduzido mantêm sua estabilidade. Assim, para o estudo do efeito de ligantes em NPs de TMs, empregaremos as NPs de TM₅₅, (TM = Pt, Au) e, como em geral as propriedades de adsorção dos ligantes dependem da natureza eletrônica das moléculas bem como da quantidade de espécies de ligantes envolvidas, empregaremos os ligantes (Lig.) PH₃, SH₂ e PH₂, onde estudaremos os sistemas nas configurações TM₅₅(Lig.), TM₅₅(Lig.)₆, TM₅₅(Lig.)₁₂ e TM₅₅(Lig.)₁₈.

Na literatura é possível encontrar vários estudos relacionados com o uso de ligantes em NPs de TMs, ligantes tais como: fosfinas (Rodriguez *et al.*, 1996; Amiens *et al.*, 1993; Duteil *et al.*, 1995; Schmid, 2008), tiolatos (Dassenoy *et al.*, 1998; Wilson & Johnston, 2002; Jin, 2010), monóxido de carbono (Amiens *et al.*, 1993; Rodriguez *et al.*, 1996), além de compostos maiores e mais complexos (Schmid, 2008; Xiang *et al.*, 2009; Ma & Chechik, 2011). Dentre esses estudos, existem vários trabalhos empregando o composto PPh₃ (trifenilfosfina) como ligante (Schmid, 2008; Periyasamy & Remacle, 2009). PPh₃ é um composto organofosfórico com fórmula química P(C₆H₅)₃, onde é o átomo de fósforo que realiza a ligação com o(s) átomo(s) da NP de TM. Nesse sentido, um dos ligantes que escolhemos para estudo nesse trabalho consiste no átomo de fósforo ligado a três hidrogênios, formando PH₃, também conhecido como fosfina. A modelagem do grupo de ligantes PPh₃ pelo grupo PH₃ reduz o custo computacional e, como demonstrado por Periyasamy & Remacle (2009) é adequado para o emprego em clusters isolados, assim como para complexos (Qiu *et al.*, 2005). A fosfina é um composto estável, que liga fracamente, sendo assim, escolhemos também como ligante o composto PH₂, que é obtido a partir da remoção de um átomo de hidrogênio da fosfina. Esperamos com isso a obtenção de um ligante mais forte, já que o mesmo terá a falta de uma ligação com hidrogênio. Além de um representante para os compostos organofosforados, escolhemos também um representante para os organosulfurados, o composto de sulfeto de hidrogênio (SH₂), já que trabalhos recentes da literatura abordam a utilização de sulfetos (ou di-sulfetos) como ligantes menos reativos para NPs de TMs (Ma & Chechik, 2011). Além disso, no caso dos ligantes compostos por tióis,

temos que o átomo de enxofre é o que faz a ligação com a NP. Justificando assim a escolha pelo átomo de enxofre ligado a dois hidrogênios, sulfeto de hidrogênio, como ligante representante dessa classe. A Figura 7.1 mostra os ligantes que empregamos em nossos cálculos.

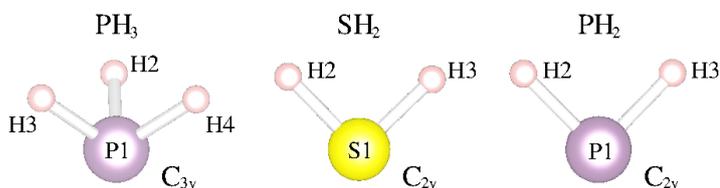


Figura 7.1 – Moléculas PH_3 (C_{3v}), SH_2 (C_{2v}) e PH_2 (C_{2v}), utilizadas em nossos cálculos como ligantes, os átomos são indicados e numerados para melhor descrição das propriedades estruturais.

Assim, temos PH_3 como o representante para simular os efeitos dos compostos organofosforados e SH_2 como o representante para simular os efeitos dos compostos organosulfurados, representando assim duas das principais classes de ligantes utilizados em NPs metálicas. De maneira a entender os efeitos de um ligante mais forte em NPs metálicas, também empregamos o composto PH_2 . Do ponto de vista eletrônico, tanto PH_3 quanto SH_2 realizarão a ligação com as NPs de acordo com a quantidade de *lone pair electrons* (pares de elétrons de valência sem ligação ou compartilhamento com outros átomos) em cada molécula, onde temos 1 *lone pair electron* no caso de PH_3 e 2 para o caso de SH_2 . Para PH_2 temos 1 *lone pair electron* além de uma ligação faltante.

7.2 Interação de Au_{55} e Pt_{55} com PH_3 , SH_2 e PH_2

Empregamos em nossos cálculos as configurações de NPs de TMs que são mostradas na Figura 7.2 para Pt_{55} e Au_{55} . É possível verificar a estabilidade das NPs pelos valores de energia relativa, sendo as NPs sem simetria com caroço reduzido, LOW, mais estáveis em comparação com as NPs de alta-simetria ICO e CUB. Tanto Pt como Au possuem a estrutura fcc como sendo a fase cristalina mais estável, todavia, a NP CUB, que é derivada da estrutura fcc, é a NP menos estável entre as configurações estudadas, sendo a diferença energética em relação as estruturas mais estáveis, LOW, de 6,74 eV (Pt) e 3,11 eV (Au). Ao contrário das estruturas ICO e CUB que possuem 13 átomos na região do caroço, as configurações LOW possuem uma quantidade reduzida de átomos de caroço, 9 (Pt_{55}) e 7 (Au_{55}), além de um menor comprimento médio de ligação. Nesse sentido, usaremos as configurações CUB, ICO e LOW a fim de entendermos as principais alterações proporcionadas pelo uso de ligantes.

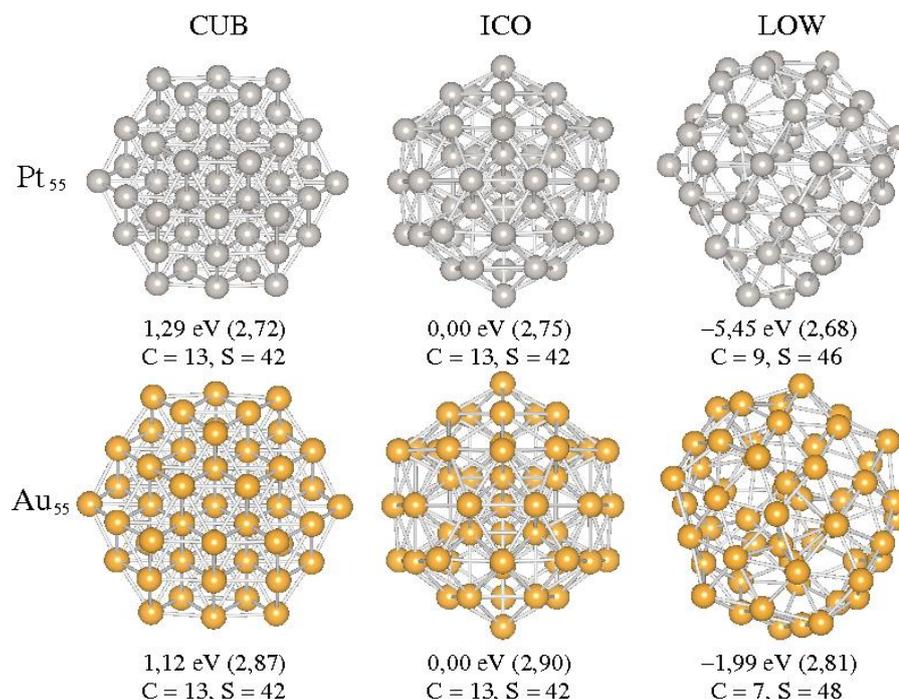


Figura 7.2 – Configurações de Pt₅₅ e Au₅₅ em fase gasosa. Abaixo de cada NP temos a energia relativa em relação a NP icosaédrica, entre parênteses temos o valor do comprimento médio de ligação, C indica o número de átomos de caroço e S o número de átomos de superfície para cada NP.

Em relação aos ligantes PH₃, SH₂ e PH₂ realizamos cálculos para esses sistemas em fase gasosa e obtivemos boa concordância com resultados teóricos existentes na literatura, assim como pode ser verificado na Tabela 7.1. Os comprimentos de ligação de P-H e S-H, por exemplo, possuem boa concordância com resultados anteriores, com diferenças de 0,70, 1,50 e 0,70% para PH₃, SH₂ e PH₂ (Herzberg, 1966), respectivamente. No caso dos ângulos formados pelos átomos, assim como mostrado na Figura 7.1, temos diferenças de -0,96% para PH₃, -0,54% para SH₂ e -0,44% para PH₂ quando comparados com os resultados reportados na literatura. Em relação as frequências vibracionais dessas moléculas obtivemos diferenças de 6,07, 1,22 e 1,52% para PH₃ (Shimanouchi, 1968), SH₂ (Shimanouchi, 1968) e PH₂ (NIST *Chemistry Webbook*), respectivamente.

Tabela 7.1 – Comprimentos de ligação, d_{P-H} e d_{S-H} , em Å, ângulos, a , em graus e frequências vibracionais, ν_{freq} , em cm⁻¹, para as moléculas PH₃, SH₂ e PH₂. Comparação entre valores calculados (Calc.) e valores obtidos da literatura (Ref.) (cccbdb). Ver Figura 7.1.

	PH ₃		SH ₂		PH ₂			
	Calc.	Ref.	Calc.	Ref.	Calc.	Ref.		
d_{P-H}	1,43	1,42	d_{S-H}	1,35	1,33	d_{P-H}	1,44	1,43
a_{H2P1H3}			a_{H2S1H3}			a_{H2P1H3}		
a_{H2P1H4}	92,4°	93,3°	a_{H2S1H3}	91,7°	92,2°	a_{H2P1H3}	91,1°	91,5°
a_{H3P1H4}								
ν_{freq}	2464	2323	ν_{freq}	2647	2615	ν_{freq}	2345	2310

Abaixo, concentraremos nossa atenção nas alterações energéticas, estruturais e eletrônicas dos sistemas $\text{TM}_{55}(\text{Lig.})$, $\text{TM}_{55}(\text{Lig.})_6$, $\text{TM}_{55}(\text{Lig.})_{12}$ e $\text{TM}_{55}(\text{Lig.})_{18}$.

7.2.1 Estabilidade energética

Realizamos cálculos para a energia de ligação de um único composto ligante sobre as NPs de Au_{55} e Pt_{55} . Com isso, verificamos as tendências da energia de ligação para os diferentes ligantes e, também, quais sítios de adsorção são preferidos. Para as NPs de Au_{55} e Pt_{55} com os ligantes PH_3 , SH_2 e PH_2 realizamos cálculos para sítios *top* (*onefold*), *bridge* (*twofold*) e *hollow* (*threefold*) para as estruturas CUB, ICO e LOW, explorando todas as possibilidades de ambientes de coordenação. A Figura 7.3 nos mostra as configurações $\text{TM}_{55}(\text{Lig.})$ mais estáveis.

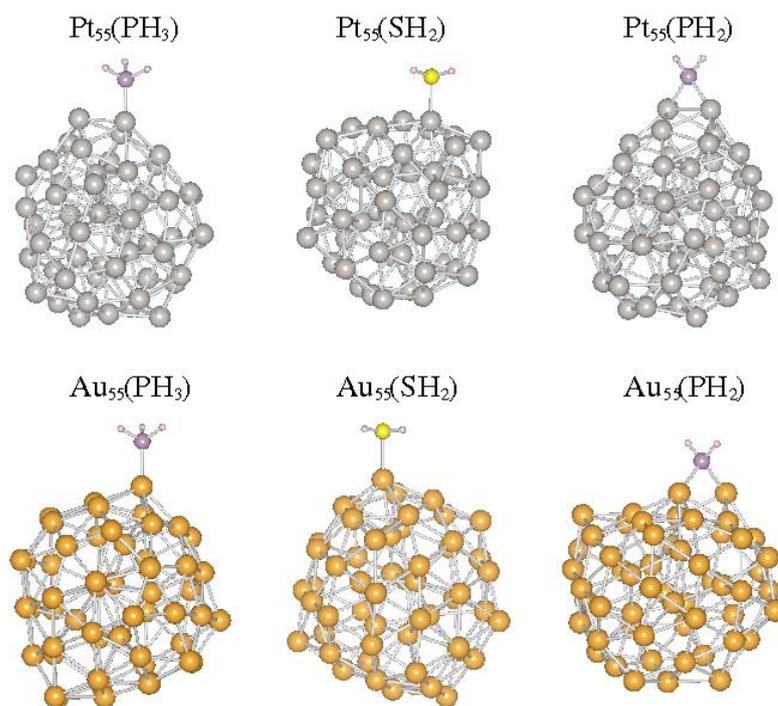


Figura 7.3 – Configurações de mais baixa energia para $\text{TM}_{55}(\text{Lig.})$, onde $\text{TM} = \text{Pt}$ e Au e $\text{Lig.} = \text{PH}_3$, SH_2 e PH_2 .

Primeiramente, investigamos a natureza da ligação de PH_3 , SH_2 e PH_2 sobre as NPs de TMs. Para o caso das NPs de Au_{55} e Pt_{55} com os ligantes PH_3 e SH_2 verificamos que ao longo da simulação os sítios *bridge* e *hollow* possuem uma estabilidade menor e os ligantes têm preferência pelo sítio *top*. Esse fato ocorre para as três configurações estudadas (CUB, ICO e LOW), porém, de forma mais efetiva para as NPs LOW de Au_{55} , e está diretamente

relacionada à estabilidade e menor interação das moléculas PH₃ e SH₂ usadas como ligantes, assim como, ao caráter mais acentuado de metal nobre do Au.

Observamos claramente que entre os sítios *top* possíveis nas NPs, a preferência dos ligantes ocorre sempre para os sítios com baixa coordenação, por exemplo, no caso da NP CUB a ligação ocorre com a seguinte preferência para o sítio *top*: no vértice (ECN ~ 5), nas bordas (ECN ~ 7) e, por último, nas faces (ECN ~ 8). Tanto PH₃ quanto SH₂ realizam a ligação com as NPs de acordo com suas quantidades de *lone pair electrons*, ou seja, 1 e 2 *lone pair electrons* para PH₃ e SH₂, respectivamente. Encontramos alguns valores de energia de ligação negativos para os sistemas com as moléculas de PH₃ e SH₂ estabilizadas em sítios *top* e alguns sítios *bridge* para o caso de SH₂. Em contraste a PH₃, o ligante SH₂ tende a formar duas ligações com dois átomos de TM na superfície da NP devido a possuir 2 *lone pair electrons*. No entanto, dependendo de como ficam distribuídas as ligações na molécula e de como ocorre a adsorção sobre a NP, apenas um *lone pair electron* interage com um átomo da NP, deixando o outro *lone pair electron* livre, disponível para reagir no sistema. Esse fato leva à preferência por sítios *top* na maioria das vezes, já que dessa forma ocorre minimização da repulsão Coulombiana no sistema. Outro fato importante que influencia diretamente a quantidade de ligações da molécula de SH₂ (*top* ou *bridge*) é a coordenação dos átomos de TMs nas NPs, sendo os átomos menos coordenados, os mais reativos. Além disso, com um e seis ligantes na superfície, as configurações LOW continuam sendo as mais estáveis para os sistemas formados por Pt₅₅(PH₃), Au₅₅(PH₃), Pt₅₅(SH₂), Au₅₅(SH₂), Pt₅₅(PH₃)₆, Au₅₅(PH₃)₆, Pt₅₅(SH₂)₆ e Au₅₅(SH₂)₆.

Verificando a valência do P observamos que para o ligante PH₂ existe a falta de uma ligação além das duas ligações com os átomos de hidrogênio. Observamos esse fato para os sistemas Pt₅₅(PH₂), Au₅₅(PH₂), Pt₅₅(PH₂)₆ e Au₅₅(PH₂)₆ já que as estruturas mais estáveis ocorrem para sítios *bridge*, sendo a diferença de energia em relação ao *top* de 0,76 e 0,55 eV para sistemas com Pt₅₅ e Au₅₅, respectivamente. Além da ligação devido ao *lone pair electron*, ocorre também a ligação faltante, que passa a ser realizada com um átomo de TM no lugar do hidrogênio. Além disso, novamente as configurações LOW são as mais estáveis com a presença dos ligantes.

Para o cálculo da energia de ligação dos sistemas TM₅₅(Lig.)_N, utilizamos a seguinte expressão:

$$E_b = \frac{1}{N} \left[E_{tot}^{TM_{55}(Lig.)_N} - \left(E_{tot}^{TM_{55}} + NE_{tot}^{Lig.} \right) \right], \quad (7.1)$$

onde N é o número de ligantes presentes na NP, $E_{tot}^{TM_{55}(Lig.)_N}$ é a energia total do sistema $TM_{55}(Lig.)_N$, enquanto $E_{tot}^{TM_{55}}$ e $E_{tot}^{Lig.}$ são as energias totais das NPs e das moléculas ligantes, respectivamente. As energias de ligação para os sistemas $TM_{55}(Lig.)_N$ são mostradas na Tabela 7.2 para $N = 1$ e 6 .

Tabela 7.2 – Energias relativas totais entre as estruturas LOW e ICO, $\Delta E_{tot}^{LOW-ICO}$, em eV. Energias de ligação, E_b , em eV, momentos magnéticos totais, m_T , em μ_B e comprimento médio de ligação das NPs, d_{av}^{TM} , em Å, para os sistemas $TM_{55}(Lig.)$ e $TM_{55}(Lig.)_6$ de mais baixa energia.

	PH ₃		SH ₂		PH ₂		(PH ₃) ₆		(SH ₂) ₆		(PH ₂) ₆	
	Pt ₅₅	Au ₅₅	Pt ₅₅	Au ₅₅	Pt ₅₅	Au ₅₅	Pt ₅₅	Au ₅₅	Pt ₅₅	Au ₅₅	Pt ₅₅	Au ₅₅
$\Delta E_{tot}^{LOW-ICO}$	-4,27	-1,32	-4,85	-1,18	-4,75	-0,59	-3,09	-1,76	-3,90	-1,67	-9,58	0,89
E_b	-1,66	-0,92	-1,02	-0,54	-3,05	-2,12	-1,59	-0,85	-1,00	-0,42	-3,06	-1,95
m_T	2,00	1,00	2,00	1,00	1,00	0,00	0,00	1,00	2,00	1,00	2,00	1,00
d_{av}^{TM}	2,68	2,81	2,68	2,81	2,68	2,82	2,69	2,82	2,69	2,82	2,70	2,87

Calculamos as diferenças de energia relativas entre as configurações LOW e ICO, para os sistemas $TM_{55}(Lig.)_N$, de acordo com a seguinte expressão:

$$\Delta E_{tot}^{LOW-ICO} = E_{tot}^{LOW} - E_{tot}^{ICO} . \quad (7.2)$$

Os valores calculados são apresentados na Tabela 7.2, observamos que $\Delta E_{tot}^{LOW-ICO}$ para os sistemas com ligantes diminui em relação a diferença de energia para os sistemas sem ligantes, como visto na Figura 7.2. As diferenças de energia relativa para somente 1 ligante interagindo com as NPs diminuem de 11 a 22% para Pt e de 33 a 70% para Au, em relação aos sistemas sem ligantes. Para o caso de 6 ligantes nas NPs observamos que para $Pt_{55}(PH_3)_6$ e $Pt_{55}(SH_2)_6$ o maior número de ligantes diminui ainda mais a diferença de energia entre ICO e LOW, aumentando a estabilidade relativa das estruturas icosaédricas. Para as estruturas mais estáveis de $Au_{55}(PH_3)_6$ e $Au_{55}(SH_2)_6$ as diferenças de energia entre as estruturas LOW e ICO são menores em relação aos sistemas puros. Todavia, em relação aos sistemas com apenas um ligante, o comportamento oposto é observado, ou seja, seis ligantes na superfície dessas NPs não aumenta a estabilidade das estruturas ICO de forma tão significativa em relação a estrutura ICO, como ocorre para o caso com apenas um ligante. Da mesma forma que para as NPs ligadas com 1 molécula de PH_2 , as ligadas com 6 moléculas de PH_2 também distorceram as estruturas completamente. Observamos a adsorção das moléculas em sítios *bridge*, *hollow* e somente uma molécula adsorvida em sítio *top* para cada caso.

Como discutido no Capítulo 6, existem 12 pontos de pressão na superfície das estruturas de alta-simetria ICO e CUB, que são os vértices dessas estruturas. Além disso, vários estudos comprovam a adsorção de moléculas ligantes nesses 12 sítios (Schmid, 2008;

Periyasamy & Remacle, 2009; Ryu *et al.*, 2011). Realizamos um procedimento similar, ou seja, dentre os sítios disponíveis na superfície das NPs ICO e CUB, realizamos o estudo das NPs de Au_{55} e Pt_{55} com 12 ligantes distribuídos nos 12 sítios de menor coordenação das NPs (ICO, CUB e LOW). A Figura 7.4 mostra as estruturas de mais baixa energia obtidas para os sistemas $TM_{55}(Lig.)_{12}$.

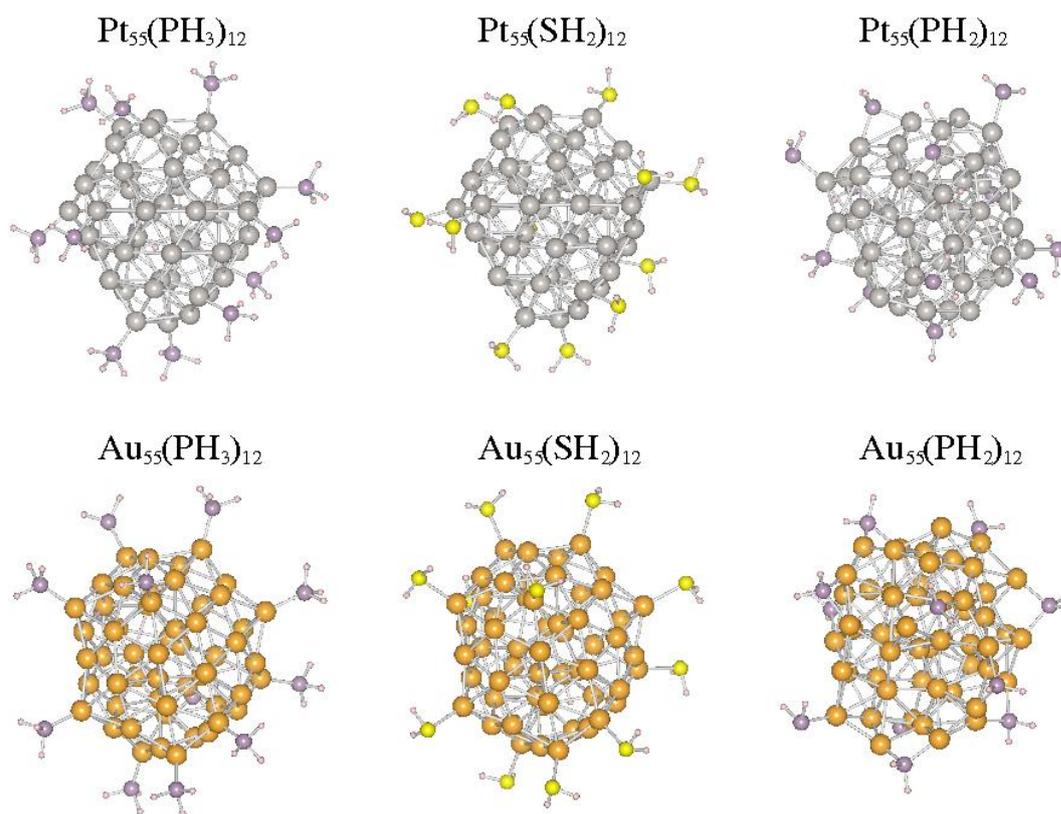


Figura 7.4 – Configurações de mais baixa energia para $TM_{55}(Lig.)_{12}$, onde $TM = Pt$ e Au e $Lig. = PH_3, SH_2$ e PH_2 .

As estruturas LOW continuam sendo as mais estáveis para Pt_{55} e Au_{55} , mesmo para o caso $TM_{55}(Lig.)_{12}$. Em termos das energias relativas, constatamos que a presença de 12 ligantes nas NPs, diminui ainda mais a diferença de energia entre os sistemas com estruturas LOW e ICO ligadas com PH_3 e SH_2 , assim como podemos ver na Tabela 7.3. Para $Au_{55}(PH_3)_{12}$ e $Au_{55}(SH_2)_{12}$ as diferenças de energia entre LOW e ICO diminuem por aproximadamente 0,20 eV quando comparadas ao sistema com apenas um ligante. No entanto, para $Pt_{55}(PH_3)_{12}$ e $Pt_{55}(SH_2)_{12}$ as diferenças de energia entre as estruturas LOW e ICO se alteram de forma substancial, diminuindo 3,60 e 2,95 eV, respectivamente. O fato da estrutura ICO se aproximar energeticamente da estrutura LOW devido aos ligantes está relacionada diretamente a expansão do caroço da estrutura ICO, ou seja, ocorre uma diminuição da tensão compressiva no caroço, que conseqüentemente diminui a *strain energy*,

levando ao aumento da estabilidade das estruturas ICO em relação a estrutura LOW. Já para o caso de $\text{TM}_{55}(\text{PH}_2)_{12}$ temos um comportamento diferente, pois as fortes interações entre as NPs e os ligantes PH_2 , distorcem completamente a estrutura e passamos a ter uma nova estrutura.

Para o caso das NPs ICO e CUB, observamos que essas estruturas podem passar a ser mais estáveis que a estrutura LOW, caso o número de ligantes seja aumentado. Por exemplo, existe a possibilidade de ocorrer uma transição entre LOW e ICO para uma quantidade de ligantes superior a 12. Na literatura, alguns trabalhos reportam transições de estabilidade em função do número de ligantes, por exemplo, Ryu *et al.*, (2011) estudou NPs de Pt_{55} ligadas com 6, 12, 18 e 24 metilaminas e obteve a transição de estabilidade de ICO para CUB com a quantidade de 18 e 24 metilaminas.

Nesse sentido, visando verificar uma possível mudança de estabilidade entre as estruturas LOW, ICO e CUB, estudamos também NPs de Au e Pt com 55 átomos com 18 ligantes de PH_3 e SH_2 em sua superfície. Em relação à distribuição das moléculas de ligantes na superfície das NPs, testamos várias configurações e, como esperado, as configurações mais estáveis são aquelas em que a repulsão Coulombiana entre as moléculas é minimizada, ou seja, configurações em que as moléculas possuem as maiores distâncias possíveis entre si.

Tabela 7.3 – Energias relativas totais entre as estruturas LOW e ICO, $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{LOW-ICO}}$, em eV. Energias de ligação, E_b , em eV, momentos magnéticos totais, m_T , em μ_B e comprimento médio de ligação das NPs, $d_{\text{av}}^{\text{TM}}$, em Å, para os sistemas $\text{TM}_{55}(\text{Lig.})_{12}$ e $\text{TM}_{55}(\text{Lig.})_{18}$ de mais baixa energia.

	$(\text{PH}_3)_{12}$		$(\text{SH}_2)_{12}$		$(\text{PH}_2)_{12}$		$(\text{PH}_3)_{18}$		$(\text{SH}_2)_{18}$	
	Pt ₅₅	Au ₅₅								
$\Delta E_{\text{tot}}^{\text{LOW-ICO}}$	-0,67	-1,06	-1,90	-0,95	-12,06	-8,18	-0,26	0,07	-0,10	0,17
E_b	-1,53	-0,74	-0,94	-0,36	-2,93	-2,06	-1,48	-0,63	-0,81	-0,32
m_T	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00	0,00	1,00
$d_{\text{av}}^{\text{TM}}$	2,70	2,83	2,70	2,83	2,72	2,88	2,72	2,85	2,71	2,84

A comparação entre as energias de ligação para as NPs com 1 – 18 ligantes (Tabelas 7.2 e 7.3) mostra dois efeitos diferentes. Para os ligantes PH_3 e SH_2 observamos que E_b diminui (em módulo) com o aumento do número de ligantes nas NPs, fato relacionado a repulsão devido a proximidade das moléculas ao longo da superfície das NPs. Para os ligantes PH_2 as interações ocorrem de forma mais intensa, sendo que os ligantes acabam distorcendo completamente a estrutura das NPs, não existindo assim uma tendência bem definida para a energia de ligação. Cabe destacar que não realizamos cálculos para as configurações $\text{Pt}_{55}(\text{PH}_2)_{18}$ e $\text{Au}_{55}(\text{PH}_2)_{18}$.

7.2.2 Alterações estruturais

Do ponto de vista de análises estruturais utilizamos o conceito de ECN, discutido no Capítulo 3, para entendermos as principais alterações que ocorrem nas NPs devido aos ligantes. Primeiramente, cabe destacar das Tabelas 7.2, 7.3 e da Figura 7.2 que os comprimentos de ligação médios das estruturas de mais baixa energia sofrem pequenas alterações com a adsorção dos ligantes PH_3 e SH_2 . Fato que não é completamente verdadeiro para o caso das estruturas ICO e CUB, já que obtivemos algumas configurações ICO e CUB com grandes distorções estruturais devido as moléculas ligantes. Esse fato está diretamente relacionado à estabilidade das partículas, ou seja, ICO e CUB possuem uma menor estabilidade quando comparada com a configuração LOW, fato que leva a uma maior reatividade do sistema.

Em relação aos comprimentos médios de ligação para P-H e S-H, constatamos que para as configurações mais estáveis de Pt_{55} e Au_{55} com apenas um ligante, temos uma contração no comprimento P-H de -0,70 e -1,39% para PH_3 e PH_2 , respectivamente, em relação ao comprimento P-H da molécula em fase gasosa. Enquanto que para o comprimento S-H temos uma expansão de 0,74% em relação ao comprimento da molécula em fase gasosa. Esses resultados podem ser explicados pelas trocas de carga que ocorrem entre as NPs e os ligantes, ou seja, no caso P-H observamos uma leve transferência de carga da molécula para a NP, assim como para S-H, com a ressalva de que nesse último caso o *lone pair electron* que não é compartilhado provoca uma leve repulsão que tende a expandir a ligação S-H. Essa transferência de carga pode ser explicada pela ligação covalente coordenada entre PH_3 (SH_2) e as NPs, que são ligações formadas pelos *lone pair electrons* das moléculas ligantes.

Para os sistemas $\text{TM}_{55}(\text{Lig.})_{12}$ e $\text{TM}_{55}(\text{Lig.})_{18}$ observamos o aumento dos d_{av} das NPs LOW, Tabela 7.3. Para os sistemas com PH_3 e SH_2 as NPs sofrem pequenas alterações estruturais, com um pequeno aumento no d_{av} de 0,74 e 0,71% para Pt_{55} e Au_{55} , respectivamente. Todavia, no caso dos sistemas com PH_2 as NPs sofrem grandes distorções devido às fortes ligações químicas que os ligantes fazem com os TMs, com o d_{av} aumentando 1,49 e 2,13% no caso de Pt_{55} e Au_{55} .

De forma geral para todas as configurações com PH_2 e algumas estruturas ICO e CUB com PH_3 e SH_2 , observamos distorções estruturais que ocorrem devido a efeitos eletrônicos e estéricos proporcionados pelos ligantes. Para os casos de maior distorção, com os ligantes PH_2 , observamos a formação de algumas regiões de interface TM-P (ligas).

Cabe ressaltar ainda o fator estrutural proporcionado pelas interações com ligantes que leva ao aumento da estabilidade da estrutura ICO. Para isso, observamos na Tabela 7.4 os comprimentos médios de ligação para os átomos da região do caroço (átomo central + 12 átomos do caroço) e da região de superfície (12 átomos dos pontos de pressão + 30 átomos da superfície) das NPs ICO para Pt₅₅ e Au₅₅ com e sem ligantes.

Os 12 ligantes (PH₃ ou SH₂) são dispostos nos pontos de pressão da estrutura icosaédrica e literalmente “puxam” esses átomos de TMs, ou seja, os comprimentos de ligação desses átomos são aumentados quando comparados com os respectivos átomos das NPs sem ligantes. A consequência direta é a expansão do caroço como um todo, isto é, o comprimento médio das ligações nos 13 átomos do caroço aumenta. Os 30 átomos de TMs restantes na superfície da NP não alteram seus comprimentos médios de ligação.

Tabela 7.4 – Comprimentos médios de ligação das NPs, em Å, para os átomos do caroço (central + 12 átomos) e de superfície (12 pontos de pressão + 30 átomos da superfície) das NPs ICO sem ligantes e com 12 ligantes (PH₃ e SH₂).

ICO		Pt ₅₅	Pt ₅₅ (PH ₃) ₁₂	Pt ₅₅ (SH ₂) ₁₂	Au ₅₅	Au ₅₅ (PH ₃) ₁₂	Au ₅₅ (SH ₂) ₁₂
Região de caroço	Átomo central	2,62	2,66	2,66	2,78	2,82	2,80
	12 átomos do caroço	2,72	2,73	2,73	2,87	2,88	2,88
Região de superfície	12 átomos pressão	2,68	2,74	2,73	2,85	2,91	2,88
	30 átomos superfície	2,79	2,79	2,79	2,94	2,94	2,94

No caso das NPs icosaédricas de Au₅₅ e Pt₅₅ com 18 ligantes de PH₃ ou SH₂ a expansão do caroço é maior do que no caso de 12 ligantes. Além dos 12 átomos de pressão mais 6 átomos dos 30 restantes da superfície ligam-se as moléculas de ligantes, tendo seus comprimentos de ligação aumentados também. Dessa forma, a expansão adicional do caroço ajuda na estabilização das estruturas icosaédricas.

7.2.3 Propriedades eletrônicas

Para o estudo das alterações nas propriedades eletrônicas devido a presença de ligantes, realizamos o cálculo da densidade de estados (DOS) para as configurações mais estáveis (LOW) de Pt₅₅ e Au₅₅, bem como, para as configurações de mais baixa energia para TM₅₅(Lig.)₁₂. A Figura 7.5 mostra a DOS local para os átomos de caroço, para os átomos de superfície não ligados e para os átomos de superfície que possuem ligação com as moléculas ligantes.

A comparação da DOS para as NPs com e sem ligantes, mostra claramente os efeitos eletrônicos nos átomos de superfície que fazem a ligação com as moléculas. Exceto para as NPs ligadas com PH_2 (que sofrem grandes distorções estruturais), podemos verificar os deslocamentos que ocorrem nos estados eletrônicos dos átomos de TMs ligados nas moléculas (em azul na Figura 7.5) em relação aos estados eletrônicos dos átomos de superfície não ligados (em vermelho na Figura 7.5). As interações e trocas de carga que ocorrem entre as NPs e os ligantes levam a um afastamento da DOS dos átomos ligados em relação ao nível de Fermi.

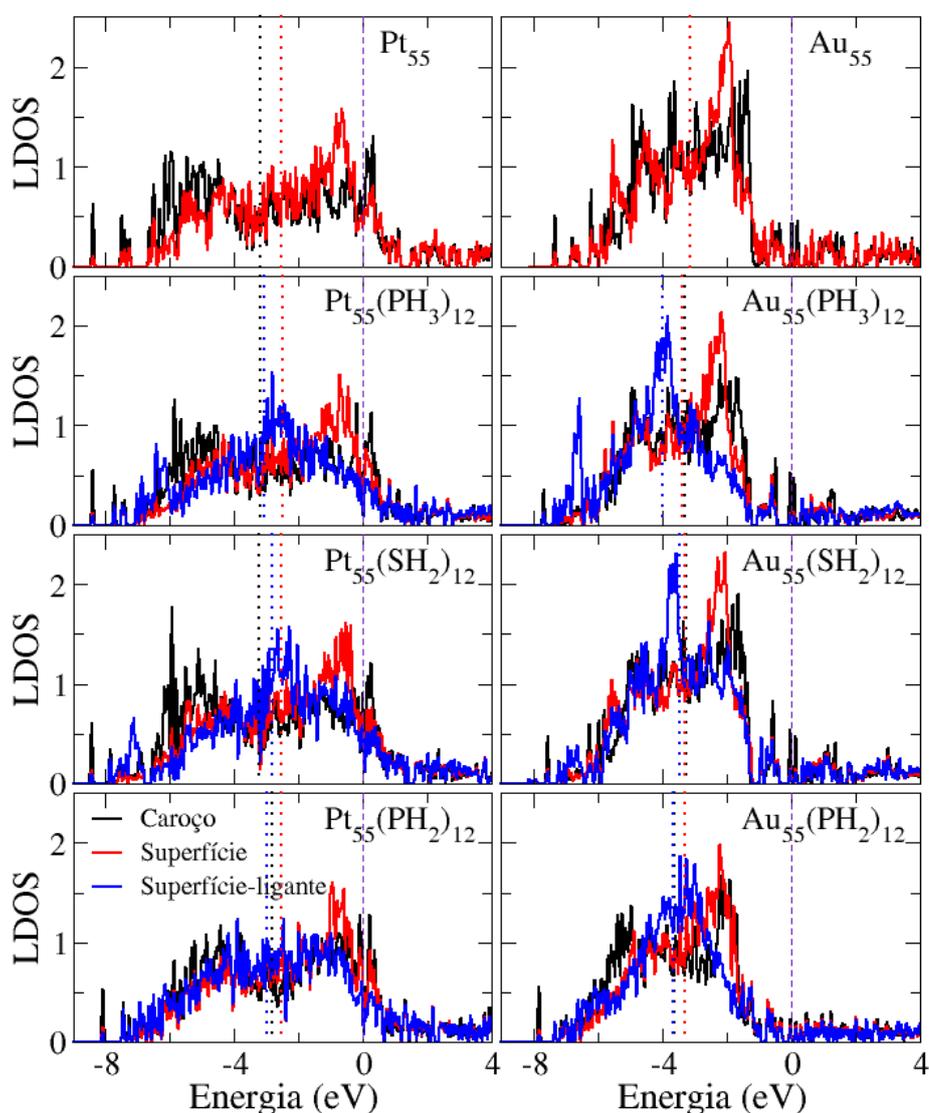


Figura 7.5 – Densidades de estados locais para as configurações de mais baixa energia para TM_{55} e $\text{TM}_{55}(\text{Lig.})_{12}$, onde $\text{TM} = \text{Pt}$ e Au e $\text{Lig.} = \text{PH}_3$, SH_2 e PH_2 . A energia de Fermi está representada pela linha vertical tracejada localizada no zero. As demais linhas verticais (pontilhadas) indicam o centro de gravidade para cada conjunto de átomos das NPs.

De modo a entendermos melhor as alterações da DOS, calculamos o centro de gravidade dos estados ocupados d , C_g^d , para os três tipos de átomos do sistema: (i) átomos de caroço, (ii) de superfície ligados as moléculas e (iii) de superfície não ligados a moléculas. Os valores de C_g^d são representados na Figura 7.5 por linhas verticais pontilhadas.

As diferenças de C_g^d entre átomos de caroço e superfície são de -0,65 e -0,01 eV para os sistemas de Pt₅₅ e Au₅₅ sem ligantes, respectivamente. Para o caso dos sistemas TM₅₅(PH₃)₁₂, observamos diferenças de -0,67 (Pt) e 0,07 eV (Au) entre o C_g^d de átomos de caroço e átomos de superfície que não fazem ligação com as moléculas ligantes, todavia, a diferença muda para -0,10 (Pt) e 0,71 eV (Au) quando consideramos átomos de caroço e os átomos de superfície que fazem ligação. Para TM₅₅(SH₂)₁₂ as diferenças no C_g^d são de -0,68 (Pt) e 0,03 eV (Au) para átomos de caroço e átomos de superfície que não realizam ligação com as moléculas ligantes, porém, essas diferenças mudam para -0,39 (Pt) e 0,22 eV (Au), entre átomos de caroço e átomos de superfície ligados as moléculas.

Para os ligantes PH₂ as distorções estruturais levam a mudanças no C_g^d , que seguem a mesma tendência dos demais ligantes, porém de forma menos significativa, já que efeitos estruturais passam a dominar as alterações nos estados eletrônicos e, conseqüentemente, no deslocamento do C_g^d em relação ao nível de Fermi. As diferenças de C_g^d entre átomos de caroço e átomos de superfície não ligados é de -0,29 (Pt) e -0,32 eV (Au), já para o caso de átomos de caroço e átomos de superfície ligados nas moléculas, temos -0,16 (Pt) e 0,07 eV (Au).

Nesse sentido, de uma forma geral o C_g^d se afasta do nível de Fermi devido à interação dos ligantes, tornando as NPs menos reativas. Esse fato influi diretamente no que diz respeito ao aumento da estabilidade das NPs, mas é um aspecto negativo no caso de aplicações das NPs em reações catalíticas.

7.3 Discussão

As estruturas mais estáveis para Pt₅₅ e Au₅₅ existentes na literatura e apresentadas nesse trabalho (LOW), consistem em estruturas de baixa simetria que possuem o tamanho do caroço reduzido (7 – 9 átomos) quando comparadas as NPs tradicionalmente empregadas, tais como ICO e CUB, que possuem o caroço com 13 átomos. O emprego de diferentes ligantes

(PH_3 , SH_2 , PH_2) nas quantidades de 1, 6, 12 e 18 ligantes sobre as NPs, levou a uma redução significativa das diferenças de estabilidade entre as estruturas LOW e ICO. A estrutura LOW deixa de ser a estrutura mais estável (Au) ou permanece degenerada energeticamente (Pt) para a quantidade de 18 ligantes adicionados ao sistema, ou seja, o aumento da estabilidade das NPs ICO ocorre pelo aumento nos comprimentos médios de ligação dos pontos de pressão e de alguns átomos da superfície, seguidos pela expansão do caroço.

A utilização dos ligantes PH_3 e SH_2 como modelos simplificados para representar duas das principais classes de ligantes não ocasionou perdas de generalidade e permitiu um bom entendimento das interações que ocorrem nos sistemas. Além disso, o uso do ligante PH_2 permitiu a verificação do efeito de ligantes fortes nas NPs. Efeitos esses que levam a uma completa distorção das estruturas geométricas das NPs.

As propriedades magnéticas sofrem poucas alterações com a presença dos ligantes, fato já esperado devido às NPs de Pt_{55} e Au_{55} possuírem pequenos valores de momento magnético total nas configurações sem ligantes. Já a interação dos ligantes com os átomos da superfície das NPs leva a um afastamento do centro de gravidade dos estados ocupados d, em relação ao nível de Fermi. Assim, o estudo do efeito de ligantes em NPs de TMs tornou possível o entendimento das principais alterações energéticas, estruturais e eletrônicas que ocorrem nas NPs em contrapartida as NPs em fase gasosa.

8 Conclusões

Clusters e NPs de TMs têm grande relevância em possíveis aplicações tecnológicas, principalmente na área de catálise. Todavia, a compreensão de suas propriedades físicas e químicas, bem como dos mecanismos envolvidos nas reações desses sistemas com os diferentes agentes químicos e nos ambientes mais diversos, apresenta uma série de dificuldades. O ponto de partida para o entendimento de tais sistemas consiste no conhecimento de sua estrutura geométrica, que é requisito básico para a compreensão de propriedades e verificação das tendências que as partículas seguem. Uma vez obtida a estrutura atômica e o entendimento das propriedades básicas das partículas em fase gasosa, cabe agora, investigar a interação desses sistemas com espécies moleculares. Essa questão mostra-se de grande importância, já que as partículas poderão ser empregadas como catalisadores. Entendido os mecanismos de adsorção em clusters e NPs, surge de imediato a possibilidade de combinar diferentes TMs para verificação das melhorias e alterações nas propriedades de interesse para esses sistemas. Por fim, a estabilização de NPs por ligantes, também faz-se importante, para que se estabeleçam as alterações em comparação aos sistemas em fase gasosa.

Dessa forma, ao longo da presente tese estudamos clusters e NPs de TMs, objetivando com o mesmo um maior entendimento e aprendizagem sobre esses sistemas. Assim, utilizamos para este estudo dois modelos de tamanho de partículas: 13 e 55 átomos; realizamos o estudo para obtenção e compreensão das propriedades e mecanismos que dirigem a Física por detrás desses sistemas. Para tanto, utilizamos simulação computacional, fazendo uso de cálculos de primeiros princípios, além da aplicação de diferentes metodologias. Empregamos o estado da arte em simulação computacional, fazendo uso da Teoria do Funcional da Densidade e, resolvendo as equações de Kohn e Sham com o método PAW.

Na busca pelo conhecimento da estrutura atômica de partículas de TMs, realizamos o estudo teórico de cluster metálicos com 13 átomos para as séries 3d, 4d e 5d, efetuando dessa maneira, um estudo sistemático, sem igual na literatura. Utilizamos uma estratégia para obtenção das estruturas de mais baixa energia, que combina simulações de MD (com

simulated annealing), *crossover* estrutural e um conjunto de estruturas já amplamente conhecidas da literatura. Obtivemos assim, as estruturas de mais baixa energia para os 30 TMs, sendo que para alguns sistemas em particular, tais como Ni₁₃, Pd₁₃, W₁₃, Pt₁₃, etc., identificamos novas configurações de estado fundamental e, para os demais elementos confirmamos resultados anteriores.

O estabelecimento das estruturas de mais baixa energia permitiu realizarmos a obtenção das propriedades e tendências para clusters de TMs. Sistematizamos abaixo algumas das principais contribuições que a obtenção de tais propriedades traz para a literatura da área.

A aplicação de cálculos com SOC para os clusters TM₁₃ proporcionou interessantes resultados para Au₁₃, pois obtivemos a mudança de configurações 2D para 3D. Tal resultado ajuda no entendimento das discrepâncias existentes entre trabalhos teóricos e experimentais. Outro aspecto a ser considerado, está relacionado ao emprego do conceito de ECN no estudo das partículas de TMs, que permitiu considerar alterações e distorções que modificam as características estruturais de clusters e NPs, e que até então, não eram levadas em consideração pelo conceito de número de coordenação usual.

O estudo sistemático dos 30 TMs permitiu traçarmos tendências ao longo das séries 3d, 4d e 5d, levando assim a caracterização completa dos clusters TM₁₃. Verificamos a formação de estruturas compactas do tipo ICO no início de cada série; estruturas mais abertas, tais como a HBL e a DSC, no meio de cada série e para grandes ocupações dos estados d, observamos a formação de estruturas com um grande número de coordenação efetiva. Em termos de propriedades magnéticas, obtivemos boa concordância com os dados experimentais existentes para alguns sistemas e, verificamos que as interações de troca magnéticas possuem um papel importante para alguns sistemas em particular, tais como Fe, Cr e Mn.

No que diz respeito às propriedades energéticas e estruturais, verificamos que as análises de energia de ligação e comprimento médio de ligação mostraram um comportamento parabólico em função da ocupação dos estados d. Além disso, tanto a energia de ligação como os comprimentos de ligação dos clusters de TMs ao longo das séries 3d, 4d e 5d seguem uma tendência muito similar ao que é obtido para os respectivos cristais de TMs. Para os sistemas 3d verificamos a ocorrência de um maior número de estruturas compactas do que as séries 4d e 5d, o que ocorre devido a maior localização dos estados 3d; além disso, assim como para os cristais 3d, também verificamos a formação de uma curva tipo Pauling-Slater no que diz respeito aos momentos magnéticos dos clusters 3d. Em suma, chegamos à importante conclusão de que muitas das propriedades dos clusters de TMs podem ser

explicadas através do conceito baseado na ocupação dos estados ligantes e antiligantes, que é também empregado para os cristais de TMs.

Após realização do estudo sistemático de clusters com 13 átomos (para os 30 TMs da tabela periódica), algumas questões ficaram em aberto, tais como: o fato inesperado da obtenção de estruturas abertas (baixa coordenação) para os clusters de Ru_{13} , Rh_{13} , Os_{13} e Ir_{13} . Realizamos, então, cálculos utilizando funcionais *xc* locais (LDA) e semilocais (PBE, PBEsol e AM05) para tais clusters, assim como para os respectivos cristais, visando entender as conseqüências do emprego de diferentes funcionais de troca e correlação. De nosso conhecimento, até o momento não existem estudos da performance dos funcionais PBEsol e AM05 para clusters de TMs.

Todos os funcionais *xc* estudados confirmam as configurações abertas tipo DSC como sendo as estruturas de mais baixa energia para Ru_{13} , Rh_{13} , Os_{13} e Ir_{13} , fato esse que confirma nossos resultados anteriores, obtidos com PBE. Nossos resultados mostraram também, que as diferenças nas formulações dos funcionais *xc*, locais (LDA) e semilocais (PBE, PBEsol e AM05), não são significantes para levar a predições estruturais contrastantes para os sistemas de Ru_{13} , Rh_{13} , Os_{13} e Ir_{13} .

Além disso, obtivemos os mesmos valores de ECN para cada uma das estruturas estudadas utilizando os diferentes funcionais *xc*, ou seja, um funcional em particular não distorce ou muda completamente uma estrutura produzida por outro funcional. Encontramos que todos os funcionais *xc* estudados produzem os mesmos momentos magnéticos totais para uma dada estrutura, isto é, não há diferença devido a pequenas mudanças nos comprimentos de ligação. E também, em cálculos para momentos magnéticos fixos, estruturas com diferentes momentos magnéticos podem possuir energias totais bem similares.

Ainda na busca pela compreensão da ocorrência das estruturas abertas, empregamos a metodologia DFT+U (PBE+U) e o funcional híbrido HSE. No entanto, devido ao ineditismo destes cálculos para clusters, usamos um representante de cada série dos TMs, para assim obtermos um entendimento das alterações nas propriedades estudadas. O Rh é o escolhido como representante da série 4d e também o representante de estruturas abertas que procuramos averiguar. Para tanto, empregamos cálculos PBE+U e HSE para clusters de Co_{13} , Rh_{13} e Hf_{13} , bem como, para os respectivos cristais. Primeiramente, encontramos que PBE+U e HSE produzem resultados similares, o que fornece um suporte para o estudo de clusters usando somente PBE+U, que tem um custo computacional menor do que HSE. Além disso, foi possível verificarmos o papel da localização nos clusters de TMs por meio da adição do termo U de Hubbard e do parâmetro de troca não-local de Fock.

Nossos resultados mostram que a correção parcial do erro de cancelamento da auto-interação altera a estabilidade relativa das estruturas de clusters pequenos, favorecendo a formação de estruturas compactas. As análises de hibridização confirmam que a mudança ocorrida na estabilidade da configuração DSC para Rh_{13} está relacionada a um decréscimo (aumento) na hibridização s-d das estruturas DSC (ICO).

Uma vez verificada a grande variabilidade das propriedades dos clusters de TMs, realizamos o estudo da adsorção da molécula de NO sobre alguns dos TM_{13} de maior interesse na literatura: Rh_{13} , Pd_{13} , Ir_{13} e Pt_{13} . Comparamos os resultados obtidos com as respectivas superfícies de TM(111) e encontramos que a adsorção sobre os clusters TM_{13} varia significativamente, com forte dependência do ambiente químico próximo aos sítios de adsorção; enquanto que as tendências obtidas para os parâmetros geométricos característicos são similares aos observados para NO/TM(111). A energia de adsorção de NO sobre TM_{13} possui uma forte dependência com a coordenação dos sítios de adsorção, que está em contraste com a adsorção sobre superfícies.

Aprendemos que as ligações N-TM possuem grande dependência em relação à coordenação do sítio de adsorção, sendo maiores para sítios mais coordenados. Já a ligação N-O passa a ser mais alongada para todos os sítios, fato este relacionado ao enfraquecimento da ligação e suportado pelas frequências vibracionais de NO. No caso dos parâmetros estruturais dos clusters TM_{13} verificamos que o ambiente próximo ao sítio de adsorção exerce papel fundamental na adsorção de NO. As diferenças na hibridização são dependentes do sítio e da configuração considerada. Verificamos que o modelo de centro da banda d usado para superfícies de TMs não se aplica no caso dos clusters. Assim, os resultados para NO/ TM_{13} mostram diferentes propriedades energéticas e eletrônicas em comparação com as superfícies NO/TM(hkl), devido a maior flexibilidade dos clusters, os quais rearranjam suas estruturas geométricas e eletrônicas a fim de proporcionar uma ligação mais forte com NO. Isso nos dá uma indicação significativa de que clusters podem ser responsáveis por processos de envenenamento, conhecimento esse que se faz relevante no futuro desenvolvimento e aplicações em catálise.

Para melhor compreendermos o efeito que a mistura de dois TMs pode ocasionar, estudamos o modelo de NPs com 55 átomos, já que tal quantidade de átomos possibilita um intervalo maior de variação na composição das NPs; além disso, este modelo encontra-se mais próximo ao tamanho de NPs estudadas experimentalmente. Para as NPs Co_{55} , Rh_{55} , Pt_{55} e Au_{55} obtivemos que Co e Rh possuem a estrutura ICO como sendo a mais estável, enquanto Pt e Au preferem uma estrutura não-icosaédrica, com baixa simetria e com o tamanho de

caroço reduzido, 7 – 9 átomos. Esse resultado é inédito e, acreditamos ser importante para a literatura da área, pois vem de encontro aos trabalhos anteriores, que reportam estruturas de alta simetria com caroço de 13 átomos, para NPs Pt₅₅ e Au₅₅.

No estudo das nanoligas de Pt_nTM_{55-n} (TM = Co, Rh, Au) em função da composição (n), verificamos as tendências estruturais, estabilidade relativa, densidade de estados e propriedades magnéticas. Os resultados confirmam que as NPs de PtTM preferem um padrão de composição do tipo *core-shell*, isto é, com os átomos de Co ou Rh (Pt) na região do caroço e os átomos de Pt (Au) na região de superfície. Além disso, observamos a ocorrência de dois padrões estruturais: ICO e não-ICO. Para a maioria das composições o padrão ICO é o mais estável, enquanto que para as composições Au₅₅, Pt₄₉Rh₆, Pt₃₅Au₂₀, Pt₄₂Au₁₃, Pt₄₉Au₆ e Pt₅₅ o padrão não-ICO é energeticamente preferido, com um menor número de átomos na região do caroço quando comparados com a estrutura ICO.

As análises de *excess energy*, E_{exc} , indicaram que a nanoliga de Pt_nRh_{55-n} e, especialmente, de Pt_nCo_{55-n} possuem valores negativos de E_{exc} , com os menores valores para $n = 28 - 42$ e $n = 20 - 42$. As configurações *core-shell* ICO (Pt₄₂Co₁₃ e Pt₄₂Rh₁₃) são as configurações mais estáveis para ambos os sistemas. Estes resultados são uma clara evidência da estabilidade energética das nanoligas de PtCo e PtRh, em contrapartida a segregação desses TMs. Já a nanoliga Pt_nAu_{55-n} possui valores positivos para E_{exc} , exceto para o caso de Pt₁₃Au₄₂, ou seja, exceto para $n = 13$ onde ocorre a formação da estrutura *core-shell*, temos a mesma tendência reportada experimentalmente para as ligas cristalinas de PtAu, a não formação de ligas.

Aprendemos também, que os efeitos da mistura de dois TMs nas propriedades catalíticas das nanoligas podem ser entendidos por meio do deslocamento do centro de gravidade dos estados d ocupados, C_g^d . Desta análise, observamos que é possível obter nanoligas de PtTM que podem ser mais acessíveis economicamente e ainda apresentar melhores propriedades catalíticas que NPs puras de Pt. Com o estudo do C_g^d mostramos que a variação da composição pode ser usada de maneira a se obter o controle das propriedades catalíticas das nanoligas, aumentando a possibilidade de aplicações de NPs de TMs no campo de catálise. Em termos de propriedades magnéticas, obtivemos que Pt_nCo_{55-n} seguem a tendência esperada, já que a NP de Co apresenta um alto valor de momento magnético. Para PtRh observamos valores de momento magnético algumas vezes maiores que para as NPs puras e finalmente para o caso de PtAu temos a mesma tendência, porém com menor magnitude.

Uma vez obtidas estruturas inesperadas para Pt_{55} e Au_{55} (não-icosaédricas e com número de átomos de caroço reduzido) procuramos estudar esses sistemas passivados com ligantes, verificando assim as possíveis alterações de estabilidade energética. Estudamos a interação de NPs de TMs com ligantes como: PH_3 , SH_2 e PH_2 .

Obtivemos que a estabilidade relativa entre as estruturas ICO e LOW diminui com o aumento do número de ligantes e, com 18 ligantes (PH_3 ou SH_2), a estrutura ICO passa a ser a mais estável (Au) ou permanece muito próxima em energia da estrutura LOW (Pt). Para o caso da adsorção de 12 moléculas de ligantes nas NPs, as diferenças na estabilidade se reduzem a: 0,67 eV para $Pt_{55}(PH_3)_{12}$; 1,90 eV para $Pt_{55}(SH_2)_{12}$; 1,06 eV para $Au_{55}(PH_3)_{12}$ e 0,95 eV para $Au_{55}(SH_2)_{12}$, quando comparadas aos valores de 5,45 (Pt) e 1,99 eV (Au) sem ligantes. Já para o caso da adsorção de 18 moléculas de ligantes nas NPs, as diferenças energéticas entre as estruturas LOW e ICO passam a ser: 0,26 eV para $Pt_{55}(PH_3)_{18}$; 0,10 eV para $Pt_{55}(SH_2)_{18}$; 0,07 eV para $Au_{55}(PH_3)_{18}$ e 0,17 eV para $Au_{55}(SH_2)_{18}$. Para o caso do ligante PH_2 , observamos a total alteração estrutural das NPs, dada a forte interação entre os ligantes e os TMs.

Nesse sentido, com o intuito de concluir nossas análises, podemos afirmar que os objetivos traçados inicialmente foram atingidos. O estudo realizado, para compreensão e aprendizagem com as questões propostas, possibilitou a publicação (e futuras publicações) dos resultados mais significativos dentro dos tópicos abordados. No que diz respeito à estrutura atômica de clusters, as conclusões obtidas possibilitaram a seguinte publicação: (1) *Density functional theory investigation of 3d, 4d, and 5d 13-atom metal clusters*, Physical Review B 81, 155446 (2010). Para as questões envolvendo as metodologias empregadas nos cálculos de simulação computacional, com o uso de diferentes aproximações locais, semilocais e não-locais para o termo de troca e correlação, tivemos como resultado as seguintes publicações: (2) *Transition-metal 13-atom clusters assessed with solid and surface-biased functionals*, The Journal of Chemical Physics 134, 134105 (2011) e (3) *The role of electron localization in the atomic structure of transition-metal 13-atom clusters: the example of Co_{13} , Rh_{13} , and Hf_{13}* , Physical Chemistry Chemical Physics 13, 17242 (2011). No caso da interação de clusters com moléculas, buscamos entender as principais diferenças nas propriedades, quando comparados com o conhecimento já bem fundamentado de superfícies, resultando na seguinte publicação: (4) *Adsorption of NO on the Rh_{13} , Pd_{13} , Ir_{13} , and Pt_{13} clusters: A Density Functional Theory Investigation*, Submetido. Para os cálculos das NPs com 55 átomos, tivemos como resultado a publicação: (5) *Reconstruction of core and surface nanoparticles: The example of Pt_{55} and Au_{55}* , Physical Review B 82, 205424 (2010). No caso

da combinação de dois TMs, formando as nanoligas, visando o entendimento de propriedades energéticas, eletrônicas e catalíticas, alcançamos a seguinte publicação: (6) *Platinum-based Nanoalloys Pt_nTM_{55-n} ($TM = Co, Rh, Au$): A Density Functional Theory Investigation*, Submetido. E, por fim, NPs com ligantes, procuramos verificar os efeitos de ligantes na estabilização e demais propriedades de NPs de TMs, fazendo uso de estruturas de alta e baixa simetria que deve resultar na publicação: (7) *The stabilization by ligands: The case of Au_{55} and Pt_{55}* , Em preparação. Sendo assim, ao término desse trabalho, acreditamos ter efetivamente contribuído de forma significativa para cada uma das áreas nas quais nos propusemos estudar. Possibilitando aprofundar o conhecimento e compreensão da Física por detrás de clusters e NPs de TMs, acreditamos ser uma sólida referência teórica para futuros trabalhos a serem desenvolvidos nessa área.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMO, C.; BARONE, V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. **J. Chem. Phys.**, v. 110, p. 6158, 1999.

AGUILERA-GRANJA, F. et al. Magnetic moments of Ni clusters. **Phys. Rev. B**, v. 57, p. 12469, 1998.

AGUILERA-GRANJA, F.; GARCÍA-FUENTE, A.; VEGA, A. Comparative *ab initio* study of the structural, electronic, and magnetic trends of isoelectronic late 3*d* and 4*d* transition metal clusters. **Phys. Rev. B**, v. 78, p. 134425, 2008.

AGUILERA-GRANJA, F.; MONTEJANO-CARRIZALEZ, J.M.; GUIRADO-LÓPEZ, R.A. Magnetic properties of small 3*d* and 4*d* transition metal clusters: the role of a noncompact growth. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 115422, 2006.

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

AGUILERA-GRANJA, F., et al. Magnetic properties of Pd atomic clusters from different theoretical approaches. **Eur. Phys. J. D.**, v. 44, p. 125, 2007.

AIZAWA, H., et al. A density-functional study of the atomic structures and vibrational spectra of NO/Pt(111). **Surf. Sci.**, v. 514, p. 394, 2002.

ALAEI, M., et al. CO/Pt(111): GGA density functional study of site preference for adsorption. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 085414, 2008.

ALAYOGLU, S. et al. Ru-Pt core-shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen. **Nature Mater.**, v. 7, p. 333, 2008.

ALONSO, J.A. Electronic and atomic structure, and magnetismo of transition-metal clusters. **Chem. Rev.**, v. 100, p. 637, 2000.

ALVARADO, P.; DORANTES-DÁVILA, J.; DREYSSÉ, H. Structural effects on the magnetism of small vanadium clusters. **Phys. Rev. B**, v. 50, p. 1039, 1994.

AMFT, M. et al. Influence of the cluster dimensionality on the binding behavior of CO and O₂ on Au₁₃. **J. Chem. Phys.**, v. 136, p. 024312, 2012.

AMIENS, C. et al. Selective Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Studies on a Novel Class of Reduced Platinum and Palladium Particles Stabilized by Carbonyl and Phosphine Ligands. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 115, p. 11638, 1993.

ANISIMOV V.I.; ARYASETIAWAN F.; LIECHTENSTEIN, A.I. First-principle calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method. **J. Phys.: Cond. Matter**, v. 9, p. 767, 1997.

ANISIMOV, V.I. et al. Density-functional theory and NiO photoemission spectra. **Phys. Rev. B**, v. 48, p. 16929, 1993.

ANISIMOV, V.I.; ZAAANEN, J.; ANDERSEN, O.K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I. **Phys. Rev. B**, v. 44, p. 943, 1991.

ANTON, J.; FRICKE, B.; ENGEL, E. Noncollinear and collinear relativistic density-functional program for electric and magnetic properties of molecules. **Phys. Rev. A**, v. 69, p. 012505, 2004.

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

APRÀ, E.; FORTUNELLI, A. Density-functional calculations on Platinum nanoclusters: Pt₁₃, Pt₃₈, and Pt₅₅. **J. Phys. Chem. A**, v. 107, p. 2934, 2003.

APSEL, S.E., et al. Surface-enhanced magnetism in nickel clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 76, p. 1441, 1996.

ARMIENTO, R.; MATTSSON, A.E. Functional designed to include surface effects in self-consistent density functional theory. **Phys. Rev. B**, v. 72, p. 085108, 2005.

ARRATIA-PEREZ, R.; RAMOS, A.F.; MALLI, G.L. Calculated electronic structure of Au₁₃ clusters. **Phys. Rev. B**, v. 39, p. 3005, 1989.

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.

BALETTI, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Rev. Mod. Phys.**, v. 77, p. 371, 2005.

BALETTI, F.; MOTTET, C.; FERRANDO, R. Growth simulations of silver shells on copper and palladium nanoclusters. **Phys. Rev. B**, v. 66, p. 155420, 2002.

BARALDI, A. et al. Enhanced Chemical Reactivity of Under-Coordinated Atoms at Pt-Rh Bimetallic Surfaces: A Spectroscopic Characterization. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 3378, 2011.

BARCARO, G. et al. Electronic and Structural Shell Closure in AgCu and AuCu Nanoclusters. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 23197, 2006.

BARCARO, G. et al. Patchy Multishell Segregation in Pd-Pt Alloy Nanoparticles. **Nano Lett.**, v. 11, p. 1766, 2011.

BARRETEAU, C.; SPANJAARD, D.; DESJONQUÈRES, M.C. Electronic structure and total energy of transition metals from an spd tight-binding method: application to surface and clusters of Rh. **Phys. Rev. B**, v. 58, p. 9721, 1998.

BASTUG, T., et al. Stability of lutetium microclusters: Molecular-dynamics simulations. **Phys. Rev. A**, v. 59, p. 3690, 1999.

BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **J. Chem. Phys.**, v. 98, p. 5648, 1993.

BECKE, A.D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. **J. Chem. Phys.**, v. 98, p. 1372, 1993.

BECKE, A.D. Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing. **J. Chem. Phys.**, v. 104, p. 1040, 1996.

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.

BENGONE, O. et al. Implementation of the projector augmented-wave LDA+U method: Application to the electronic structure of NiO. **Phys. Rev. B**, v. 62, p. 16392, 2000.

BERET, E.C.; GHIRINGHELLI, L.M.; SCHEFFLER, M. Free gold clusters: beyond the static, monostructure description. **Faraday Discuss.**, v. 152, p. 153, 2011.

BERTOLO, M.; JACOBI, K. NO adsorption on Pd(111) in the temperature range between 20 and 300 K. **Surf. Sci.**, v. 226, p. 207, 1990.

BJORKEN, J.D.; DRELL, D. **Relativistic Quantum Mechanics**. McGraw-Hill, New York, 1964.

BLIGAARD, T.; NØRSKOV, J.K. Ligand effects in heterogeneous catalysis and electrochemistry. **Electr. Acta.**, v. 52, p. 5512, 2007.

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

BOBADOVA-PARVANNOVA, P. et al. Density-functional investigations of the spin ordering in Fe₁₃ clusters. **Phys. Rev. B**, v. 66, p. 195402, 2002.

BOBADOVA-PARVANNOVA, P. et al. Emergence of antiferromagnetic ordering in Mn clusters. **Phys. Rev. A**, v. 67, p. 061202(R), 2003.

BOBADOVA-PARVANNOVA, P. et al. Structure, bonding, and magnetism in manganese clusters. **J. Chem. Phys.**, v. 122, p. 014310, 2005.

BOCHICCHIO, D.; FERRANDO, R. Size-dependent transition to high-symmetry chiral structures in AgCu, AgCo, AgNi, and AuNi nanoalloys. **Nano Lett.**, v. 10, p. 4211, 2010.

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.

BUCHER, J.P.; DOUGLASS, D.C.; BLOOMFIELD, L.A. Magnetic Properties of Free Cobalt Clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 66, p. 3052, 1991.

BURCH, R.; DANIELLS, S.T.; HU, P. N₂O and NO₂ formation on Pt(111): A density functional theory study. **J. Chem. Phys.**, v. 117, p. 2902, 2002.

CALLEJA, M. et al. Self-consistent density-functional calculations of the geometries, electronic structures, and magnetic moments of Ni-Al clusters. **Phys. Rev. B**, v. 60, p. 2020, 1999.

CAR, R.; PARRINELLO, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. **Phys. Rev. Lett.**, v. 55, p. 2471, 1985.

CARPENTER, E.E.; SEIP, C.T.; O'CONNOR, C.J. Magnetism of nanophase metal and metal alloy particles formed in ordered phases. **J. Appl. Phys.**, v. 85, p. 5184, 1999.

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.

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

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

CHEN, A.; HOLT-HINDLE, P. Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. **Chem. Rev.**, v. 110, p. 3767, 2010.

CHEN, A.; TAN, K.; LIN, M.-H. Theoretical study of Nitrogen Monoxide adsorption on Rhodium clusters at different sites. **J. Theor. Comput. Chem.**, v. 7, p. 669, 2008.

CHEN, P.J.; GOODMAN, D.W. Ordered high coverage NO overlayers on Pd(111). **Surf. Sci.**, v. 297, p. L93, 1993.

CHENG, H.; WANG, L.-S. Dimer growth, structural transition, and antiferromagnetic ordering of small chromium clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 51, 1996.

CHENG, J.; FOURNIER, R. **Theor. Chem. Acc.**, v. 112, p. 7, 2004.

CHOU, J.P. et al. 13-atom metallic clusters studied by density functional theory: Dependence on exchange-correlation approximations and pseudopotentials. **Phys. Rev. B**, v. 80, p. 165412, 2009.

COHEN, A.J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Insights into current limitations of density functional theory. **Science**, v. 321, p. 792, 2008.

Computational chemistry comparison and benchmark database (cccbdb).
<http://cccbdb.nist.gov>.

CORNISH, J.C.L.; AVERY, N.R. Adsorption of N₂, O₂, N₂O and NO on Ir(111) by EELS and TPD. **Surf. Sci.**, v. 235, p. 209, 1990.

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.

CSONKA, G.I., et al. Assessing the performance of recent density functionals for bulk solids. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 155107, 2009.

DABLEMONT, C., et al. FTIR and XPS Study of Pt Nanoparticle Functionalization and Interaction with Alumina. **Langmuir**, v. 24, p. 5832, 2008.

DA SILVA, J.L.F. Effective coordination concept applied for phase change (GeTe)_m(Sb₂Te₃)_n compounds. **J. Appl. Phys.**, v. 109, p. 023502, 2011.

DA SILVA, J.L.F. Stability of the Ce₂O₃ phases: A DFT+U investigation. **Phys. Rev. B**, v. 76, p. 193108, 2007.

DA SILVA, J.L.F. et al. Reconstruction of core and surface nanoparticles: the example of Pt₅₅ and Au₅₅. **Phys. Rev. B**, v. 82, p. 205424, 2010.

DA SILVA, J.L.F. et al. Hybrid functionals applied to rare-earth oxides: The example of ceria. **Phys. Rev. B**, v. 75, p. 045121, 2007.

DA SILVA, J.L.F.; STAMPFL, C. Trends in adsorption of noble gases He, Ne, Ar, Kr, and Xe on Pd(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°: All-electron density-functional calculations. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 045401, 2007.

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

DA SILVA, J.L.F.; STAMPFL, C.; SCHEFFLER, M. Xe adsorption on metal surfaces: First-principles investigations. **Phys. Rev. B**, v. 72, p. 075424, 2005.

DA SILVA, J.L.F.; WALSH, A.; WEI, S.-H. Theoretical investigation of atomic and electronic structures of $\text{Ga}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_6$. **Phys. Rev. B**, v. 80, p. 214118, 2009.

DASSENROY, F. et al. Platinum nanoparticles stabilized by CO and octanethiol ligands or polymers: FT-IR, NMR, HREM and WAXS studies. **New J. Chem.**, v. 1998, p. 703, 1998.

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

DEL COLLE, V. et al. Ethanol electrooxidation onto stepped surface modified by Ru deposition: electrochemical and spectroscopic studies. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v.10, p. 3766, 2008.

DIRAC, P.A.M. The quantum theory of the electron, **Proc. Roy. Soc. London**, Ser. A, v. 117, p. 610, 1928.

DOLL, K. CO adsorption on the Pt(111) surface: a comparison of a gradient corrected functional and a hybrid functional. **Surf. Sci.**, v. 573, p. 464, 2004.

DONG, C.D.; GONG, X.G. Magnetism enhanced layer-like structure of small cobalt clusters. **Phys. Rev. B**, v. 78, p. 020409(R), 2008.

DOUGLASS, D.C.; BUCHER, J.P.; BLOOMFIELD, L.A. Magnetic studies of free nonferromagnetic clusters. **Phys. Rev. B**, v. 45, p. 6341, 1992.

DOYE, J.P.K.; WALES, D.J. Global minima for transition metal clusters described by Sutton-Chen potentials. **New J. Chem.**, v. 22, p. 733, 1998.

DUDAREV, S.L. et al. Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. **Phys. Rev. B**, v. 57, p. 1505, 1998.

DUNLAP, B.I. Symmetry and cluster magnetism. **Phys. Rev. A**, v. 41, p. 5691, 1990.

DUTEIL, A.; SCHMID, G.; MEYER-ZAIKA, W. Ligand Stabilized Nickel Colloids. **J. Chem. Soc. Chem. Commun.**, p. 31, 1995.

EBERT, H. et al. Magnetic properties of Co- and FePt-clusters. **Comput. Mater. Sci.**, v. 35, p. 279, 2006.

ELY, T.O. et al. Nanoscale Bimetallic $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ Particles Dispersed in Poly(vinylpyrrolidone): Synthesis from Organometallic Precursors and Characterization. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, p. 695, 2000.

ENDOU, A. et al. Adsorption of NO on rhodium and palladium clusters: a density functional study. **Appl. Surf. Sci.**, v. 119, p. 318, 1997.

ENKOVAARA, J. et al. Electronic structure calculations with GPAW: a real-space implementation of the projector augmented-wave method. **J. Phys.: Cond. Mat.**, v. 22, p. 253202, 2010.

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

ERNZERHOF, M.; PERDEW, J.P.; BURKE, K. Coupling-constant dependence of atomization energies. **International J. Quantum Chem.**, v. 64, p. 285, 1997.

ERNZERHOF, M.; SCUSERIA, G. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange correlation functional. **J. Chem. Phys.**, v. 110, p. 5029, 1999.

ESCH, F. et al. The formation of a NO-NH₃ coadsorption complex on a Pt(111) surface: a NEXAFS study. **Catal. Lett.**, v. 38, p. 165, 1996.

FELTHAM, A.M.; SPIRO, M. Platinized platinum electrodes. **Chem. Rev.**, v. 71, p. 177, 1971.

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

FERNÁNDEZ, E.M. et al. Trends in the structure and bonding of noble metal clusters. **Phys. Rev. B**, v. 70, p. 165403, 2004.

FERRANDO, R.; FORTUNELLI, A.; ROSSI, G. Quantum effects on the structure of pure and binary metallic nanoclusters. **Phys. Rev. B**, v. 72, p. 085449, 2005.

FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R.L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. **Chem. Rev.**, v. 108, p. 845, 2008.

FIELICKE, A. et al. Structure Determination of Isolated Metal Clusters via Far-Infrared Spectroscopy. **Phys. Rev. Lett.**, v. 93, p. 023401, 2004.

FORD, D.C.; XU, Y.; MAVRIKAKIS, M. Atomic and molecular adsorption on Pt(111). **Surf. Sci.**, v. 587, p. 159, 2005.

FOURNIER, R. Theoretical study of the structure of silver clusters. **J. Chem. Phys.**, v. 115, p. 2165, 2001.

FRANCIS, G.P.; PAYNE, M.C. Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations. **J. Phys.: Cond. Matter**, v. 2, p. 4395, 1990.

FROEMMING, N.S.; HENKELMAN, G. Optimizing core-shell nanoparticle catalysts with a genetic algorithm. **J. Chem. Phys.**, v. 131, p. 234103, 2009.

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.

FUCHS, M.; SCHEFFLER, M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. **Comput. Phys. Commun.**, v. 119, p. 67, 1999.

FUJITANI, T. et al. Adsorption and Reactions of NO on Clean and CO-Precovered Ir(111). **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 17603, 2005.

FURCHE, F., et al. The structures of small gold cluster anions as determined by a combination of ion mobility measurements and density functional calculations. **J. Chem. Phys.**, v. 117, p. 6982, 2002.

FUTSCHEK, T.; HAFNER, J.; MARSMAN, M. Stable structural and magnetic isomers of small transition-metal clusters from the Ni group: an ab initio density-functional study. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 18, p. 9703, 2006.

FUTSCHEK, T.; MARSMAN, M.; HAFNER, J. Structural and magnetic isomers of small Pd and Rh clusters: an ab initio density functional study. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 17, p. 5927, 2005.

GAJDOS, M.; HAFNER, J.; EICHLER, A. *Ab initio* density-functional study of NO on close-packed transition and noble metal surfaces: I. Molecular adsorption. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 18, p. 13, 2005.

GAO, Y. et al. Icosahedral crown gold nanocluster Au₄₃Cu₁₂ with high catalytic activity. **Nano Lett.**, v. 10, p. 1055, 2010.

GE, Q.; KING, D.A. Energetics, geometry and spin density of NO chemisorbed on Pt{111}. **Chem. Phys. Lett.**, v. 285, p. 15, 1998.

GEHRKE, R.; REUTER, K. Assessing the efficiency of first-principles basin-hopping sampling. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 085412, 2009.

GETMAN, R.B.; SCHNEIDER, W.F. DFT-Based Characterization of the Multiple Adsorption Modes of Nitrogen Oxides on Pt(111). **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 389, 2007.

GHOSH, P. et al. Interplay between bonding and magnetism in the binding of NO to Rh clusters. **J. Chem. Phys.**, v. 128, p. 194708, 2008.

GOMES, J.F. et al. Ethanol electro-oxidation over Pt(hkl): Comparative study on the reaction intermediates probed by FTIR and SFG spectroscopies. **Electrochim. Acta**, v. 53, p. 6899, 2008.

GREELEY, J.; NØRSKOV, J.K.; MAVRIKAKIS, M. Electronic structure and catalysis on metal surfaces. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, v. 53, p. 319, 2002.

GRUBER, M. et al. First-principles study of the geometric and electronic structure of Au₁₃ clusters: Importance of the prism motif. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 165411, 2008.

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

GRYBOS, R. et al. Interaction of NO Molecules with Pd Clusters: Ab Initio Density-Functional Study. **J. Comput. Chem.**, v. 30, p. 1910, 2009.

GUEVARA, J.; LLOIS, A.M.; WEISSMANN, M. Large variations in the Magnetization of Co clusters induced by noble-metal coating. **Phys. Rev. Lett.**, v. 81, p. 5306, 1998.

GUIRADO-LÓPEZ, R., et al. Magnetism of Rh_N clusters. **J. Appl. Phys.**, v. 87, p. 4906, 2000.

GUTSEV, G.L., et al. Dissociative and associative attachment of NO to iron clusters. **J. Chem. Phys.**, v. 125, p. 194312, 2006.

GUZMÁN-RAMÍREZ, G.; AGUILERA-GRANJA, F.; ROBLES, J. DFT and GEGA genetic algorithm optimized structures of Cu_n^v ($v = \pm 1, 0, 2$; $n = 3-13$) clusters. **Europ. Phys. J. D**, v. 57, p. 49, 2010.

HAAS, P.; TRAN, F.; BLAHA, P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functional. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 085104, 2009(a).

HAAS, P. et al. Insight into the performance of GGA functional for solid-state calculations. **Phys. Rev. B**, v. 80, p. 195109, 2009(b).

HÄBERLEN, O.D., et al. From clusters to bulk: A relativistic density functional investigation on a series of gold clusters Au_n , $n = 6, \dots, 147$. **J. Chem. Phys.**, v. 106, p. 5189, 1997.

HÄKKINEN, H., et al. On the electronic and atomic structures of small Au_N^- ($N = 4-14$) clusters: A photoelectron spectroscopy and density-functional study. **J. Phys. Chem. A**, v. 107, p. 6168, 2003.

HÄKKINEN, H., et al. Symmetry and electronic structure of noble-metal nanoparticles and role of relativity. **Phys. Rev. Lett.**, v. 93, p. 093401, 2004.

HAMMER, B.; NØRSKOV, J.K. **Advances in Catalysis**, Academic Press Inc, San Diego, 2000.

HAMMER, B.; NIELSEN, O.H.; NØRSKOV, J.K. Structure sensitivity in adsorption: CO interaction with stepped and reconstructed Pt surfaces. **Catal. Lett.**, v. 46, p. 31, 1997.

HANSEN, K.H. et al. An STM and DFT study of the ordered structures of NO on Pd(111). **Surf. Sci.**, v. 496, p. 1, 2002.

HARRIS, J.; JONES, R.O. The surface energy of a bounded electron gas. **J. Phys. F: Metal Phys.**, v. 4, p. 1170, 1974.

HARRISON, W.A. **Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond**. Dover, New York, 1980.

HARTKE, B.; FLAD, H.-J.; DOLG, M. Structures of mercury clusters in a quantum-empirical hybrid model. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 3, p. 5121, 2001.

HAY, P.J. et al. Theoretical study of CeO₂ and Ce₂O₃ using a screened hybrid density functional. **J. Chem. Phys.**, v. 125, p. 034712, 2006.

HERZBERG, G. **Electronic spectra and electronic structure of polyatomic molecules.** Van Nostrand, New York, 1966.

HEYD, J.; SCUSERIA, G.E. Assessment and validation of a screened Coulomb hybrid density functional. **J. Chem. Phys.**, v. 120, p. 7274, 2004.

HEYD, J.; SCUSERIA, G.E.; ERNZERHOF, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. **J. Chem. Phys.**, v. 118, p. 8207, 2003.

HEYD, J.; SCUSERIA, G.E.; ERNZERHOF, M. Erratum: "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential" [J. Chem. Phys. 118, 8207 (2003)]. **J. Chem. Phys.**, v. 124, p. 219906, 2006.

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

HOLZWARTH, N.A.W.; TACKETT, A.R.; MATTHEWS, G.E. A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part I: *atompaw* for generating atom-centered functions. **Comput. Phys. Comm.**, v. 135, p. 329, 2001.

HOOVER, W.G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Phys. Rev. A**, v. 31, p. 1695, 1985.

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.

HSING, C.R., et al. Quantum Monte Carlo studies of covalent and metallic clusters: accuracy of density functional approximations. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 245401, 2009.

HUBBARD, J. Electron Correlations in narrow energy bands. **Proc. R. Soc. Lond. A**, v. 276, p. 238, 1963.

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

ISMAIL-BEIGI, S.; ARIAS, T.A. New algebraic formulation of density functional calculation. **Comp. Phys. Comm.**, v. 128, p. 1, 2000.

JADZINSKY, P.D. Structure of a Thiol Monolayer-Protected Gold Nanoparticle at 1.1 Å Resolution. **Science**, v. 318, p. 430, 2007.

JELLINEK, J. Nanoalloys: tuning properties and characteristics through size and composition. **Faraday Discuss.**, v. 138, p. 11, 2008.

JELLINEK, J.; KRISSEL, E.B. **Theory of Atomic and Molecular Clusters**, Springer, Berlin, 1999.

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

JIANG, D.-E. et al. The “Staple” Motif: A Key to Stability of Thiolate-Protected Gold Nanoclusters. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, p. 2777, 2008.

JIN, R. Quantum sized, thiolate-protected gold nanoclusters. **Nanoscale**, v. 2, p. 343, 2010.

JINLONG, Y., et al. Anomalous symmetry dependence of Rh₁₃ magnetism. **Phys. Rev. B**, v. 50, p. 7173, 1994.

JOHNSTON, R.L. Evolving better nanoparticles: Genetic algorithms for optimising cluster geometries. **Dalton Trans. B**, p. 4193, 2003.

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.

KAIMING, D., et al. Magnetic properties of M₁₃ clusters (M = Y, Zr, Nb, Mo, and Tc). **Phys. Rev. B**, v. 54, p. 11907, 1996.

KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catal. Today**, v. 77, p. 419, 2003.

KHEIN, A.; SINGH, D.J.; UMRIGAR, C.J. All-electron study of gradient corrections to the local-density functional in metallic systems. **Phys. Rev. B**, v. 51, p. 4105, 1995.

KIM, H.G.; CHOI, S.K.; LEE, H.M. New algorithm in the basin hopping Monte Carlo to find the global minimum structure of unary and binary metallic nanoclusters. **J. Chem. Phys.**, v. 128, p. 144702, 2008.

KIM, Y.J. et al. Chemisorption geometry of NO on Rh(111) by X-ray photoelectron diffraction. **Surf. Sci.**, v. 359, p. 269, 1996.

KISKINOVA, M.; PIRUG, G.; BONZEL, H.P. No adsorption on Pt(111). **Surf. Sci.**, v. 136, p. 285, 1984.

KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. John Wiley & Sons, Inc. 7^o edition, 1996.

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

KNICKELBEIN, M.B. Adsorbate-induced enhancement of the magnetic moments of iron clusters. **Chem. Phys. Lett.**, v. 353, p. 221, 2002.

KNICKELBEIN, M.B. Magnetic ordering in clusters of the group 3 transition elements: Sc_n, Y_n, and La_n. **Phys. Rev. B**, v. 71, p. 184442, 2005.

KNICKELBEIN, M.B. Experimental observation of superparamagnetism in Manganese clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 86, p. 5255, 2001.

KNICKELBEIN, M.B. Magnetic ordering in manganese clusters. **Phys. Rev. B**, v. 70, p. 014424, 2004.

KODERA, M.; SHISHIDOU, T.; OGUCHI, T. Spin-polarized AM05 functional for 3d-transition metals. **J. Phys. Soc. Japan**, v. 79, p. 074713, 2010.

KOELLING, D.D.; HARMON, B.N. A Technique for Relativistic spin-polarised calculations. **J. Phys. C: Solid. State Phys.**, v. 10, p. 3107, 1977.

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 for open-shell transition metals. **Phys. Rev. B**, v. 48, p. 13115, 1993.

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.

KRESSE, G.; GIL, A.; SAUTET, P. Significance of single-electron energies for the description of CO on Pt(111). **Phys. Rev. B**, v. 68, p. 073401, 2003.

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. Atomic and electronic structures of niobium clusters. **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 125403, 2002(a).

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

KÜMMEL, S.; KRONIK, L. Orbital-dependent density functionals: theory and applications. **Rev. Modern Phys.**, v. 80, p. 3, 2008.

LAKAZE-DUFAURE, C. et al. A DFT study of the NO adsorption on Pd_n (n = 1 – 4) clusters. **J. Mol. Catal. A**, v. 341, p. 28, 2011.

LEE, H.M., et al. Geometrical and electronic structures of gold, silver, and gold-silver binary clusters: Origins of ductility of gold and gold-silver alloy formation. **J. Phys. Chem. B**, v. 107, p. 9994, 2003.

- LEPPERT, L.; KÜMMEL, S. The Electronic Structure of Gold-Platinum Nanoparticles: Collecting Clues for Why They Are Special. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, p. 6694, 2011.
- LI, S. et al. Structural and electronic properties of Ru_n clusters ($n = 2 - 14$) studied by first-principles calculations. **Phys. Rev. B**, v. 76, p. 045410, 2007.
- LI, Z.-Q.; GU, B.-L. Electronic-structure calculations of cobalt clusters. **Phys. Rev. B**, v. 47, p. 13611, 1993.
- LIU, S.H. et al. Enhancement of coercivity in nanometer-size CoPt crystallites. **J. Appl. Phys.**, v. 85, p. 4334, 1999.
- LIU, H.B.; PAL, U.; ASCENCIO, J.A. Thermodynamic stability and melting mechanism of bimetallic Au-Pt nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, v. 112, p. 19173, 2008.
- LIU, S.-R.; ZHAI, H.-J.; WANG, L.-S. Electronic and structural evolution of Co_n clusters ($n = 1 - 108$) by photoelectron spectroscopy. **Phys. Rev. B**, v. 64, p. 153402, 2001.
- LOFFREDA, D.; SIMON, D.; SAUTET, P. Vibrational frequency and chemisorption site: a DFT-periodic study of NO on Pd(111) and Rh(111) surfaces. **Chem. Phys. Lett.**, v. 291, p. 15, 1998.
- LONGO, R.C.; GALLEGRO, L.J. Structures of 13-atom clusters of fcc transition metals by ab initio and semiempirical calculations. **Phys. Rev. B**, v. 74, p. 193409, 2006.
- LOU, Y. et al. Gold-platinum alloy nanoparticle assembly as catalyst for methanol electrooxidation. **Chem. Commun.**, v. 2001, p. 473, 2001.
- LU, Z.W.; WEI, S.-H.; ZUNGER, A. Absence of volume metastability in bcc copper. **Phys. Rev. B**, v. 41, p. 2699, 1990.
- LYMAN, C.E.; LAKIS, R.E.; STENGER, H.G.J. X-ray emission spectrometry of phase separation in Pt-Rh nanoparticles for nitric oxide reduction. **Ultramicroscopy**, v. 58, p. 25, 1995.
- MA, Y.; CHECHIK, V. Aging of Gold Nanoparticles: Ligand Exchange with Disulfides. **Langmuir**, v. 27, p. 14432, 2011.
- MACDONALD, A.F.; VOSKO, S.H. A relativistic density functional formalism. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v. 12, p. 2977, 1979.
- MACDONALD, A.H.; PICKETT, W.E.; KOELLING, D. A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions, **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v. 13, p. 2675, 1980.
- MACKAY, A.L. A dense non-crystallographic packing of equal spheres. **Acta Crystallogr.**, v. 15, p. 916, 1962.
- MAKOV, G.; PAYNE, M.C. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. **Phys. Rev. B**, v. 51, p. 4014, 1995.

MARSMAN, M.; KRESSE, G. Relaxed core projector-augmented-wave method. **J. Chem. Phys.**, v. 125, p. 104101, 2006.

MATERER, N. et al. Hollow-site molecular adsorption for NO on Pt(111) and Ni(111): Invalidating vibrational site assignment rules. **Phys. Rev. B**, v. 48, p. 2859, 1993.

MATERER, N. et al. Dynamical LEED analyses of the Pt(111)-p(2×2)-NO and the Ni(111)-c(4×2)-2NO structures: substrate relaxation and unexpected hollow-site adsorption. **Surf. Sci.**, v. 303, p. 319, 1994.

MATSUMOTO, M. et al. Dynamical low-energy electron diffraction analysis of the structure of nitric oxide on Pt(111). **Surf. Sci.**, v. 513, p. 485, 2002.

MATSUMOTO, M. et al. Study of the adsorption structure of NO on Pt(111) by scanning tunneling microscopy and high-resolution electron energy-loss spectroscopy. **Surf. Sci.**, v. 454, p. 101, 2000.

MATTSSON, A.E.; ARMIENTO, R. Implementing and testing the AM05 spin density functional. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 155101, 2009.

MATTSSON, A.E. et al. The AM05 density functional applied to solids. **J. Chem. Phys.**, v. 128, p. 084714, 2008.

MAVRIKAKIS, M. et al. Atomic and molecular adsorption on Rh(111). **J. Chem. Phys.**, v. 117, p. 6737, 2002.

MAYE, M.M.; LOU, Y.; ZHONG, C.-J. Core-Shell Gold Nanoparticle Assembly as Novel Electrocatalyst of CO Oxidation. **Langmuir**, v. 16, p. 7520, 2000.

MAZALOVA, V.L., et al. Small copper clusters in Ar shells: A study of local structure. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 9086, 2009.

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

MICHAELIAN, K.; BELTRÁN, M.R.; GARZÓN, I.L. Disordered global-minima structures for Zn and Cd nanoclusters. **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 041403(R), 2002.

MIURA, K.; KIMURA, H.; IMANAGA, S. Calculation of the low-spin and high-spin states of $I_h C_{60}$. **Phys. Rev. B**, v. 50, p. 10335, 1994.

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

MONTEJANO-CARRIZALES J.M.; IÑIGUEZ, M.P.; ALONSO, J.A. Embedded-atom method applied to bimetallic clusters: The Cu-Ni and Cu-Pd systems. **Phys. Rev. B**, v. 49, p. 16649, 1994.

MORTENSEN, J.J.; HANSEN, L.B.; JACOBSEN, K.W. Real-space grid implementation of the projector augmented wave method. **Phys. Rev. B**, v. 71, p. 035109, 2005.

MOSELER, M., et al. Structure and magnetism of neutral and anionic Palladium clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 86, p. 2545, 2001.

MOTT, D., et al. Synergistic activity of gold-platinum alloy nanoparticle catalysts. **Catal. Today**, v. 122, p. 378, 2007.

MU, Y. et al. Structures and magnetic properties of Pd_n clusters (n = 3 – 19) doped by Mn atoms. **Phys. Rev. B**, v. 84, p. 053201, 2011.

NAKAMURA, I., et al. Adsorption behavior and reaction properties of NO and CO on Rh(111). **Surf. Sci.**, v. 600, p. 3235, 2006.

NEEF, M.; DOLL, K. CO adsorption on the Cu(111) surface: A density functional study. **Surf. Sci.**, v. 600, p. 1085, 2006.

NIST Chemistry Webbook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>).

NOMIYAMA, R.K.; PIOTROWSKI, M.J.; DA SILVA, J.L.F. Bulk structures of PtO and PtO₂ from density functional calculations. **Phys. Rev. B**, v. 84, p. 100101(R), 2011.

NØRSKOV, J.K. et al. Origin of the Overpotential for Oxygen Reduction at a Fuel-Cell Cathode. **J. Phys. Chem. B**, v. 108, p. 17886, 2004.

NØRSKOV, J.K. et al. Towards the computational design of solid catalysts. **Nature Chem.**, v. 1, p. 37, 2009.

NOSE, S. A unified formulation of the constant temperature molecular-dynamics methods. **J. Chem. Phys.**, v. 81, p. 511, 1984.

O'SHEA, V.A.P. et al. Electronic and magnetic structure of bulk cobalt: The α , β , and ϵ -phases from density functional theory calculations. **J Chem. Phys.**, v. 133, p. 024701, 2010.

OVIEDO, J.; PALMER, R.E. Amorphous structures of Cu, Ag, and Au nanoclusters from first principles calculations. **J Chem. Phys.**, v. 117, p. 9548 2002.

PAIER, J. et al. The Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set. **J. Chem. Phys.**, v. 122, p. 234102, 2005.

PAIER, J. et al. Screened hybrid density functionals applied to solids. **J. Chem. Phys.**, v. 124, p. 154709, 2006.

PARK, J.-I.; CHEON, J. Synthesis of Solid Solution and Core-Shell Type Cobalt-Platinum Magnetic Nanoparticles via Transmetalation Reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 123, p. 5743, 2001.

PARK, J.-I. et al. Characterization of Superparamagnetic Core-Shell Nanoparticles and Monitoring Their Anisotropic Phase Transition to Ferromagnetic Solid Solution Nanoalloys. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, p. 9072, 2004.

PARKS, E.K., et al. The structure of small nickel clusters. I. Ni₃ - Ni₁₅. **J. Chem. Phys.**, v. 100, p. 7206, 1994.

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

PAZ-BORBÓN, L.O. et al. Structural motifs, mixing, and segregation effects in 38-atom binary clusters. **J. Chem. Phys.**, v. 128, p. 134517, 2008.

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

PERDEW, J.P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **J. Chem. Phys.**, v. 105, p. 9982, 1996(b).

PERDEW, J.P.; KURTH, S. **A primer in density functional theory.** p. 1, 2003.

PERDEW, J.P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Phys. Rev. B**, v. 46, p. 6671, 1992.

PERDEW, J.P. et al. Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. **Phys. Rev. Lett.**, v. 100, p. 136406, 2008.

PERDEW, J.P. et al. Workhorse semilocal density functional for Condensed Matter Physics and Quantum Chemistry. **Phys. Rev. Lett.**, v. 103, p. 026403, 2009.

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.

PERIYASAMY, G.; REMACLE, F. Ligand and solvation effects on the electronic properties of Au₅₅ clusters: A density functional theory study. **Nano Lett.**, v. 9, p. 3007, 2009.

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

PICKETT, W.E. Pseudopotential methods in condensed matter applications. **Comput. Phys. Rep.**, v. 9, p. 115, 1989.

PIOTROWSKI, M.J. **Estudo de Propriedades Estruturais, Eletrônicas e Magnéticas de Clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃.** 2009. 111f. Dissertação de Mestrado – Universidade federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

(Disponível em: <http://www.ufsm.br/pgfisica/>).

PIOTROWSKI, M.J.; PIQUINI, P.; DA SILVA, J.L.F. Density functional theory investigation of *3d*, *4d*, and *5d* 13-atom metal clusters. **Phys. Rev. B**, v. 81, p. 155446, 2010.

PIOTROWSKI, M.J.; PIQUINI, P.; ODASHIMA, M.M.; DA SILVA, J.L.F. Transition-metal 13-atom clusters assessed with solid and surface-biased functionals. **J. Chem. Phys.**, v. 134, p. 134105, 2011(a).

PIOTROWSKI, M.J.; PIQUINI, P.; CÂNDIDO, L.; DA SILVA, J.L.F. The role of localization in the atomic structure of transition-metal 13-atom metal clusters: The example of Co_{13} , Rh_{13} , and Hf_{13} . **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, p. 17242, 2011(b).

PIOTROWSKI, M.J.; PIQUINI, P.; ZENG, Z.; DA SILVA, J.L.F. Adsorption of NO on the Rh_{13} , Pd_{13} , Ir_{13} , and Pt_{13} clusters: A Density Functional Theory Investigation. **J. Phys. Chem. C, Submetido(a)**.

PIOTROWSKI, M.J.; PIQUINI, P.; DA SILVA, J.L.F. Platinum-based nanoalloys $\text{Pt}_n\text{TM}_{55-n}$ (TM = Co, Rh, Au): A Density Functional Theory Investigation. **J. Phys. Chem. C, Submetido(b)**.

PIOTROWSKI, M.J.; PIQUINI, P.; DA SILVA, J.L.F. The stabilization by ligands: The case of Au_{55} and Pt_{55} . **Em preparação(c)**.

PIQUINI, P.; CANUTO, S.; FAZZIO, A. Electronic and structural trends in small GaAs clusters. **Nanostructured Materials**, v. 10, p. 635, 1998.

PIVETEAU, B. et al. Qualitative trends in magnetism of *4d* transition metal clusters. **Surf. Sci.**, v. 352, p. 951, 1996.

POPA, C. et al. NO structures adsorbed on Rh(111): Theoretical approach to high-coverage STM images. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 245408, 2006.

PULAY, P. **Mol. Phys.**, v. 17, p. 197, 1969.

QIU, Y.Q. et al. DFT/FF study on electronic structure and second-order NLO property of dinuclear gold complex $[\text{Au}(\text{SeC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})(\text{PPh}_3)]_2$. **Synthetic Metals**, v. 152, p. 273, 2005.

RAJAGOPAL, A.K.; CALLAWAY, J. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev. B**, v. 7, p. 1912, 1973.

REDDY, B.V. et al. Electronic structure and magnetism 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.

REUSE, F.A.; KHANNA, S.N. Geometry, electronic structure, and magnetism of small Ni_n ($n = 2 - 6, 8, 13$) clusters. **Chem. Phys. Lett.**, v. 234, p. 77, 1995.

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

RODRIGUEZ, A. et al. Synthesis and Isolation of Cuboctahedral and Icosahedral Platinum Nanoparticles. Ligand-Dependent Structures. **Chem. Mater.**, v. 8, p. 1978, 1996.

RODRÍGUEZ-LÓPEZ, J.L., et al. Structure and magnetism of cobalt clusters. **Phys. Rev. B**, v. 67, p. 174413, 2003.

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

ROPO, M.; KOKKO, K.; VITOS, L. Assessing the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation density functional revised for metallic bulk and surface systems. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 195445, 2008.

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

RYU, J.H. et al. Ligand-Induced Structural Evolution of Pt₅₅ Nanoparticle: Amine *versus* Thiol. **ACS Nano**, v. 5, p. 8515, 2011.

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

SCHMID, G. **Cluster and Colloids – Bridges between molecular and condensed material**. Endeavour, new series, v. 14, p. 172, 1990.

SCHMID, G. The relevance of shape and size of Au₅₅ clusters. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, p. 1909, 2008.

SCHMID, G.; FENSKE, D. Metal clusters and nanoparticles. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 368, p. 1207, 2010.

SCHRINNER, M. Stable Bimetallic Gold-Platinum Nanoparticles Immobilized on Spherical Polyelectrolyte Brushes: Synthesis, Characterization, and Application for the Oxidation of Alcohols. **Adv. Mater.**, v. 20, p. 1928, 2008.

SCOTT, R.W.J. et al. Bimetallic Palladium-Gold Dendrimer-Encapsulated Catalysts. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, p. 15583, 2004.

SCOTT, R.W.J. et al. Titania-Supported PdAu Bimetallic Catalysts Prepared from Dendrimer-Encapsulated Nanoparticle Precursors. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, p. 1380, 2005.

SEN, F.; GÖKAGAÇ, G. Activity of Carbon-Supported Platinum Nanoparticles toward Methanol Oxidation Reaction: Role of Metal Precursor and a New Surfactant, *tert*-Octanethiol. **J. Phys. Chem. C**, v. 111, p. 1467, 2007.

SHIMANOUCI, T. **Tables of Molecular Vibrational Frequencies**. Consolidated Volume 1, NSRDS NBS-39, 1968.

SINGH, R.; KROLL, P. Structural, electronic, and magnetic properties of 13-, 55-, 147-atom clusters of Fe, Co, and Ni: A spin-polarized density functional study. **Phys. Rev. B**, v. 78, p. 245404, 2008.

SINGH, D.J. **Plane waves pseudopotentials and the LAPW method**. Kluwer academic, Bostom, 1994.

SIPR, O.; KOSUTH, M.; EBERT, H. Magnetic structures of free iron clusters compared to iron crystal surfaces. **Phys. Rev. B**, v. 70, p. 174423, 2004.

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

SOLOVYEV, I.V.; DEDERICHS, P.H.; ANISIMOV, V.I. Corrected atomic limit in the local-density approximation and the electronic structure of d impurities in Rb. **Phys. Rev. B**, v. 50, p. 16861, 1994.

SON, S.U. et al. Designed Synthesis of Atom-Economical Pd/Ni Bimetallic Nanoparticle-Based Catalysts for Sonogashira Coupling Reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, p. 5026, 2004.

SPERLING, R.A. et al. Biological applications o gold nanoparticles. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, p. 1896, 2008.

STAMENKOVIC, V.R. et al. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. **Nature Mater.**, v. 6, p. 241, 2007.

STEARNS, M.B. em: Landolt-Börnstein: New Series. Springer, Berlin, v. III/19a, 1986.

STROPPA, A.; KRESSE, G. The shortcomings of semi-local and hybrid functionals: what we can learn from surface science studies. **New J. Phys.**, v. 10, p. 063020, 2008.

SUN, Y.; FOURNIER, R.; ZHANG, M. Structural and electronic properties of 13-atom *4d* transition-metal clusters. **Phys. Rev. A**, v. 79, p. 043202, 2009.

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.

SUN, Y., et al. Collapse in crystalline structure and decline in catalytic activity of Pt nanoparticles on reducing particle size to 1 nm. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 129, p. 15465, 2007.

SUTTON, A.P.; CHEN, J. **Philos. Mag. Lett.**, v. 61, p. 139, 1990.

SVANE, A.; GUNNARSSON, O. Transition-metal oxides in the self-interaction-corrected density-functional formalism. **Phys. Rev. Lett.**, v. 65, p. 1148, 1990.

SZABO, A.; OSTLUND, N.S. **Modern quantum chemistry - Introduction to advanced electronic structure theory**, Dover publications, Inc., New York, 1982.

TACKETT, A.R.; HOLZWARH, N.A.W.; MATTHEWS, G.E. A Projector Augmented Wave (PAW) code for electronic structure calculations, Part II: *pwpaw* for periodic solids in a plane wave basis. **Comput. Phys. Comm.**, v. 135, p. 348, 2001.

TANG, H.; TROUT, B.L. NO Chemisorption on Pt(111), Rh/Pt(111), and Pd/Pt(111). **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 17630, 2005.

TANEDA, A.; SHIMIZU, T.; KAWAZOE, Y. Stable disordered structures of vanadium clusters. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 13, p. L305, 2001.

TAO, J. et al. Climbing the density functional ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation designed for molecules and solids. **Phys. Rev. Lett.**, v. 91, p. 146401, 2003.

TETER, M.P.; PAYNE, M.C.; ALLAN, D.C. Solution of Schrödinger's equation for large systems. **Phys. Rev. B**, v. 40, p. 12255, 1989.

THEILEIS, V.; BROSS, H. Relativistic modified augmented plane wave method and its application to the electronic structure of gold and platinum. **Phys. Rev. B**, v. 62, p. 13338, 2000.

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

TIAN, N. et al. Synthesis of Tetrahedral Platinum Nanocrystals with High-Index Facets and High Electro-Oxidation Activity. **Science**, v. 316, p. 732, 2007.

TORRES, M.B. et al. Ab Initio Study of the Adsorption of NO on the Rh_6^+ Cluster. **J. Phys. Chem. A**, v. 115, p. 8350, 2011.

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

TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles - novel materials for chemical and physical applications. **New J. Chem.**, v. 22, p. 1179, 1998.

TRAN, D.T.; JOHNSTON, R.L. Theoretical study of $\text{Cu}_{38-n}\text{Au}_n$ clusters using a combined empirical potential-density functional approach. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 11, p. 10340, 2009.

TROULIER, 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, 1990.

VANG, R.T. et al. The Adsorption Structure of NO on Pd(111) at High Pressures Studied by STM and DFT. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 14262, 2005.

VARDI, R.; RUBINOVICH, L.; POLAK, M. On the use of corrected cohesion energies in model computations of transition metal properties: The case of Pt–Rh cluster compositional structures. **Surf. Sci.**, v. 602, p. 1040, 2008.

VERLET, L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. **Phys. Rev.**, v. 159, p. 98, 1967.

VITOS, L., et al. **Appl. Phys. B**, v. 62, p. 10046, 2000.

VOSKO, S.H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Can. J. Phys.**, v. 58, p. 1200, 1980.

WALLACE, W.T.; DOYE, J.P.K. NO Adsorption and Dissociation on Rh(111): PM-IRAS Study. **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 6245, 2006.

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.

WALSH, A. et al. Nature of the band gap of In₂O₃ revealed by first-principles calculations and X-ray spectroscopy. **Phys. Rev. Lett.**, v. 100, p. 167402, 2008(a).

WALSH, A.; DA SILVA, J.L.F.; WEI, S.-H. Origin of band gap renormalization in degenerated doped oxides. **Phys. Rev. B**, v. 78, p. 075211, 2008(b).

WALSH, A.; DA SILVA, J.L.F.; WEI, S.-H. Interplay between Order and Disorder in the High Performance of Amorphous Transparent Conducting Oxides. **Chem. Mater.**, v. 21, p. 5119, 2009.

WALTER, M. et al. A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes. **Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.**, v. 105, p. 9157, 2008.

WANG, G. et al. Monte Carlo simulations of segregation in Pt-Re catalyst nanoparticles. **J. Chem. Phys.**, v. 121, p. 5410, 2004(a).

WANG, G. et al. **M. Prog. Surf. Sci.**, v. 79, p. 28, 2005.

WANG, J. Structural, electronic, and magnetic properties of Sc_n (n = 2 – 18) clusters from density functional calculations. **Phys. Rev. B**, v. 75, p. 155422, 2007.

WANG, J.; WANG, G.; ZHAO, J. Nonmetal-metal transition in Zn_n ($n = 2 - 20$) clusters. **Phys. Rev. A**, v. 68, p. 013201, 2003.

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.

WANG, L.-L.; JOHNSON, D.D. Removing critical errors for DFT applications to transition-metal nanoclusters: Correct ground-state structures of Ru clusters. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, p. 23113, 2005.

WANG, L.-L.; JOHNSON, D.D. Predict trends of core-shell preferences for 132 late transition-metal binary-alloy nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, p. 14023, 2009.

WANG, S.-Y. et al. First-principles study of the electronic structures of icosahedral Ti_N ($N = 13, 19, 43, 55$) clusters. **J. Chem. Phys.**, v. 120, p. 8463, 2004(b).

WANG, Y. et al. Successful a Priori Modeling of CO Adsorption on Pt(111) Using Periodic Hybrid Density Functional Theory. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 129, p. 10402, 2007.

WANG, Y.; FLAD, H.-J.; DOLG, M. Realistic hybrid model for correlation effects in mercury clusters. **Phys. Rev. B**, v. 61, p. 2362, 2000.

WATARI, N.; ONISHI, S. Atomic and electronic structures of Pd_{13} and Pt_{13} 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.

WILSON, O.M. et al. Synthesis, Characterization, and Structure-Selective Extraction of 1-3-nm Diameter AuAg Dendrimer-Encapsulated Bimetallic Nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 127, p. 1015, 2005.

WILSON, N.T.; JOHNSTON, R.L. Passivated clusters: a theoretical investigation of the effect of surface ligation on cluster geometry. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 4, p. 4168, 2002.

WILCOXON, J.P.; ABRAMS, B.L. Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters. **Chem. Soc. Rev.**, v. 35, p. 1162, 2006.

WÖGERBAUER, C.; MACIEJEWSKI, M.; BAIKER, A. Reduction of nitrogen oxides over unsupported iridium: effect of reducing agent. **Appl. Catal. B**, v. 34, p. 11, 2001.

XIANG, H. et al. Shape Control of Al Nanoclusters by Ligand Size. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, p. 8522, 2009.

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

XU, X., et al. Magnetic moments and adiabatic magnetization of free cobalt clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 95, p. 237209, 2005.

- XU, Z., et al. Size-dependent catalytic activity of supported metal clusters. **Nature**, v. 372, p. 346, 1994.
- YANG, J.; LEE, J.Y.; TOO, H.-P. Size effect in thiol and amine binding to small Pt nanoparticles. **Anal. Chim. Acta**, v. 571, p. 206, 2006.
- YUAN, H.K. et al. Density-functional study of Sc_n ($n = 2 - 16$) clusters: Lowest-energy structures, electronic structure, and magnetism. **Phys. Rev. B**, v. 74, p. 144434, 2006.
- YUGE, K. Segregation of $Pt_{28}Rh_{27}$ bimetallic nanoparticles: a first-principles study. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 22, p. 245401, 2010.
- YUGE, K.; ICHIKAWA, T.; KAWAI, J. First-principles study on stability and electronic structures of Pt-Rh bimetallic nanoparticles. **Mater. Trans.**, v. 51, p. 321, 2010.
- YUGE, K. et al. Concentration effects on segregation behavior of Pt-Rh nanoparticles. **Phys. Rev. B**, v. 84, p. 085451, 2011.
- ZASADA, I.; VAN HOVE, M.A.; SOMORJAI, G.A. Reanalysis of the $Rh(111)+(2 \times 2)-3NO$ structure using automated tensor LEED. **Surf. Sci.**, v. 418, p. L89, 1998.
- ZENG, Z. et al. Density functional theory study of the energetics, electronic structure, and core-level shifts of NO adsorption on the Pt(111) surface. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 205413, 2009.
- ZENG, Z.; DA SILVA, J.L.F.; LI, W.-X. Theory of nitride oxide adsorption on transition metal (111) surfaces: A first-principles investigation. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 12, p. 2459, 2010.
- ZENG, Z.; DA SILVA, J.L.F.; LI, W.-X. Density functional theory and ab initio molecular dynamics study of NO adsorption on Pd(111) and Pt(111) surfaces. **Phys. Rev. B**, v. 81, p. 085408, 2010.
- ZHAN, L. et al. Asynchronous multicanonical basin hopping method and its application to cobalt nanoclusters. **J. Chem. Phys.**, v. 122, p. 244707, 2005.
- ZHANG, M.; FOURNIER, R. Structure of 55-atom bimetallic clusters. **J. Mol. Struct.: THEOCHEM**, v. 762, p. 49, 2006.
- ZHANG, M.; FOURNIER, R. Density-functional-theory study of 13-atom metal clusters M_{13} , $M = Ta - Pt$. **Phys. Rev. A**, v. 79, p. 043203, 2009.
- ZHANG, W. et al. The simple cubic structure of Ir clusters and the element effect on cluster structures. **Chem. Phys. Lett.**, v. 383, p. 67, 2004.
- ZHAO, J. Density-functional study of structures and electronic properties of Cd clusters. **Phys. Rev. A**, v. 64, p. 043204, 2001.
- ZHAO, J.; LUO, Y.; WANG, G. **Eur. Phys. J. D**, v. 14, p. 309, 2001.

ZHOU, J. Theoretical study of the interaction of nitric oxide with small neutral and charged silver clusters. **J. Mol. Struct. THEOCHEM**, v. 818, p. 51, 2007.

ZHU, J.F. et al. In situ high-resolution XPS studies on adsorption of NO on Pt(111). **Surf. Sci.**, v. 529, p. 384, 2003.

ZHU, P. et al. Adsorption structures of NO on Pt(111) studied by the near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy. **Surf. Sci.**, v. 565, p. 232, 2004.

APÊNDICE – Detalhes Computacionais

No presente apêndice apresentamos alguns detalhes computacionais a fim de complementarmos a metodologia empregada em nossos cálculos para os sistemas em estudo: clusters, NPs, cristais, moléculas e átomos livres (para o cálculo das energias de coesão e ligação), assim como implementados no VASP, bem como alguns testes de convergência realizados.

A.1 Parâmetros Computacionais

Nos Capítulos 3 a 7 são apresentados cálculos de primeiros princípios baseados na DFT, utilizando funcionais de troca e correlação locais PBE, exceto no Capítulo 4 onde também empregamos funcionais locais (LDA), semilocais (PBEsol e AM05), LDA+U e funcionais híbridos. As equações de KS são resolvidas usando o método PAW, assim como implementado no VASP. Em todos os cálculos, as geometrias de equilíbrio são obtidas quando as forças atômicas são menores que 0,010 eV/Å e a energia total converge para 10^{-6} eV.

Na Tabela A.1 mostramos os estados de valência para os 30 TMs e alguns dos parâmetros que controlam a convergência nos cálculos, como RCORE, EAUG e ECUT. Os estados de valência são mostrados assim como utilizados no método PAW, sendo que a parte em negrito das configurações de valência mostradas na Tabela A.1 consistem nos elétrons de semi-carço. Tais elétrons, geralmente, estão longe da banda de valência (alguns Ry de energia), mas para determinados elementos, foram incluídos nos cálculos como elétrons de valência, para a realização de um cálculo mais refinado. Logo, em todos os projetores PAW para os quais temos elétrons de semi-carço, estes foram considerados como elétrons de valência.

O parâmetro RCORE é o raio do carço, que consiste no raio de corte para a expansão das ondas parciais. Em RCORE a derivada logarítmica das funções AE e das pseudofunções de onda devem coincidir. EAUG é a energia cinética de corte para as cargas aumentadas ($(\hbar^2 / 2m) |\vec{G}_{aug}|^2 = EAUG$), onde \vec{G}_{aug} é o vetor de corte para a expansão das ondas parciais na região aumentada. ECUT é a energia de corte para a base de ondas planas

$(\hbar^2 / 2m) |\vec{G}_{cut}|^2 = ECUT$), onde \vec{G}_{cut} é o vetor de corte para a expansão em ondas planas.

Todas as ondas planas com uma energia cinética menor que ECUT são incluídas no conjunto de base.

Tabela A.1 – Metais de transição: estados de valência (estados de semi-carço em negrito) e os parâmetros RCORE (em a.u.), EAUG (em eV) e ECUT (em eV).

TM	Valência	RCORE	EAUG	ECUT	TM	Valência	RCORE	EAUG	ECUT
Sc	3s²3p⁶4s²3d¹	2,50	443,06	222,66	Ru	4p⁶5s¹4d⁷	2,50	379,03	230,43
Ti	3s²3p⁶4s²3d²	2,30	482,85	274,57	Rh	4p⁶5s¹4d⁸	2,30	483,78	271,47
V	3s²3p⁶4s¹3d⁴	2,30	526,57	263,67	Pd	4p⁶5s⁰4d¹⁰	2,30	473,07	271,10
Cr	3p⁶4s¹3d⁵	2,30	519,42	265,68	Ag	5s¹4d¹⁰	2,40	412,50	249,85
Mn	3p⁶4s²3d⁵	2,30	569,08	269,86	Cd	5s²4d¹⁰	2,30	456,11	274,34
Fe	3p⁶4s¹3d⁷	2,20	578,34	293,24	Lu	5p⁶6s²5d¹	3,00	298,80	155,01
Co	4s¹3d⁸	2,30	477,82	267,97	Hf	5p⁶6s²5d²	2,60	380,88	220,34
Ni	3p⁶4s¹3d⁹	2,00	703,44	367,94	Ta	5p⁶6s²5d³	2,50	377,42	223,67
Cu	3p⁶4s¹3d¹⁰	2,00	758,23	368,60	W	5p⁶6s²5d⁴	2,50	373,44	223,06
Zn	4s²3d¹⁰	2,30	575,89	276,73	Re	5p⁶6s²5d⁵	2,50	370,28	226,22
Y	4s²4p⁶5s²4d¹	2,60	363,26	211,64	Os	5p⁶6s²5d⁶	2,50	414,93	228,02
Zr	4s²4p⁶5s²4d²	2,50	357,08	229,84	Ir	6s¹5d⁸	2,60	318,96	210,87
Nb	4s²4p⁶5s¹4d⁴	2,20	455,66	293,23	Pt	6s¹5d⁹	2,50	358,97	230,28
Mo	4p⁶5s¹4d⁵	2,60	392,43	224,58	Au	6s¹5d¹⁰	2,50	356,67	229,95
Tc	4p⁶5s²4d⁵	2,50	384,54	228,70	Hg	6s²5d¹⁰	2,50	352,36	233,21

(i) Maiores energias de corte foram requeridas para os cálculos com o funcional AM05, sendo assim, utilizamos o dobro do valor de ECUT. Isso ocorreu devido à instabilidade na convergência gerada pelo grande número de gradientes e a região de vácuo (Mattsson *et al.*, 2008; Mattsson & Armiento, 2009), instabilidades estas que não existem para os cálculos de cristais.

(ii) Para obter os volumes de equilíbrio dos respectivos cristais dos TMs, usamos cálculos com tensor de *stress*, usando o dobro dos valores de energia de corte recomendadas no VASP, para evitar erros devido a tentativa de relaxar o volume do sistema usando um conjunto base constante. Realizamos a relaxação estrutural até a convergência, e reiniciamos o cálculo para as posições finais relaxadas, até que somente um passo iônico seja necessário para a convergência. O conjunto base é discreto e incompleto, assim, quando o volume se altera durante o cálculo com tensor de *stress*, ondas planas adicionais são acrescentadas, fato que causa pequenas mudanças descontínuas na energia, a forma de solucionar esse problema, consiste em utilizar um maior valor de energia de corte (Francis & Payne, 1990).

A.2 Testes de Convergência

Tamanho de caixa: Tanto clusters como NPs são sistemas não-periódicos, logo, faz-se importante usar a aproximação de supercélula para simular computacionalmente esses sistemas. Para isso, devemos estabelecer um determinado tamanho de caixa, já que a mesma será repetida periodicamente nas três dimensões. O tamanho dessa caixa é de suma importância, já que ele deverá ser suficiente para que não ocorram interações entre as partículas e suas imagens.

Na Tabela A.2, mostramos os testes realizados para diferentes tamanhos de caixas, para o caso de clusters com 13 átomos. Esses testes são mostrados para Ru e os resultados e conclusões são generalizados para os demais TMs. Comparamos na Tabela A.2 as energias relativas para as estruturas ICO, CUB, HBL, BBP e DSC. Tendo assim, cálculos que abrangem estruturas abertas (DSC), em camada (BBP e HBL) e fechadas (ICO e CUB) que, em geral, são estruturas sem elongações em direções preferenciais.

Tabela A.2 – Energias relativas (em eV) para os clusters de Ru₁₃, nas configurações ICO, CUB, HBL, BBP e DSC, calculadas em relação aos diferentes tamanhos de caixa cúbica (lados 9, 11, 13, 15, 17 e 19 Å). As energias são calculadas em relação ao cluster ICO.

Cluster	9 Å	11 Å	13 Å	15 Å	17 Å	19 Å
ICO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CUB	1,18	1,30	1,31	1,32	1,31	1,31
HBL	-4,09	-1,74	-1,81	-1,81	-1,81	-1,81
BBP	-6,11	-1,11	-0,91	-0,92	-0,92	-0,92
DSC	-6,51	-3,33	-3,23	-3,23	-3,23	-3,23

Os cálculos realizados no Capítulo 3 envolvem um conjunto de configurações com uma grande variedade de estruturas para cada um dos 30 TMs. Cada conjunto possui estruturas com as mais diversas particularidades, sendo que determinadas estruturas apresentam alongamentos em direções preferenciais. Logo, optamos por utilizar uma caixa cúbica de lado 17 Å para os cálculos PBE realizados no Capítulo 3, garantindo assim uma distância de 6 – 9 Å entre as superfícies dos clusters, o que é suficiente para evitar interações.

Para o caso dos cálculos envolvendo LDA+U e funcionais híbridos apresentados no Capítulo 4, utilizamos uma caixa cúbica com lado de 14 Å. Isso foi necessário devido ao alto custo computacional envolvido no uso de funcionais híbridos. A utilização da caixa de lado 14 Å foi possível porque para esses cálculos em específico, empregamos estruturas ICO, HBL e DSC, estruturas testadas na Tabela A.2. Tal tamanho de caixa permitiu manter uma

distância igual ou superior a 6 Å entre os clusters e suas imagens, distância suficiente para evitar interações.

A partir dos testes para tamanhos de caixas, chegamos a conclusão que uma região de vácuo igual ou superior a 6 Å é suficiente para evitar interações com as imagens periódicas dos clusters. Usando esse conhecimento, escolhemos para as NPs de 55 átomos, tamanhos de caixas de 22 Å para os cálculos do Capítulo 6 e caixas de tamanho 25 Å para os cálculos do Capítulo 7, onde estudamos NPs com ligantes.

Energia de corte: Consiste na energia de corte para a base de ondas planas, assim como especificado na seção A.1. Na Tabela A.3, mostramos os testes realizados para diferentes valores de ECUT, para o caso dos clusters com 13 átomos. Os testes são mostrados para Ru e os resultados e conclusões são generalizados para os demais TMs. Comparamos na Tabela A.3 as energias relativas para as estruturas ICO, CUB, HBL, BBP e DSC.

Tabela A.3 – Energias relativas (em eV) para os clusters de Ru₁₃ para uma caixa de tamanho 14 Å, nas configurações ICO, CUB, HBL, BBP e DSC, calculadas em relação aos diferentes valores de ECUT, variados de 50 em 50 eV (o valor padrão no VASP para Ru é ECUT = 230,43 eV). As energias são calculadas em relação ao cluster ICO.

Cluster	130,43 eV	180,43 eV	230,43 eV	280,43 eV	330,43 eV	380,43 eV
ICO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CUB	1,07	1,33	1,31	1,32	1,32	1,31
HBL	-2,92	-1,97	-1,78	-1,78	-1,77	-1,78
BBP	-0,76	-1,08	-0,84	-0,84	-0,83	-0,82
DSC	3,58	-2,96	-2,81	-2,81	-2,80	-2,80

Da Tabela A.3 observamos claramente que os valores padrões sugeridos pelo VASP são suficientes para o corte da base de ondas planas dos cálculos que realizamos.

Pontos \vec{k} : Clusters e NPs, assim como moléculas, não possuem periodicidade no espaço real, logo, para a integração na ZB, empregamos um único ponto \vec{k} (ponto Γ). Realizamos cálculos para alguns sistemas selecionados, utilizando um número maior de pontos \vec{k} , (2x2x2) (que representa 8 pontos \vec{k} na ZB), com a finalidade de checarmos a precisão dos nossos resultados para as partículas. Encontramos diferenças desprezíveis e, assim, os resultados apresentados são para cálculos usando um único ponto \vec{k} . Seguindo essa mesma idéia, para as moléculas de NO, PH₃, SH₂ e PH₂ em fase gasosa, também empregamos um único ponto \vec{k} (ponto Γ).

Para os sistemas cristalinos empregamos uma grande densidade de pontos \vec{k} , com \vec{k} - *mesh* variando entre (8x8x8) e (20x20x20) e entre (7x7x4) e (19x19x10), dependendo da rede cristalina em questão. Para maiores detalhes sobre testes de convergência de pontos \vec{k} para clusters e cristais de TMs a referência Piotrowski (2009) pode ser consultada.

Cálculo para átomos livres: Para obtenção da energia de coesão, E_{coh} , para os cristais e da energia de ligação, E_b , para os clusters, fez-se necessário o cálculo da energia total do estado fundamental de átomos livres. Para isso realizamos um cálculo atômico, mantendo os mesmos níveis de aproximação que foram utilizados no cálculo dos cristais e partículas. A aproximação de supercélula foi mantida também para o átomo livre, onde as condições periódicas de contorno são aplicadas. Empregamos uma caixa ortorrômbica com dimensões 17,00x17,25x17,50 Å³ (Capítulo 3) e 14,00x14,25x14,50 Å³ (Capítulo 4) que faz com que a interação entre o átomo livre em uma célula e suas imagens periódicas sejam desprezíveis. Para a integração da ZB utilizamos apenas o ponto Γ .