

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
CÂMPUS CORNÉLIO PROCÓPIO**

JÔNATAS FAVOTTO DALMEDICO

**ESTUDO DA INTERAÇÃO DE MOLÉCULAS DE MONÓXIDO DE
CARBONO EM NANOPARTÍCULAS DE PLATINA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA
PPGEM**

**CORNÉLIO PROCÓPIO
2021**

JÔNATAS FAVOTTO DALMEDICO

**ESTUDO DA INTERAÇÃO DE MOLÉCULAS DE MONÓXIDO DE CARBONO EM
NANOPARTÍCULAS DE PLATINA**

**Study of the Interaction of Carbon Monoxide Molecules in Platinum
Nanoparticles**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Fernando José Antônio

Coorientador: Vagner Alexandre Rigo

CORNÉLIO PROCÓPIO

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho licenciado para fins não comerciais, desde que atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Cornélio Procópio**



JONATAS FAVOTTO DALMEDICO

ESTUDO DA INTERAÇÃO DE MOLÉCULAS DE MONÓXIDO DE CARBONO EM NANOPARTÍCULAS DE PLATINA

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Ciências Mecânicas.

Data de aprovação: 09 de Junho de 2021

Prof Fernando Jose Antonio, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof Mauricio Jeomar Piotrowski, Doutorado - Universidade Federal de Pelotas (Ufpel)

Prof Yuri Vinicius Bruschi De Santana, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 09/06/2021.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, CAPES, pelo auxílio e apoio financeiro que tornaram possível a elaboração desse trabalho.

A oportunidade, vital para o desenvolvimento dessa pesquisa, do auxílio do CENAPAD-SP (Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo), projeto UNICAMP / FINEP – MCT; e também pelo auxílio do Centro de Computação Científica e Tecnológica da UTFPR-CP (CCCT-CP).

RESUMO

DALMEDICO, Jônatas Favotto. ESTUDO DA INTERAÇÃO DE MOLÉCULAS DE MONÓXIDO DE CARBONO EM NANOPARTÍCULAS DE PLATINA. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Cornélio Procópio, 2021.

A catálise química de substâncias desempenha um papel essencial em muitas atividades econômicas e também é muito estudada para aplicações tecnológicas. Este é o caso de células de combustível, onde a catálise promove a conversão de combustíveis em eletricidade e também na conversão do dióxido de carbono em outros materiais, por exemplo. Nesse contexto, nanocatalisadores podem ser mais eficientes e seletivos na promoção das reações desejadas. Em particular, nanopartículas de platina (*Pt*) atuam como catalisadores de combustíveis em geral e podem ser empregadas em células de combustível e outras aplicações onde se requer um catalisador eficiente. Entretanto, muitas vezes, os produtos das reações catalisadas pela platina podem permanecer ligados à superfície do metal de forma permanente, limitando a vida útil do catalisador. Tal processo é comumente chamado de envenenamento catalítico. Este é o caso de moléculas de monóxido de carbono (*CO*), cuja remoção da superfície do catalisador é essencial para elevar a vida útil do mesmo. Neste trabalho, avaliou-se os efeitos da adsorção de moléculas de monóxido de carbono em sítios da superfície de nanopartículas de platina com 13 átomos em formato de icosaedro. Para tal, empregou-se cálculos computacionais, por meio da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), onde foram analisadas as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas. Para montagem sistemática dos modelos atomísticos das nanopartículas com moléculas de *CO* adsorvidas, foi implementado um código em linguagem *Python*. Dessa forma, foi modelada uma enorme quantidade de possibilidades de coberturas de *CO* adsorvidas na superfície da nanopartícula. De forma geral, os resultados mostraram que a intensidade da energia de adsorção por molécula de *CO* adsorvida reduz com o aumento no número de moléculas adsorvidas. A estrutura com duas moléculas de *CO* adsorvidas em sítios diametralmente opostos da nanopartícula apresenta a maior magnitude de energia de adsorção encontrada e também a menor distância de ligação entre o átomo de platina da superfície e o átomo de carbono. Ainda, a distância média de ligação em cada molécula reduziu-se de forma aproximadamente linear com a elevação da cobertura de sítios de superfície, enquanto o raio médio das nanopartículas aumentou. Notou-se uma transferência de carga em relação aos sistemas isolados, fato que auxiliou a entender as variações energéticas e estruturais encontradas. Também se verificou que o magnetismo das nanopartículas de platina foi afetado e, em geral, reduziu com a elevação do número de moléculas adsorvidas.

Palavras-chave: Nanopartículas. platina. Catálise. Monóxido de carbono. Teoria do Funcional da Densidade.

ABSTRACT

DALMEDICO, Jônatas Favotto. STUDY OF THE INTERACTION OF CARBON MONOXIDE MOLECULES IN PLATINUM NANOPARTICLES. 2021. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Cornélio Procópio, 2021.

Chemical catalysis of substances plays an essential role in many economic activities and is also widely studied for technological applications. This is the case for fuel cells, where catalysis promotes the conversion of fuels into electricity. Also, in the conversion of carbon dioxide into other materials, for example. In this context, nanocatalysts can be more efficient and selective in promoting the desired reactions. In particular, platinum nanoparticles (*Pt*) act as fuel catalysts in general and can be used in fuel cells and other applications where an efficient catalyst is required. However, the products of the reactions catalyzed by platinum can often remain permanently attached to the metal surface, limiting the lifetime of the catalyst. Such a process is commonly called catalyst poisoning. This is the case of carbon monoxide (*CO*) molecules, whose removal from the catalyst surface is essential to increase its lifetime. In this work, the adsorption effects between carbon monoxide molecules and platinum nanoparticle surface sites were evaluated. For this matter, is considered an icosahedron nanoparticle structure of 13 atoms. For this purpose, computational calculations were used, using the Density Functional Theory (DFT), where the structural, energetic, and electronic properties were analyzed. For systematic assembly of the atomistic models of the nanoparticles with *CO* adsorbed molecules, a code in Python language was implemented. All the possibilities of covering surface atoms of the nanoparticle by *CO* adsorption were considered. In general, the results showed that the intensity of the adsorption energy per adsorbed *CO* molecule reduces with the increase in the number of adsorbed molecules. The structure with two *CO* molecules adsorbed at diametrically opposite sites on the nanoparticle has the highest magnitude of adsorption energy found and also the shortest bonding distance between the platinum atom on the surface and the carbon atom. In addition, the average bonding distance between the carbon and oxygen atoms was reduced approximately linearly with the increase in the coverage of surface sites, while the average radius of the nanoparticles increased. There was a charge transfer in relation to the isolated systems, a fact that helped to understand the energetic and structural variations found. It was also found that the magnetism of platinum nanoparticles was affected and tended to decrease with the increase in the number of adsorbed molecules.

Keywords: Nanoparticles. Platinum. Catalysis. Carbon Monoxide. Density Functional Theory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Áreas de aplicação da nanotecnologia.	8
Figura 2 – Condições de confinamento em (a) uma nanopartícula, (b) um nanotubo de carbono, (c) grafeno e (d) na estrutura cristalina periódica BCC de um metal.	10
Figura 3 – Modelo conceitual de envenenamento na superfície do catalisador.	13
Figura 4 – Nanopartículas relaxadas de Ni ₁₃ O ₂ , as quais adsorveram dois átomos de oxigênio em posições de superfície diferentes. Energia de ligação de barreira, magnetização e transferência de carga por átomo de O.	16
Figura 5 – Relação de dependência entre tamanho da nanopartícula e a energia de adsorção em kj/mol, intersecção das curvas de tendência para os casos das nanopartículas de platina e paládio.	18
Figura 6 – Reação de catálise na formação do (a) metano CH ₄ e (b) monóxido de carbono CO.	20
Figura 7 – Sítios de adsorção de moléculas de CO sobre a superfície de platina (111). À esquerda é apresentada a energia de adsorção dos sítios <i>top</i> , <i>bridge</i> e <i>hollow</i> . À direita é mostrada a vista superior dos locais de adsorção.	22
Figura 8 – Erwin Schrödinger, um dos ganhadores do prêmio Nobel em física de 1933 por conta de contribuições na descrição atômica.	23
Figura 9 – Da esquerda para a direita: Pierre C. Hohenberg, Walter Kohn e Lu Jeu Sham.	26
Figura 10 – Diagrama de blocos da resolução das equações de Kohn e Sham.	30
Figura 11 - Representação do pseudopotencial (a) e a pseudofunção de onda e o orbital HF 3s do argônio (b). Nota: r_c é o mesmo que R_c	39
Figura 12 - Representação do fluxograma do algoritmo.	45
Figura 13 - Nanopartícula de Pt ₁₃ com moléculas de CO adsorvidas em superfícies, com (a) duas e (b) doze moléculas de CO.	49
Figura 14 – Geometrias com cobertura de CO na superfície da nanopartícula de Pt ₁₃ para: (a) duas moléculas de CO ancoradas em sítios vizinhos, (b) em dois sítios segundos vizinhos e (c) diametralmente opostas. As distâncias de ligação apontadas estão em Å.	50
Figura 15 - Nanopartícula de Pt ₅₅ (a) sem adsorção e (b) com adsorção de moléculas de OH. (c) Nanotubo de carbono com moléculas de OH adsorvidas.	51
Figura 16 – Estruturas geométricas iniciais, construídas para nanopartículas de platina com moléculas de CO adsorvidas. Essa organização considerando as linhas como o número de grupos CO adsorvidos e as colunas como o arranjo. As esferas douradas, vermelhas e azuis representam átomos de Pt, O e C respectivamente.	52
Figura 17 – Estruturas geométricas otimizadas para as nanopartículas de platina com adsorção de moléculas de CO, seguindo a organização que considera as linhas como o número de grupos CO adsorvidos e as colunas como o arranjo.	54
Figura 18 – Geometrias com uma e duas moléculas de CO adsorvidas sobre a nanopartícula de Pt ₁₃ . Estrutura com (a) um CO adsorvido, (b) duas moléculas adsorvidas em sítios vizinhos, (c) em dois sítios segundos vizinhos e (d) diametralmente opostas. As distâncias de ligação apontadas na imagem são dadas em Å.	56
Figura 19 – Energia de adsorção por molécula de CO, E_a/n em função de n (a) considerando todas as geometrias analisadas e (b) considerando apenas as geometrias que mantém a simetria icosaédrica após a otimização.	57
Figura 20 – Variação radial Δr_i dos átomos de superfície de nanopartículas após relaxamento.	61
Figura 21 – Gráfico de ΔR_{nm} em função de n desconsiderando geometrias distorcidas.	62

Figura 22 – Gráfico de R_{av} em função de n desconsiderando geometrias distorcidas. A linha tracejada ($R_{av} = 2,625 \text{ \AA}$) corresponde ao raio médio da partícula Pt_{13} isolada.	63
Figura 23 – Distância de ligação da molécula de CO (d_{CO}) em função do número de moléculas adsorvidas (n), para (a) considerando todas as geometrias analisadas, (b) desconsiderando geometrias distorcidas e (c) o mesmo que (a), mas indicando no detalhe a distância de ligação do CO isolado (fase gasosa).....	64
Figura 24 – Gráfico de d_{PtC} em função de n (a) considerando todas as geometrias analisadas e (b) desconsiderando geometrias distorcidas. A referência remete a um artigo em que d_{PtC} possui valor $1,830 \text{ \AA}$	66
Figura 25 – Distância de ligação média d_{CO} em função de d_{PtC} (a) considerando todas as geometrias analisadas e (b) desconsiderando geometrias distorcidas. (c) Ajuste dos dados do item (a); a tendência dos dados segue uma reta de inclinação $-0,13937$ ($R^2 = 0,6133$). (d) Ajuste dos dados do item (b); a tendência dos dados segue uma reta de inclinação $-0,14093$ ($R^2 = 0,7086$).	67
Figura 26 – (a) Gráfico de E_a/n em função de d_{CO} considerando as geometrias analisadas. (b) Gráfico de E_a/n em função de d_{CO} desconsiderando geometrias distorcidas. (c) Ajuste dos dados do item (a); a tendência dos dados segue uma reta de inclinação $-20,5702$ ($R^2 = 0,2258$), desconsiderando as geometrias $3CO/Pt_{13}^b$, $4CO/Pt_{13}^f$ e $12CO/Pt_{13}^a$. (d) Ajuste dos dados do item (b); a tendência dos dados segue uma reta de inclinação $-25,2124$ ($R^2 = 0,5035$), desconsiderando as mesmas geometrias.	68
Figura 27 – Energia de adsorção do monóxido de carbono em função do número de átomos das nanopartículas em (a) escala logarítmica no eixo x e (b) escala convencional. O ponto azul nas figuras representa o resultado encontrado neste estudo para uma molécula de CO adsorvida na nanopartícula Pt_{13}	72
Figura 28 – Ilustração de (a) número de coordenação e (b) número de coordenação generalizado.	73
Figura 29 – (a) Número de coordenação generalizado de primeira ordem médio dos sítios que recebem adsorção em função da energia de adsorção por molécula de CO adsorvido na nanopartícula. (b) Número de coordenação generalizado de primeira ordem médio dos sítios que recebem adsorção em função da energia de adsorção por molécula de CO adsorvido na nanopartícula, excluindo as nanopartículas com distorção de geometria.	74
Figura 30 – (a) Número de coordenação generalizado de segunda ordem médio dos sítios que recebem adsorção em função da energia de adsorção por molécula de CO adsorvido na nanopartícula. (b) Número de coordenação generalizado de segunda ordem médio dos sítios que recebem adsorção em função da energia de adsorção por molécula de CO adsorvido na nanopartícula, excluindo as nanopartículas com distorção de geometria.	75
Figura 31 – Relação da quantidade de grupos CO adsorvidos na superfície com o número de coordenação generalizado de primeira ordem médio considerando (a) todas as estruturas estudadas e (b) excluindo as nanopartículas distorcidas.....	76
Figura 32 – Relação da quantidade de monóxidos de carbono na superfície com o número de coordenação generalizado de segunda ordem médio (a) considerando todas as nanopartículas estudadas e (b) excluindo as nanopartículas distorcidas.....	77
Figura 33 – Comparação de energia de adsorção/formação com número de coordenação generalizado de (a) primeira ordem e (b) segunda ordem.	78
Figura 34 – Densidade de carga total para as geometrias, de configuração “a”, (a) $1CO/Pt_{13}$ e (b) $12CO/Pt_{13}$. As duas figuras apresentam a densidade de carga com isovalor $1,14 \text{ eV/\AA}^3$. .	79

Figura 35 – Densidade de magnetização dos sistemas avaliados para o isovalor $\pm 0,003 \text{ eV/\AA}^3$, onde azul representa valores positivos (<i>spin up</i>) e amarelo representam valores negativos (<i>spin down</i>).	81
Figura 36 – Momento magnético total das nanopartículas com moléculas de CO adsorvidas em superfície (a) com todas as geometrias (b) apenas com geometrias no formato icosaédrico.	82
Figura 37 – Diferença de carga de Bader entre o sistema adsorvido e a nanopartícula pristina e a molécula de monóxido de carbono isolada. Átomos de cor azul ganham elétrons e átomos em vermelho doam elétrons.	84
Figura 38 – Diferença de carga de Bader entre o sistema adsorvido e a carga da camada de valência de cada átomo. Átomos de cor azul ganham elétrons e átomos em vermelho doam elétrons em relação à valência do átomo isolado.	86
Figura 39 – Diferença de carga de Bader entre o sistema adsorvido e a carga da camada de valência em função (a) do aumento de monóxidos de carbono e (b) da distância superficial entre essas moléculas. Átomos de cor azul ganham elétrons e átomos em vermelho doam elétrons.	87
Figura 40 - Representação de (a) coordenadas esféricas e (b) coordenadas cilíndricas.	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades de Adsorção de grupos CO, NO e OH em nanopartículas de Cu ₁₃ , Pt ₇ Cu ₆ e Pt ₁₃ , considerando a estrutura de menor energia.	17
Tabela 2 – Energia de adsorção de uma molécula de CO sobre nanopartículas não icosaédricas, superfície (111) e nanopartícula icosaédrica.	19
Tabela 3 – Energia de adsorção (eV) de CO para funcionais PBE, PBE otimizado vdW-DF e BBE vdW-DF2 em superfície de platina (111), funcional PBE em nanopartícula de baixa coordenação 1CO/Pt ₁₃ , e PBE vdW-DF3 em nanopartícula icosaédrica 1CO/Pt ₁₃ ^a simulada neste trabalho.	69
Tabela 4 – Distâncias de ligação d _{PtC} (Å) e d _{CO} (Å) para funcionais PBE, PBE otimizado vdW-DF e BBE vdW-DF2 em superfície de platina (111), funcional PBE em nanopartícula de baixa coordenação 1CO/Pt ₁₃ , e PBE vdW-DF3 em nanopartícula icosaédrica 1CO/Pt ₁₃ ^a simulada neste trabalho.	69

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
1.1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
1.1.1	Processo Catalítico com Monóxido de carbono em Nanopartículas.....	19
1.1.2	Adsorção de CO em Nanopartículas e Superfícies de Pt(111).....	20
2	METODOLOGIA.....	23
2.1	TEORIA DE SCHRÖDINGER.....	23
2.2	TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE.....	26
2.3	FUNCIONAL DE TROCA E CORRELAÇÃO	30
2.3.1	Aproximação de Densidade Local (LDA).....	31
2.3.2	Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA).....	32
2.3.3	Funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)	34
2.4	FUNÇÃO DE OCUPAÇÃO EM METAIS	35
2.5	PSEUDOPOTENCIAIS (PP).....	38
2.5.1	Pseudopotenciais de Norma Conservada	39
2.5.2	Projeter de Ondas Aumentadas (PAW)	40
2.6	CÁLCULOS COMPUTACIONAIS.....	41
2.7	CONSTRUÇÃO DE CONFIGURAÇÕES ATOMÍSTICAS	43
2.8	ALGORITMO PARA MONTAGEM DE MODELOS	44
2.8.1	Leitura e Armazenamento de Coordenadas dos Átomos de Superfície.....	45
2.8.2	Separação dos Átomos de Superfície e Cálculo de Seu Raio ao C.G.	46
2.8.3	Conversão para Coordenadas Esféricas ou Cilíndricas	46
2.8.4	Alinhar Moléculas e Criação de Cobertura de Moléculas	47
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
3.1	IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL	48
3.2	ANÁLISE ESTRUTURAL E ENERGÉTICA	51
3.2.1	Análise Energética.....	56
3.2.2	Variação Radial das Nanopartículas.....	59
3.2.3	Propriedades do Adsorvido	64
3.3	NÚMERO DE COORDENAÇÃO GENERALIZADO	70
3.4	PROPRIEDADES ELETRÔNICAS	78
3.4.1	Magnetização.....	79
3.4.2	Análise de Bader	83
4	CONCLUSÕES.....	88
	REFERÊNCIAS	90
	APÊNDICE A	99
	APÊNDICE B.....	100
	APÊNDICE C.....	104
	APÊNDICE D	113

1 INTRODUÇÃO

Desde o seu surgimento na década de 1980, a nanociência e a nanotecnologia vêm se tornando mais relevantes no estado da arte da pesquisa científica (NEGIN, ALI, *et al.*, 2016). Muitos produtos já empregam a nanotecnologia em algum ponto do seu desenvolvimento ou composição, enquanto em outras áreas a nanociência aponta para a possibilidade de avanços significativos. Isso se verifica, por exemplo, na indústria de extração e refino de petróleo (KHALIL, JAN, *et al.*, 2017, NEGIN, ALI, *et al.*, 2016, ROHALLAH HASHEMI, N.NASSAR, *et al.*, 2014), em células de combustível de alta performance (SUN, REN, *et al.*, 2019), em membranas para purificação de água (JUN, MUBARAK, *et al.*, 2018, YING, YING, *et al.*, 2017), melhorias em células solares (WANG, H., LIANG, X., WANG, J., *et al.*, 2020), na melhor transferência de calor (BERNAL, DI PIERRO, *et al.*, 2018), em aplicações médicas (BAYDA, ADEEL, *et al.*, 2020, EDWARDS, 2014), e outras. Na Figura 1 temos alguns campos de aplicação da nanotecnologia e também tipos de nanomateriais empregados.

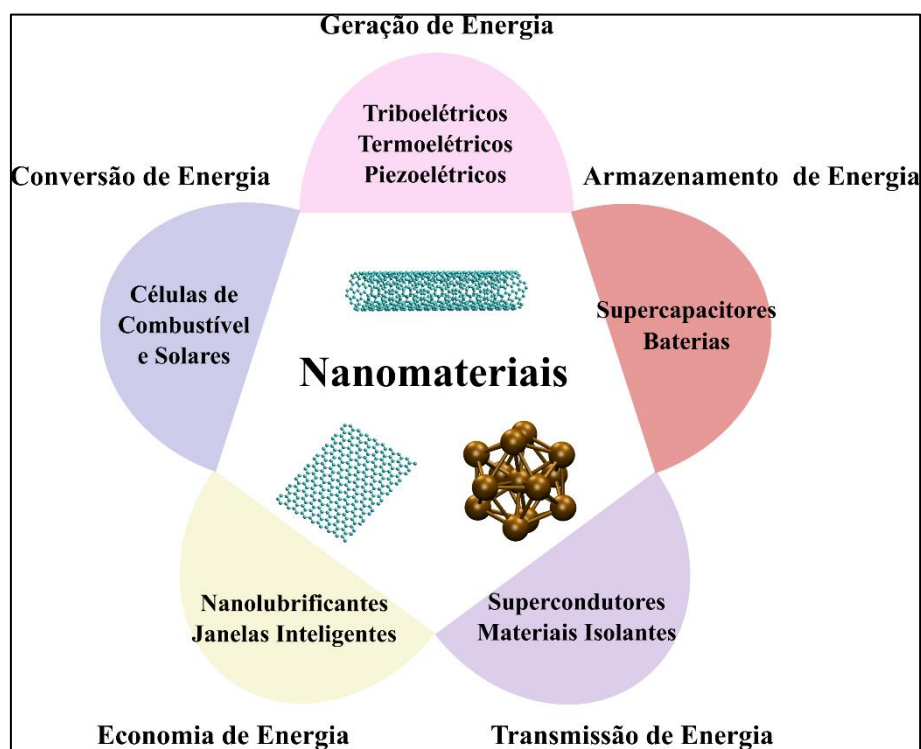


Figura 1 – Áreas de aplicação da nanotecnologia.

Fonte: (WANG, H., LIANG, X., WANG, J., *et al.*, 2020) adaptado.

A nanociência estuda as propriedades e fenômenos de materiais na escala atômica e molecular, tipicamente no intervalo entre 1 e 100 nanômetros (BAYDA, ADEEL, *et al.*, 2020, MULVANEY, 2015). Em geral, o seu foco está na relação que essas propriedades apresentam em função da variação do tamanho e formato desses materiais. Por outro lado, a aplicação do conhecimento obtido por meio da nanociência em técnicas ou produtos em geral chama-se nanotecnologia (MULVANEY, 2015).

Se comparados ao comportamento na escala mesoscópica, ou seja, na escala intermediária entre as escalas micro e macroscópicas, os nanomateriais podem apresentar alteração em suas propriedades devido ao confinamento quântico que pode se manifestar na escala nanoscópica (MOSER, 2011, MULVANEY, 2015). Também, na escala nanométrica, efeitos de superfície passam a ter uma maior contribuição nas propriedades do material. Isso ocorre pois existe uma maior fração de átomos expostos à superfície do nanomaterial (NEGIN, ALI, *et al.*, 2016). Desta forma, as alterações que podem ocorrer no material, quando este está em dimensões nanométricas, abrem um horizonte amplo para novas descobertas científicas e desenvolvimento de dispositivos e novos materiais com propriedades melhoradas ou completamente originais.

Nanomateriais e nanoestruturas podem ser confinados na escala nanométrica ao longo de uma, duas ou três dimensões. De forma equivalente, o material pode apresentar simetria periódica na direção que não está confinada na escala nanométrica. De acordo com a segunda definição, classifica-se os materiais de acordo com o número de dimensões onde estes apresentam periodicidade, sendo os materiais adimensionais 0D, materiais unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) ou tridimensionais (3D), aqueles onde existe simetria translacional periódica em nenhuma (zero), em uma, em duas ou em três dimensões respectivamente (TIWARI, TIWARI, *et al.*, 2012). Como exemplo de nanomateriais 0D pode-se citar nanopartículas NP (LALETINA, MAMATKULOV, *et al.*, 2017, TIWARI, TIWARI, *et al.*, 2012), enquanto nanotubos de carbono (CNTs) (JUN, MUBARAK, *et al.*, 2018, SUN, REN, *et al.*, 2019, TIWARI, TIWARI, *et al.*, 2012, WANG, H., LIANG, X., WANG, J., *et al.*, 2020) são exemplos de nanomateriais 1D. Também formado apenas por átomos de carbono, o grafeno é um exemplo de material 2D (BERNAL, DI PIERRO, *et al.*, 2018, JUN, MUBARAK, *et al.*, 2018, TIWARI, TIWARI, *et al.*, 2012, WANG, H., LIANG,

X., WANG, J., *et al.*, 2020). Finalmente, a rede cristalina periódica de um metal (estrutura cúbica de corpo centrado BCC), por exemplo, é um caso de material 3D (TIWARI, TIWARI, *et al.*, 2012, WANG, H., LIANG, X., WANG, J., *et al.*, 2020). A Figura 2 apresenta um sumário esquemático das condições de confinamento em que se pode encontrar um material.

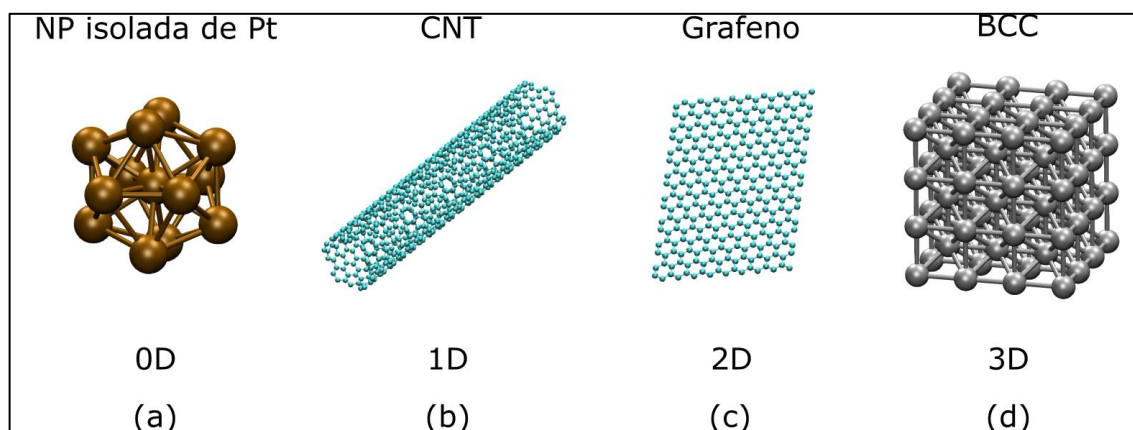


Figura 2 – Condições de confinamento em (a) uma nanopartícula, (b) um nanotubo de carbono, (c) grafeno e (d) na estrutura cristalina periódica BCC de um metal.

Fonte: Autoria própria.

Nanopartículas são classificadas como 0D e podem apresentar propriedades físicas e químicas alteráveis com a adição ou retirada de um único átomo de sua estrutura atômica (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015), assim como as propriedades catalíticas e de adsorção, ajustáveis através do controle do tamanho e forma da partícula metálica durante o processo de sua síntese (ROLDAN CUENYA, BEHAFARID, 2015). A sua funcionalidade está ligada à aplicações em diversos campos, dos quais podemos destacar reações de catálise na indústria de extração e refino de petróleo e em células de combustível (BERNAL, DI PIERRO, *et al.*, 2018, KHALIL, JAN, *et al.*, 2017, NEGIN, ALI, *et al.*, 2016, ROHALLAH HASHEMI, N.NASSAR, *et al.*, 2014, SUN, REN, *et al.*, 2019), aplicações aeroespaciais, na área eletrônica, farmacêuticas e biomédica, na construção de materiais inteligentes e na produção de energia (KHALIL, JAN, *et al.*, 2017, NEGIN, ALI, *et al.*, 2016).

Um campo de aplicação das nanopartículas que merece destaque é a catálise. Para essa finalidade podem ser explorados os metais, que correspondem a dois terços dos elementos contidos na tabela periódica, e até semicondutores (PARVIZI, TAYEBEE, *et al.*, 2019). Algumas das principais propriedades das

estruturas metálicas são os baixos potenciais de ionização e eletronegatividade, que os tornam muito reativos e instáveis, facilitando a perda de elétrons em uma reação química; por isso, ao reagirem com moléculas estáveis, favorecem a reação com o átomo de oxigênio (NEGIN, ALI, *et al.*, 2016). Desse modo, nanopartículas metálicas são cruciais para o projeto de novos nanocatalisadores com propriedades catalíticas melhoradas (LALETINA, MAMATKULOV, *et al.*, 2017).

Em especial, nanopartículas de platina são largamente estudadas no desenvolvimento de novos nanocatalisadores e empregadas em reações catalíticas tanto mono quanto bimetálicas (FERRANDO, JELLINEK, *et al.*, 2008). Em comparação com superfícies, como a (111), pela sua baixa coordenação, nanopartículas de platina possuem uma maior magnitude de energia de adsorção, contribuindo em reações catalíticas com, por exemplo, grupos moleculares *CO* e *NO*. Isso se deve também ao fato de que uma das características de metais de transição (MT), como a platina, é a sua alta atividade catalítica e a preferência pela adsorção de um grupo molecular por sítio livre através de uma única ligação química, com algumas exceções apresentando outros tipos de sítios de ligação (LALETINA, MAMATKULOV, *et al.*, 2017).

Alguns estudos envolvendo nanocatalisadores têm se voltado para o campo de energia renovável. A reação de eletro-redução do CO_2 (CORR) vem se mostrando uma promessa para converter gases de efeito estufa em combustíveis e insumos para a indústria química, sendo assim uma fonte de energia limpa e lucrativa (KATAYAMA, NATTINO, *et al.*, 2018). Para essa reação, nanopartículas de composições mono e bimetálicas vêm sendo otimizadas com os metais *Pd*, *Ni*, *Cu*, *Pt*, *Fe*, *Ti*, *Ga* e outros, na busca de uma CORR mais eficiente (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015, DEAN, YANG, *et al.*, 2018, GALE ACADEMIC ONEFILE, 2018, 2019, KATAYAMA, NATTINO, *et al.*, 2018, ZHANG, LIN, *et al.*, 2020). Porém, o processo de adsorção de grupos moleculares na superfície dessas nanopartículas está diretamente relacionado ao tamanho, estrutura e composição do nanocatalisador (BATISTA, SILVA, *et al.*, 2019). Por isso, o desafio é desenvolver uma nanopartícula metálica mais ativa e seletiva para a CORR ao mesmo tempo que se apresenta viável à escala industrial (ROLDAN CUENYA, BEHAFARID, 2015).

Um dos conceitos fundamentais da catálise é o princípio de Sabatier que propõe a presença de um composto intermediário instável formado pela superfície do

catalisador e ao menos um reagente. Esse intermediário precisa ser suficientemente estável e volátil para a formação do produto (DEUTSCHMANN, KNÖZINGER, *et al.*, 2011). Isso ocorre quando a interação possui alta atividade química entre reagentes e catalisadores, porém o composto intermediário continua ligado a superfície do catalisador em caso de uma interação muito forte. Nesse contexto, a formação dessa ligação permanente é definida como envenenamento catalítico e é fator relevante em qualquer processo de catálise quanto à quantidade efetiva de sítios ativos na superfície do catalisador (BAYRAM, FINKE, 2012). Por definição, o envenenamento se dá pela adsorção química de qualquer participante da reação como produtos, intermediários e impurezas, causando mudanças eletrônicas e geométricas na superfície da nanopartícula (BARTHOLOMEW, 2001).

O chamado envenenamento catalítico de nanopartículas nada mais é do que a ligação química de moléculas que, buscando o menor estado de energia, se ligam de forma permanente à superfície do catalisador (por meio da adsorção em superfície) e não se desprendem da superfície mesmo após o fim do processo de catálise, diminuindo assim o número de sítios de superfície livres do catalisador (BATISTA, SILVA, *et al.*, 2019). A adsorção de radicais na superfície da partícula pode ocorrer por meio de reações físico-químicas. No caso de reações físicas, onde ocorre transformações físicas sem formar novas substâncias, a adsorção depende de interações eletrostáticas entre resíduos com afinidade hidrofílica/hidrofóbica, por camada protetora/estabilizadora e pelo grupo molecular a ser absorvido. A adsorção de origem química provoca mudanças na composição química dos reagentes ao formar produtos, e.g., reações específicas como catálise, conjugação direta e ligantes reativos (TAPEINOS, 2018).

Na Figura 3, há uma representação de envenenamento catalítico na hidrogenação do etileno onde houve adsorção de átomos de enxofre (*S*) no catalisador (*M*). Além de bloquear de 3 a 4 sítios livres na superfície, a ligação química do *S* com o metal muda eletronicamente os sítios livres adjacentes. Sua influência na região modifica a habilidade desses átomos em adsorver e/ou dissociar outras moléculas de etileno, por fim, causando mudanças drásticas nas propriedades catalíticas e estruturais (BARTHOLOMEW, 2001).

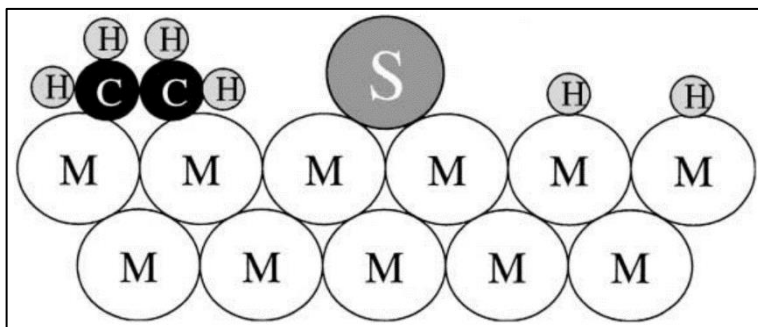


Figura 3 – Modelo conceitual de envenenamento na superfície do catalisador.

Fonte: (BARTHOLOMEW, 2001).

Como mencionado anteriormente, a reação de redução de CO_2 pode permitir a produção de combustível, ao mesmo tempo que aliviar os problemas das emissões de CO_2 na atmosfera, e solucionar a demanda energética global (LI, PENG, *et al.*, 2016). Nesse contexto, é possível encontrar reações catalíticas diferentes na literatura e uma delas é a reação de redução fotocatalítica de CO_2 em combustíveis fósseis, como CH_3OH e CH_4 , que é igualmente uma estratégia promissora no armazenamento de energia renovável e redução de emissões de CO_2 (HAN, WANG, *et al.*, 2020).

Outro processo importante é a oxidação catalítica de álcoois; um processo essencial responsável pela conversão de energia, produção de insumos químicos e farmacêuticos intermediários para a indústria (LIU, WANG, *et al.*, 2018). Todavia, nota-se que a redução do CO_2 pode resultar na formação do monóxido de carbono como composto intermediário ou produto final da catálise (LI, PENG, *et al.*, 2016), podendo ocorrer envenenamento (HAN, WANG, *et al.*, 2020). Por isso, o conhecimento sobre como um CO ocupa e desocupa um sítio de superfície de platina é importante e pode fornecer informações da dinâmica do CO adsorvido e a oxidação dessa molécula frente a condições eletroquímicas do sistema (FARIAS, BUSÓ-ROGERO, *et al.*, 2017).

Alguns trabalhos da literatura apresentam análises de reações de redução do CO_2 e o manuseio de moléculas de CO adsorvidas. O estudo de autor Verga e coautores (VERGA, RUSSELL, *et al.*, 2018) analisa a interação de O , CO e etanol com nanopartículas de platina de estrutura octaédrica cúbica até 147 átomos, posicionadas na superfície de uma folha de grafeno contendo até 720 átomos de carbono. Foi mostrada a relação inversa entre o tamanho da nanopartícula e a energia de adsorção, sendo que o efeito da variação de tamanho é mais relevante para a adsorção de O e CO do que para o etanol. Além disso, ao colocar nanopartículas de platina sobre a

folha de grafeno, ocorreu um enfraquecimento da energia de adsorção em todos os grupos adsorvidos. Todavia, esse efeito se torna menos predominante em nanopartículas maiores, sendo significativo apenas com a menor nanopartícula de platina, Pt_{13} . O trabalho conclui que seria possível provocar a interação da nanopartícula de platina com grupos adsorvidos específicos ao modificar parâmetros diferentes do catalisador.

A oxidação catalítica de álcoois, nas fases líquido e gasoso, foi analisada por Liu e coautores (LIU, WANG, *et al.*, 2018) em nanopartículas de platina de tamanho controlado. Dentre os álcoois estudados estão o metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol e 2-butanol. Comparou-se a energia de ativação e a taxa de reação (*turnover rate*) entre as fases líquida e gasosa na interação com nanopartículas de platina. A mesma comparação foi feita entre o tamanho da nanopartícula com a taxa de reação e a análise de sua seletividade. Foram realizados simulações e experimentos de reações desses álcoois na superfície da nanopartícula de platina em fase líquida e gasosa, e em diferentes orientações moleculares. Essa abordagem possibilitou explicar as diferenças de comportamento apresentadas por álcoois nas fases líquida e gasosa, assim como a possibilidade de desenvolvimento de novos catalisadores.

Han e coautores (HAN, WANG, *et al.*, 2020) descrevem os efeitos sinérgicos de nanopartículas de platina, decoradas com nanofolhas de SiC , no aprimoramento da eficiência e da seletividade da reação catalítica, em relação à nanofolha de SiC pura. A nanopartícula de platina, que adsorveu a molécula de CO na sua superfície, recebeu elétrons da nanofolha de SiC possibilitando a redução das ligações $Pt - CO$ na geração de CH_4 . Essa reação de redução, finalmente, não apenas retardou a possibilidade do CO envenenar o catalizador de platina, mas também aumenta a taxa de geração do CH_4 como produto da reação.

O trabalho dos autores Farias e coautores (FARIAS, BUSÓ-ROGERO, *et al.*, 2017) mostra como o crescimento da cobertura de CO se desenvolve em nanopartículas de platina de estruturas cúbica e octaédrica. Os dados sugeriram que, durante o crescimento da cobertura, as moléculas CO adsorvidas se mudaram para os sítios de menor número de coordenação, da nanopartícula de platina octaédrica, sendo os primeiros a serem preenchidos. Por outro lado, nas nanopartículas de platina cúbicas, as moléculas de CO se posicionaram uniformemente pela superfície. Todavia, assim que o crescimento da cobertura se completou, os resultados mostraram que as

moléculas se comportaram como espécies imóveis na reação com as nanopartículas de platina de estruturas cúbica e octaédrica.

O presente estudo buscou avaliar o efeito do aumento da cobertura de monóxido de carbono nas propriedades da nanopartícula de treze átomos de platina. A obtenção das suas propriedades se dá por cálculos computacionais, onde as nanopartículas são relaxadas com um aumento progressivo de moléculas de monóxido de carbono adsorvidas em sua superfície. O objetivo é buscar uma possível relação entre a cobertura de monóxidos de carbono na superfície da nanopartícula e o resultado das análises eletrônicas, estruturais e energéticas.

Dentre as estruturas utilizadas na literatura para nanopartículas, escolheu-se a estrutura icosaédrica devido à sua simetria e por ser um modelo compacto (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015, WANG, H., LIANG, X., WANG, J., *et al.*, 2020). Apesar de não ser o mais estável (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015, PIOTROWSKI, PIQUINI, *et al.*, 2010), o icosaedro é uma das estruturas para nanopartículas mais estudadas (BATISTA, SILVA, *et al.*, 2019, DEAN, YANG, *et al.*, 2018, FERRANDO, JELLINEK, *et al.*, 2008, SCHLEDER, FAZZIO, *et al.*, 2018, VERGA, RUSSELL, *et al.*, 2018) e, no caso de uma partícula menor contendo treze átomos, possibilita a análise das propriedades do sistema ao mesmo tempo que contribui para uma significativa economia em termos de recursos computacionais.

Posteriormente, investigou-se a possibilidade de descrever a variação da energia de adsorção em função do número de coordenação, enquanto variava-se o tamanho da cobertura por moléculas de monóxido de carbono na superfície, comparando também a outros trabalhos.

1.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Alguns trabalhos da literatura apresentam estudos detalhados de nanopartículas, mono- e bimetalicas, compostas por metais de transição para aplicações catalíticas. O autor Schleder (SCHLEDER, FAZZIO, *et al.*, 2018) avalia as propriedades resultantes da catálise de moléculas de O_2 empregando nanopartículas de Ni_{13} via simulações *ab initio* de propriedades térmicas e estruturais em diferentes geometrias. A energia de adsorção foi calculada para o caso de uma ou duas moléculas de O_2 adsorvidas sobre a nanopartícula, em diferentes sítios de superfície,

conforme ilustrado na Figura 4. Os autores obtiveram uma nanopartícula, com O_2 adsorvido, de menor energia e estrutura icosaédrica. Os átomos, da sua estrutura eletrônica, apresentaram *gaps* HOMO-LUMO¹ na média das banda de energia por átomo enquanto houve realinhamento de bandas com a oxirredução, tornando o $Ni_{13}O_2$ um material fotocatalítico.

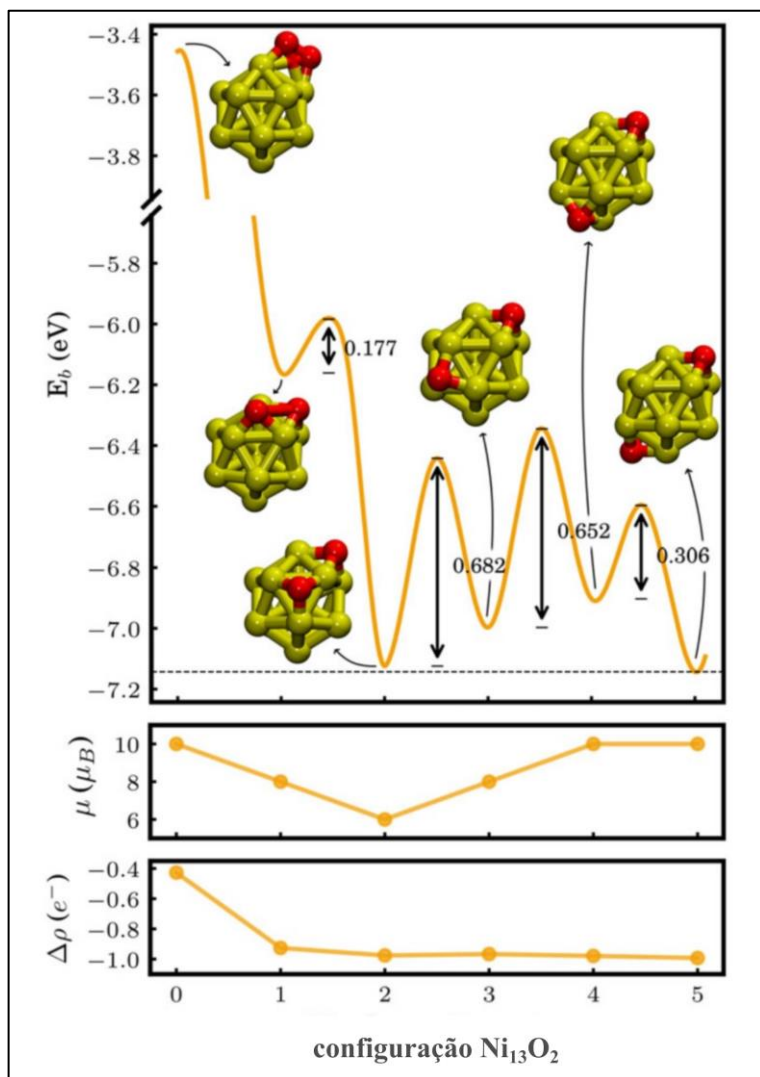


Figura 4 – Nanopartículas relaxadas de $Ni_{13}O_2$, as quais adsorveram dois átomos de oxigênio em posições de superfície diferentes. Energia de ligação de barreira (gráfico superior), magnetização (gráfico intermediário) e transferência de carga por átomo de O (gráfico inferior).

Fonte: (SCHLEDER, FAZZIO, *et al.*, 2018).

¹ HOMO (do inglês, *highest occupied molecular orbital*) e LUMO (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*) são acrônimos para os orbitais moleculares mais alto e mais baixo.

No trabalho de Katayama e colaboradores (KATAYAMA, NATTINO, *et al.*, 2018) é proposto um mecanismo para reação de eletro-redução de moléculas de CO_2 capaz de converter gases de efeito estufa em combustíveis. Isto pode permitir a obtenção de compostos químicos de alto valor agregado e/ou energia renovável a partir do CO_2 gasoso. O estudo selecionou três catalisadores metálicos (*Pt*, *Au* e *Cu*) que serviram de ferramenta para o estudo em experimentos de espectroscopia de adsorção infravermelha aprimorada de superfície *in situ* (SEIRAS), espectroscopia de fotoelétrons por raios-X à pressão ambiente (APXPS) e cálculos teóricos empregando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

O estudo de adsorção molecular apresentado por Chaves e coautores (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015) reporta as propriedades adquiridas, empregando a DFT, na adsorção de moléculas de *CO*, *NO* e *OH* em nanopartículas de Cu_{13} , Pt_7Cu_6 e Pt_{13} . O trabalho avaliou a estabilidade relativa das nanopartículas com as moléculas adsorvidas por meio do cálculo das energias de ligação. Constatou-se a preferência de moléculas de *CO* e *NO* de se ligarem a átomos de platina, diferentemente do *OH* que, ao apresentar a ligação de maior intensidade, não teve preferência em se ligar a *Pt* ou *Cu*. A preferência da molécula de *CO* é demonstrada, conforme disposto na Tabela 1, pelas energias de adsorção menos intensas em comparação aos outros grupos moleculares. Isso indica que a interação entre a molécula de monóxido de carbono e o sítio livre da nanopartícula precisa de menos energia para ocorrer, tornando o *CO* mais atrativo para a reação de catálise.

Tabela 1 – Propriedades de Adsorção de grupos CO, NO e OH em nanopartículas de Cu_{13} , Pt_7Cu_6 e Pt_{13} , considerando a estrutura de menor energia.

		Cu_{13}	Pt_7Cu_6	Pt_{13}
E_{ad} (eV)	<i>CO</i>	-1,23	-2,65	-2,46
	<i>NO</i>	-1,44	-2,87	-2,68
	<i>OH</i>	-3,70	-3,69	-3,60

Fonte: (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015).

Um estudo das propriedades de adsorção de nanopartículas metálicas em função da variação de tamanho foi feito por (LALETINA, MAMATKULOV, *et al.*, 2017) com moléculas de *CO*, como visto na Figura 5 e na Tabela 2. Duas curvas de tendência descreveram as variações de energia de adsorção em função do tamanho da nanopartícula e da superfície de platina, repetindo os mesmos procedimentos de um

estudo anterior com Paládio. Na convergência entre as duas tendências, encontrou-se a nanopartícula Pt_{201} que apresentou o maior estado de atividade de adsorção encontrado em comparação com outras nanopartículas. Em seguida, a energia de adsorção de uma molécula de monóxido de carbono, sobre as nanopartículas de platina, foi avaliada em função dos números de coordenação de primeira e segunda ordem. Os autores concluíram que houve uma relação entre a coordenação dos sítios de adsorção e a energia de adsorção da molécula de CO nas nanopartículas.

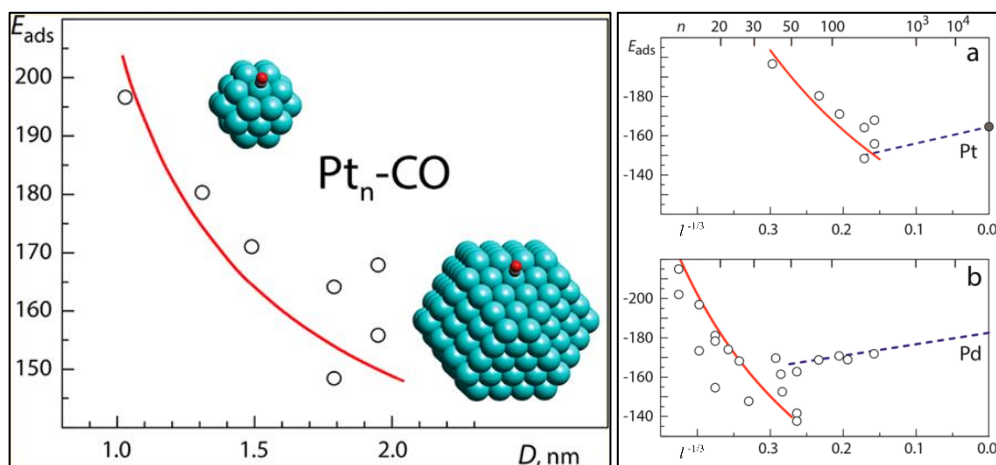


Figura 5 – Relação de dependência entre tamanho da nanopartícula e a energia de adsorção em kJ/mol (imagem à esquerda), intersecção das curvas de tendência para os casos das nanopartículas de platina (imagem superior à direita) e paládio (imagem inferior à direita).

Fonte: (LALETINA, MAMATKULOV, et al., 2017).

Os estudos apresentados são voltados especificamente para o tema adsorção em nanopartículas e evidenciam o quão sensíveis, em relação à influência direta da adsorção de moléculas, as propriedades fundamentais do sistema se apresentam. As alterações das partículas puderam ser identificadas em inúmeros parâmetros e, em especial, alguns deles chamaram mais a atenção: a variação da energia de formação e a alteração das distâncias interatômicas.

Tabela 2 – Energia de adsorção de uma molécula de CO sobre nanopartículas não icosaédricas (LALETINA, MAMATKULOV, *et al.*, 2017), superfície (111) e nanopartícula icosaédrica (simulada no presente trabalho) com o símbolo “*”.

Nanopartícula	E_{ad} (eV)
Pt_{13}^*	-2,74
Pt_{38}	-2,04
Pt_{79}	-1,87
Pt_{116}	-1,77
Pt_{201}	-1,54
Pt_{260}	-1,62
Pt (111)	-1,71

Fonte: (LALETINA, MAMATKULOV, *et al.*, 2017) adaptado.

1.1.1 Processo Catalítico com Monóxido de carbono em Nanopartículas

A catálise em nanopartículas mono ou bimetálicas, contendo átomos de platina, podem envolver a adsorção de moléculas de CO . Neste contexto, podemos citar as reações catalíticas de oxidação do ácido fórmico (SESELJ, ULSTRUP, *et al.*, 2016), do etanol (WANG, Y., ZOU, *et al.*, 2015), do metanol (ENGSTROM, LIM, *et al.*, 2014) e do CO_2 (KATAYAMA, NATTINO, *et al.*, 2018). Estudos têm investigado e confirmado as consequências desse processo de adsorção, implicando em mudanças em propriedades tais quais estruturais (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015), químicas (LALETINA, MAMATKULOV, *et al.*, 2017) e eletrônicas (DEAN, YANG, *et al.*, 2018, LALETINA, MAMATKULOV, *et al.*, 2017, ZHANG, LIN, *et al.*, 2020). A interação entre a nanopartícula e o grupo molecular de CO ocorre entre o átomo de superfície de platina e a molécula (LAKSHMIKANTH, KUNDAPPADEN, *et al.*, 2019, LALETINA, MAMATKULOV, *et al.*, 2017). A molécula de CO , por sua vez, se posiciona com o seu átomo de carbono na direção do sítio de superfície de platina, ligando-se em sítio *top* pois esta ligação apresenta o menor estado de energia (LAKSHMIKANTH, KUNDAPPADEN, *et al.*, 2019).

A conversão de dióxido de carbono CO_2 em subprodutos foi citada anteriormente, porém encontram-se (na Figura 6) dois exemplos de reações de redução do CO_2 em metano CH_4 e monóxido de carbono CO . Suas reações são simplificadas na fotocatalise, onde as moléculas de água são os principais doadores de elétrons na busca do potencial de equilíbrio da reação (ISHIDA, 2018).

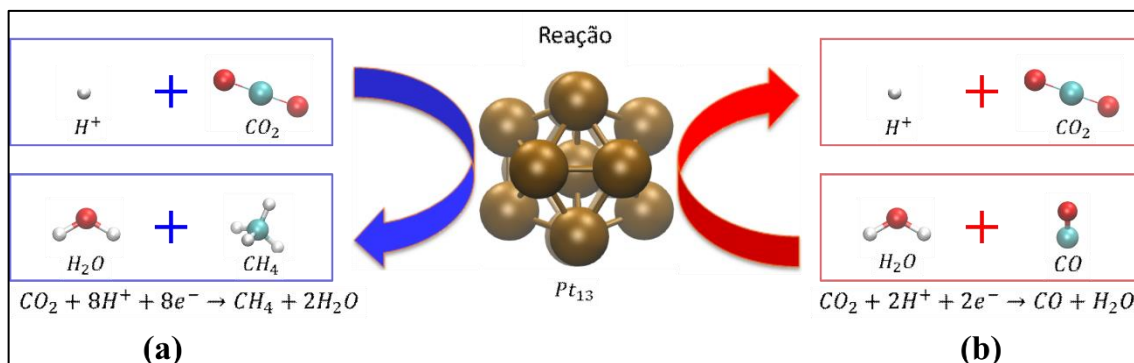


Figura 6 – Reação de catálise na formação do (a) metano CH_4 e (b) monóxido de carbono CO .

Fonte: autoria própria.

A literatura já considerou os efeitos da adsorção de CO em nanopartículas e superfícies de platina (DEAN, YANG, *et al.*, 2018, GUEDES-SOBRINHO, FREIRE, *et al.*, 2017, LAKSHMIKANTH, KUNDAPPADEN, *et al.*, 2019, LALETINA, MAMATKULOV, *et al.*, 2017, ZHANG, LIN, *et al.*, 2020). Entretanto, estes estudos, em sua maioria, são focados na interação de uma única molécula de CO com as estruturas de platina. Embora forneçam informações relevantes sobre o caso particular de uma molécula em superfície, esta não é uma situação representativa de casos realistas, onde pode ocorrer o envenenamento catalítico de grande parte dos sítios de superfície, eventualmente com a saturação de todos os sítios de superfície, provocando o bloqueio total dos sítios ativos do catalisador. Esta é uma situação que pode ocorrer, por exemplo, em células de combustível baseadas em álcoois que operam por um longo tempo.

1.1.2 Adsorção de CO em Nanopartículas e Superfícies de $Pt(111)$

A literatura considerou nanopartículas e superfícies de platina de tamanhos e direções variadas levando em conta a adsorção de uma molécula de monóxido de carbono em sítio *top*, em geral. A Figura 7 apresenta duas curvas de tendência para a energia de adsorção destes estudos. A energia de adsorção varia com o tamanho das nanopartículas. Em geral ocorre a redução da intensidade da energia de adsorção em função do aumento do tamanho das nanopartículas, até o limite da superfície plana. No primeiro caso, a intensidade da energia de adsorção do sítio *top* reduziu conforme o diâmetro da nanopartícula aumentou. Por outro lado, a intensidade da

energia de adsorção diminui com o aumento do tamanho da nanopartícula, até o limite da superfície (111) (LALETINA, MAMATKULOV, *et al.*, 2017). Isso demonstra como a propriedade de adsorção varia em função do tamanho da nanopartícula ou superfície, além de variar conforme o tipo de sítio de ligação (*top*, *bridge*, *hollow*).

Inicialmente, as distâncias de ligação Pt–C (entre cada átomo de platina da nanopartícula com o carbono da molécula *CO*) e C–O (entre o carbono e o oxigênio da molécula *CO*) tiveram seu valor estimado conforme o trabalho dos autores Chaves *et al.* (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015), os quais investigaram as propriedades da adsorção de grupos moleculares incluindo o grupo *CO*. As geometrias foram então geradas com distância $d_{PtC} = 1,83 \text{ \AA}$ entre o sítio de platina da nanopartícula e o átomo de carbono do grupo *CO*, e a distância $d_{CO} = 1,16 \text{ \AA}$ entre os átomos de carbono e oxigênio que compõem o grupo *CO* (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015) e posteriormente relaxadas.

A Figura 7 ilustra possíveis sítios de adsorção para o grupo molecular na superfície da platina (111), sendo eles *top*, *bridge*, *hcp* e *fcc* (*hollow*). À esquerda da figura é mostrado que a adsorção da molécula de monóxido de carbono *CO* no topo (*top*) de um átomo de platina representa a configuração mais estável energeticamente (com $-1,39 \text{ eV}$), empregando cálculos com dispersão de van der Waals (vdW). À direita, é mostrado a vista superior dos locais de adsorção da molécula de *CO*. Em todos os casos, a molécula de *CO* é posicionada nos sítios na superfície de platina com o átomo de carbono virado para a platina (LAKSHMIKANTH, KUNDAPPADEN, *et al.*, 2019), pois esta é a posição de menor energia (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015). Todavia, é importante considerar a possibilidade de que as predições obtidas para o caso de superfície de platina podem não ser factíveis para uma nanopartícula de platina.

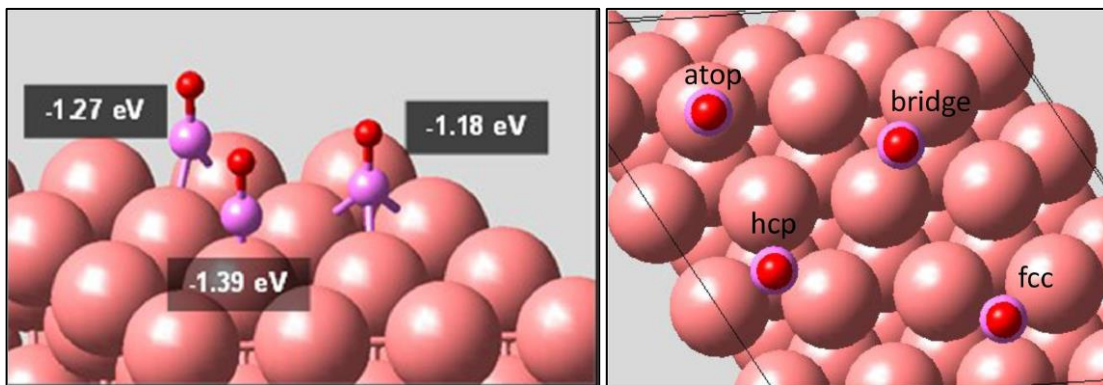


Figura 7 – Sítios de adsorção de moléculas de CO sobre a superfície de platina (111). À esquerda é apresentada a energia de adsorção dos sítios *top*, *bridge* e *hollow*. À direita é mostrada a vista superior dos locais de adsorção.

Fonte: (LAKSHMIKANTH, KUNDAPPADEN, *et al.*, 2019).

Conforme mostrado pela literatura, nanopartículas podem mostrar relativa estabilidade ao comumente apresentarem um número particular de átomos em sua estrutura (números mágicos), como nanopartículas de platina de treze átomos (PIOTROWSKI, PIQUINI, *et al.*, 2010). Além do mais, modelos de estrutura icosaédrica (ICO) favorecem o surgimento de nanopartículas com 13, 55 e 147 átomos (MACKAY, 1962, PULAY, 1980). Esses números mágicos podem ser uma ferramenta importante no estudo da estabilidade como função do tamanho da nanopartícula (MACKAY, 1962, PULAY, 1980, PIOTROWSKI, PIQUINI, *et al.*, 2010). Para o estudo desse trabalho, foi escolhida a nanopartícula de treze átomos por causa da simetria, reduzindo custo computacional e a possibilidade de analisar se as propriedades se mantêm para números mágicos maiores.

2 METODOLOGIA

2.1 TEORIA DE SCHRÖDINGER

A mecânica quântica descreve matematicamente o comportamento de partículas subatômicas e da matéria em escala atômica (HALLIDAY, RESNICK, *et al.*, 2011). Átomos compõem a matéria do universo e possuem comportamentos e a matéria, por sua vez, pode ser descrita com base na estrutura eletrônica (MARTIN, 2004), acessível por meio da teoria quântica.

Por meio da equação desenvolvida por Erwin Schrödinger (Figura 8), a mecânica quântica pode ser explicada através da investigação das propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais de materiais, fato que lhe rendeu o prêmio Nobel (CAPELLE, 2006). Nela, a partícula em questão, que normalmente é um elétron, está sujeita a uma energia potencial Coulombiano usualmente aproximada (MARTIN, 2004). A resolução da equação nos leva a regras de quantização do sistema, tal como a energia e a função de onda.



Figura 8 – Erwin Schrödinger, um dos ganhadores do prêmio Nobel em física de 1933 por conta de contribuições na descrição atômica.

Fonte: (NOBELPRIZE.ORG, 2021a).

Na forma independente do tempo e não relativística, tem-se $H\psi = E\psi$, em que H é o operador hamiltoniano e ψ o conjunto de soluções quantizadas ψ_n , que, por sua vez, possuem associação com autovalores E_n da equação diferencial. A quantidade E é a energia corresponde ao estado de menor energia de um elétron em função de M núcleos com posições R_1, R_2, \dots, R_M , isto é, $E(R_1, R_2, \dots, R_M)$ (SHOLL, STECKEL, 2009).

Segundo a aproximação de Born-Oppenheimer, os graus de liberdade nucleares são estimados na forma de energia potencial $V(\mathbf{r})$ nos elétrons de tal modo que a função de onda dependa unicamente das coordenadas eletrônicas (CAPELLE, 2006). Inicialmente, essa função de onda é calculada pela equação de Schrödinger para um único elétron de potencial $V(\mathbf{r})$ (CAPELLE, 2006, MARTIN, 2004, SHOLL, STECKEL, 2009). No caso de um átomo descrito por mais de um elétron (problema de muitos corpos), a equação de Schrödinger pode ser definida pelo Hamiltoniano abaixo (CAPELLE, 2006, SHOLL, STECKEL, 2009).

$$\left[\sum_i^N \left(-\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + V(\mathbf{r}_i) \right) + \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) \right] \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (1)$$

em que N é o número de elétrons e $U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ é a interação elétron - elétron. m é a massa do elétron. Nesse caso, ψ representa a função de onda em função do sistema, que depende da coordenada de cada um dos N elétrons ou $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ e E é o conjunto das energias permitidas (CAPELLE, 2006, SHOLL, STECKEL, 2009).

Para um sistema Coulombiano, as interações são definidas como

$$\hat{U} = \sum_{i<j} U(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_{i<j} \frac{q^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (2)$$

Este é o operador empregado em qualquer sistema de interações de Coulomb, assim como o operador para energia cinética

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (3)$$

é o mesmo para qualquer sistema não relativístico. Ainda que o sistema seja um átomo, uma molécula ou um sólido, ele depende apenas da energia potencial $V(\mathbf{r})$ (CAPELLE, 2006). Nesse contexto, para um átomo,

$$\hat{V} = \sum_i V(\mathbf{r}_i) = \sum_i \frac{Qq}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}|}, \quad (4)$$

onde Q é a carga nuclear (considerando $Q = Ze$ para carga elementar $e > 0$, número atômico Z e a carga do elétron sendo $q = -e$) e \mathbf{R} é a posição nuclear (considerado como sendo o centro zero das coordenadas do sistema). É através do termo \hat{U} que a mecânica quântica de um único corpo se difere do complexo problema de muitos

corpos da equação (2) (CAPELLE, 2006). Por isso a abordagem da equação de Schrödinger (ES) pode ser estimada resumidamente como a sequência

$$V(\mathbf{r}) \stackrel{ES}{\Rightarrow} \psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \xrightarrow{\langle \psi | \dots | \psi \rangle} n(\mathbf{r}), \quad (5)$$

ou seja, o sistema é estimado por um $V(\mathbf{r})$ escolhido, que é introduzido na equação de Schrödinger, resolvendo a equação para uma função ψ e assim encontrando a densidade da partícula $n(\mathbf{r})$ (CAPELLE, 2006).

No caso do problema de muitos corpos, a função de onda ψ pode ser muito difícil de se obter (CAPELLE, 2006, SHOLL, STECKEL, 2009) e, por isso, métodos foram desenvolvidos a fim de resolver a equação de Schrödinger (CAPELLE, 2006). Entre os métodos, pode ser encontrado o Representação Diagramática de Perturbação (do inglês *diagrammatic perturbation theory*, DPT), baseando-se nos diagramas de Feynman e nas funções de Green, na física; e o Método de Interação de Configuração (do inglês *configuration interaction*, CI), tendo as determinantes de Slater como base, na química (CAPELLE, 2006). Todavia, esses métodos demandam grande custo computacional, tornando impossível a aplicação eficiente em sistemas complexos de muitos corpos (CAPELLE, 2006).

Assumindo-se que ψ seja o produto entre a função de onda de cada um dos N elétrons ($\psi = \psi_1(\mathbf{r}) \psi_2(\mathbf{r}) \dots \psi_N(\mathbf{r})$) e que é representada em um espaço por uma malha dividida em vinte pontos, o produto ψ se torna uma função de $3N$ coordenadas sendo descrita numa malha por 20^{3N} valores. Se a densidade $n(\mathbf{r})$ é uma função de três coordenadas e necessita de 20^3 valores na malha, os métodos citados anteriormente precisariam introduzir um conjunto de N orbitais representando N elétrons. Por sua vez, esses N orbitais formam a densidade de elétrons demandando $20^3 N$ valores dentro da mesma malha. Assim, considerando $N = 10$ elétrons, e.g., a função de onda para dez corpos resultante necessitaria de $20^{30}/20^3 \approx 10^{35}$ mais espaço de armazenamento se comparado com o espaço de armazenamento para a densidade; e, conseqüentemente, dez vezes mais espaço necessário para armazenar os conjuntos de orbitais (CAPELLE, 2006, SHOLL, STECKEL, 2009).

Uma alternativa para resolver esse problema de muitos corpos provém da aplicação da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) que permite que os sistemas Coulombianos sejam diferenciados pelo seu potencial $V(\mathbf{r})$ e que os operadores

universais \hat{T} e \hat{U} sejam finalmente resolvidos. Além disso, propõe-se um mapeamento sistemático do sistema de muitos corpos através de \hat{U} , com o intuito de simplificar o problema para um sistema de um único corpo e desconsiderar o termo \hat{U} . Assim, é possível calcular a densidade $n(\mathbf{r})$ para um único elétron, servindo como base para os demais elétrons, formando assim uma base para cálculos de estruturas eletrônicas largamente empregado nos campos da física e da química (CAPELLE, 2006).

2.2 TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

A Teoria do Funcional da Densidade (do inglês *density functional theory*, DFT) representa um arcabouço teórico capaz de tratar problemas teóricos de materiais nas áreas de física, química, ciência dos materiais e inúmeras aplicações em engenharia. A teoria é fundamentada na mecânica quântica e é capaz de descrever o comportamento quântico de átomos, moléculas e cristais (SHOLL, STECKEL, 2009).

Essa teoria se alicerça nos teoremas de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG, KOHN, 1964) e na formulação das equações de Kohn e Sham (KOHN, J. SHAM, 1965). Na Figura 9, apresentamos a imagem desses pesquisadores. A teoria se fundamenta na obtenção de qualquer propriedade de um sistema de partículas como um funcional de densidade eletrônica. Isso significa que, através da densidade $n(\mathbf{r})$, possibilita-se reconstruir os orbitais Kohn e Sham com um ciclo auto consistente e determinando a função de onda do estado fundamental (MARTIN, 2004).

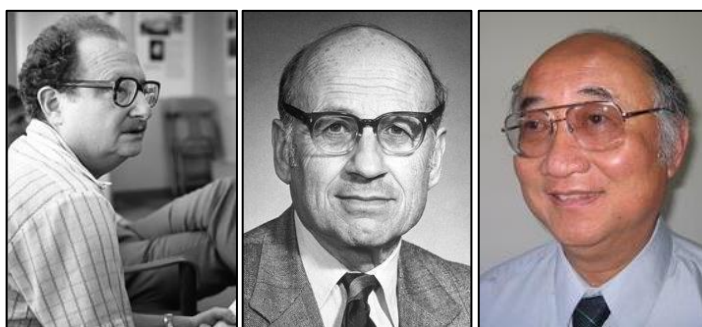


Figura 9 – Da esquerda para a direita: Pierre C. Hohenberg, Walter Kohn e Lu Jeu Sham.
Fonte: (LAMBAWARD.ORG, 2004, NOBELPRIZE.ORG, 2021b, RESOURCES, 2009).

O primeiro teorema de Hohenberg e Kohn afirma: “Há uma correspondência unívoca entre a densidade do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons

e o potencial externo. Dessa forma, a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental.” Ele estabelece uma relação direta entre $\psi(\mathbf{r})$ e $n(\mathbf{r})$, ambos do estado de menor energia. Para entender a importância desse resultado, é preciso contextualizar o que seria um “funcional”. Como o próprio nome já sugere, seu conceito é familiar ao de uma função. Todavia, diferente de uma mera função, o funcional é “a função de uma função”, *i.e.*, é uma função de domínio vetorial e de imagem escalar (SHOLL, STECKEL, 2009). Por exemplo, considerando a função $f(x) = x^2 + 1$. Um funcional seu poderia ser como

$$F[f] = \int_{-1}^1 f(x) dx, \quad (6)$$

cujos resultados seriam $F[f] = 8/3$. Por conseguinte, o estado de menor energia E é dado com funcional da densidade $E[n(\mathbf{r})]$, sendo essa a densidade eletrônica de estado fundamental $n(\mathbf{r})$ (HOHENBERG, KOHN, 1964, SHOLL, STECKEL, 2009).

Como resultado importante da parte de Hohenberg e Kohn, a densidade eletrônica do estado de menor energia determina todas as propriedades de interesse. Tudo isso significa a possibilidade de resolver a equação de Schrödinger ao encontrar a função das três variáveis espaciais, pela densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$; ao invés de uma função com $3N$ variáveis, através da função de onda $\psi(\mathbf{r})$. Então, retomando o caso prático para $N = 10$ elétrons, a quantidade de variáveis diminuiria de 10^{35} para apenas três (SHOLL, STECKEL, 2009).

O segundo teorema de Hohenberg e Kohn define que “a energia do estado fundamental E obedece ao princípio variacional e é mínima para a densidade correta.” Dessa forma, a densidade eletrônica pode ser variada para minimizar a energia e assim encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental (HOHENBERG, KOHN, 1964, SHOLL, STECKEL, 2009).

Dessa forma, um funcional de densidade eletrônica $G[n]$ foi definido por Hohenberg e Kohn considerando a equação de Thomas e Fermi para uma aproximação da densidade local $T_s[n]$, ou a energia cinética sem interação entre elétrons da densidade $n(\mathbf{r})$ (CAPELLE, 2006, HOHENBERG, KOHN, 1964). Todavia, essa aproximação $G[n] \equiv T_s[n]$ apresentou-se ineficiente para os cálculos da estrutura eletrônica, pois negligenciou a troca e correlação existente entre elétrons (CAPELLE, 2006).

Considerando que essa aproximação de Hohenberg e Kohn não garante ser mais fácil que resolver a equação de Schrödinger, Kohn e Sham apresentaram uma simplificação (SHOLL, STECKEL, 2009) tornando-se o método mais usada para a DFT (CAPELLE, 2006). Seu sucesso e popularidade se devem ao fato de não trabalharem em termos de densidade de partícula (ou carga) $n(\mathbf{r})$, mas trazendo uma equação de onda correspondente ao orbital de uma única partícula (CAPELLE, 2006). Dessa forma, a DFT se assemelha à uma teoria de um único corpo, porém possuindo características de um sistema de muitos corpos através do funcional de troca e correlação $E_{TC}[n]$ (CAPELLE, 2006).

O cálculo prático de Kohn e Sham possui a forma

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2m} + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{TC}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}). \quad (7)$$

Essa expressão tem a mesma estrutura da equação de Schrödinger, entretanto, ela trata da função de onda de elétrons individuais. Porém, muito mais simples já que tem menos variáveis. Na formulação, as equações possuem funções de onda para um único elétron e dependem de apenas 3 variáveis. Dentre os potenciais contidos no Hamiltoniano, o termo $-\nabla^2/2m$ é o funcional dos orbitais de Kohn e Sham. O termo $V_{ext}(\mathbf{r})$ é o potencial externo que atua no i -ésimo elétron. O termo $V_H(\mathbf{r})$ é conhecido como potencial de Hartree e representa a interação de Coulomb entre um elétron e a densidade eletrônica definida por todos os demais elétrons do sistema. E, finalmente, o termo $V_{TC}(\mathbf{r})$ que estima o potencial de troca e correlação como derivada parcial da energia de troca e correlação $E_{TC}(\mathbf{r})$ (CAPELLE, 2006, SHOLL, STECKEL, 2009), ou seja,

$$V_{TC}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{TC}(\mathbf{r})}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (8)$$

A equação para minimização proposta por Kohn e Sham

$$V_s(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{TC}(\mathbf{r}) \quad (9)$$

Onde o potencial $V(\mathbf{r})$ é a densidade do sistema interativo (muitos corpos) ao resolver a equação do potencial $V_s(\mathbf{r})$ para o sistema não interativo (um único corpo) (CAPELLE, 2006).

O mesmo potencial $V(\mathbf{r})$ descreve-se pela equação de Schrödinger para muitos corpos para um sistema auxiliar,

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V_s(\mathbf{r})\right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (10)$$

obtendo orbitais capazes de reproduzir a densidade $n(\mathbf{r})$ do sistema original como

$$n(\mathbf{r}) \equiv n_s(\mathbf{r}) = \sum_i^N f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (11)$$

onde f_i representa a ocupação do i -ésimo orbital. As equações de (9) até (11) são conhecidas como equações de Kohn e Sham e são responsáveis por substituir o problema da minimização da energia $E[n]$ (equação de Schrödinger para muitos corpos) ao resolver a equação não interativa de Schrödinger (CAPELLE, 2006).

O passo a passo para resolver as equações de Kohn e Sham (Figura 10) trata-se de um algoritmo iterativo (SHOLL, STECKEL, 2009):

1. Supor uma densidade eletrônica inicial $n(\mathbf{r})$;
2. Determinar as funções de onda de um único elétron $\psi_i(\mathbf{r})$ resolvendo as equações de Kohn e Sham com $n(\mathbf{r})$;
3. Calcular a nova densidade eletrônica usando os $\psi_i(\mathbf{r})$ do passo anterior. Ou seja, $n_{Kohn-Sham}(\mathbf{r}) = \sum_i^N f_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$;
4. Comparar $n_{Kohn-Sham}(\mathbf{r})$ e $n(\mathbf{r})$. Quando ambas as densidades forem iguais, então, o estado de menor energia foi atingido e pode-se computar a energia total do sistema. Se, ao contrário, ambas forem distintas, uma nova $n(\mathbf{r})$ deve ser definida. Retorna-se ao passo 2.

Na Figura 10, apresentamos o algoritmo de resolução das equações de Kohn e Sham na forma de um diagrama de blocos.

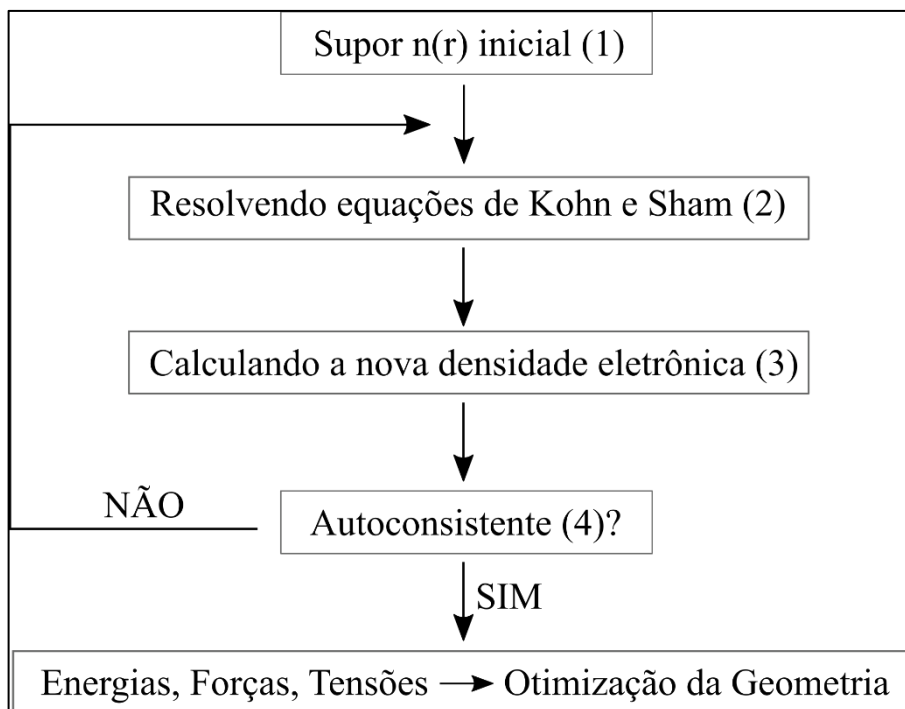


Figura 10 – Diagrama de blocos da resolução das equações de Kohn e Sham.

Fonte: Autoria própria.

2.3 FUNCIONAL DE TROCA E CORRELAÇÃO

Conforme os teoremas matemáticos descritos nas seções anteriores, o estado de menor energia pode ser alcançado pela minimização da energia do funcional de energia. Isso se deve à solução autoconsistente para equações com um único elétron. Porém, a solução de Kohn e Sham somente é possível ao especificar o funcional de troca e correlação, $E_{TC}[\{\psi_i\}]$ (SHOLL, STECKEL, 2009).

Conforme o equacionamento de Kohn e Sham, escreve-se a energia do sistema, na equação (12), como um termo conhecido e outro desconhecido, considerando uma função de onda de um único elétron $\psi_i(\mathbf{r})$ (funções que igualmente definem a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$).

$$E[\{\psi_i\}] = E_{conhecida}[\{\psi_i\}] + E_{desconhecida}[\{\psi_i\}]. \quad (12)$$

Ao dividir o funcional em dois termos, a parte conhecida pode ser descrita como

$$E_{conhecida} [\{\psi_i\}] = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \psi_i^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_i(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \int V(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d^3\mathbf{r} d^3\mathbf{r}' + E_{ion}. \quad (13)$$

Seguindo em ordem da esquerda para a direita, o termo conhecido engloba a energia cinética eletrônica de elétrons não interagentes, as interações de Coulomb entre elétrons e núcleos, as interações de Coulomb entre pares de elétrons e também as interações de Coulomb para as partes potencial e cinética dos núcleos E_{ion} .

O outro termo $E_{desconhecida} [\{\psi_i\}]$ se refere ao funcional de troca e correlação $E_{desconhecida} [\{\psi_i\}] = E_{TC} [\{\psi_i\}]$ e possui todas as interações entre partículas não presentes no termo $E_{conhecida} [\{\psi_i\}]$ (SHOLL, STECKEL, 2009) e decompõe-se comumente em $E_{TC} = E_T + E_C$, onde o termo E_T significa a energia de troca e o termo E_C aquela de correlação (CAPELLE, 2006). Também estão incluídas as contribuições energéticas não incluídas de forma explícita: uma porção da energia cinética (diferença entre os sistemas de elétron não interagente e de elétron interagente) e a correção para a auto-interação (introduzida pelo potencial de Coulomb clássico) (CAPELLE, 2006, SHOLL, STECKEL, 2009).

Na prática, a solução da equação (10), a equação diferencial de Kohn e Sham, se dá expandindo o termo $V_s(\mathbf{r})$ em funções base, na equação (9), e resolvendo-as para os termos dessa expansão (V, V_H, V_{TC}). A construção dessas funções pode ser dividida em três tipos de funções de aproximação: conceitual, numérica e expansão para o funcional $E_{TC} [\{\psi_i\}]$ (encontrada nesse trabalho) (CAPELLE, 2006).

A literatura descreve muitos métodos para a essa expansão do funcional $E_{TC} [\{\psi_i\}]$ e os separa por característica como funcionais locais (e.g., Aproximação de Densidade Local LDA), funcionais semilocais (e.g., Aproximação de Gradiente Generalizado GGA) e funcionais não locais (híbridos, e.g., meta-GGA) (CAPELLE, 2006). A priori, o funcional local LDA será apresentado brevemente seguido do funcional semilocal GGA.

2.3.1 Aproximação de Densidade Local (LDA)

Os teoremas de Hohenberg e Kohn introduziram a troca e correlação, mas não a sua forma verdadeira. Apesar disso, o funcional pode ser derivado de um caso em específico, conhecido como gás de elétrons uniforme (CEPERLEY, ALDER,

1980). Nesta situação, todos os pontos no espaço contêm densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ constante, criando um modo prático de usar as equações de Kohn e Sham. Então, o potencial V_{TC} para cada posição \mathbf{r} é substituído pelo potencial $V_{TC}^{gás\ de\ elétrons}$ de gás de elétrons é dado por

$$V_{TC}(\mathbf{r}) = V_{TC}^{gás\ de\ elétrons}[(n(\mathbf{r}))]. \quad (14)$$

Essa aproximação define o funcional aproximado ao utilizar apenas densidade local e se chama Aproximação de Densidade Local (do inglês, *Local Density Approximation*, LDA) (CAPELLE, 2006, SHOLL, STECKEL, 2009) ou ainda Aproximação de Densidade de *Spin* Local (do inglês, *Local Spin Density Approximation*, LSDA) (MARTIN, 2004, PERDEW, ZUNGER, 1981). Neste caso, a energia E_{TC} é integral do espaço r com densidade de energia de troca e correlação ε_{TC} em cada posição. Tudo isso, ao assumir que essa densidade é a mesma presente no gás homogêneo de elétrons (MARTIN, 2004). Desconsiderando a polarização de *spin*, tem-se que

$$E_{TC}^{LDA}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{TC}(n(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r}) [\varepsilon_T(n(\mathbf{r})) + \varepsilon_C(n(\mathbf{r}))] d^3\mathbf{r} \quad (15)$$

Assim, a densidade de energia é dividida entre energia de troca (que pode ser calculada analiticamente) e energia de correlação (calculada por métodos de Monte Carlo) (MARTIN, 2004). Não foi considerada a polarização de *spin* nas equações (15) e (16). Concluindo, o potencial de troca e correlação do método funcional LDA, para $\varepsilon_{TC} = \varepsilon_T + \varepsilon_C$, será (CAPELLE, 2006, MARTIN, 2004) dado por

$$V_{TC}^{LDA}[n] = \varepsilon_{TC} + n \frac{\partial \varepsilon_{TC}}{\partial n}. \quad (16)$$

2.3.2 Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA)

A *priori*, uma Aproximação de Expansão de Gradiente (GEA) havia sido sugerido por Hohenberg e Kohn, porém a sua contribuição não foi suficiente para o aprimoramento do método LDA. O método GEA adiciona uma correção sistemática de gradientes no LDA difícil de ser calculada e ainda leva a resultados piores (CAPELLE, 2006). Isso pode ser percebido em gradientes de materiais reais que são

tão extensos que se tornam impraticável utilizar a expansão do GEA. (MARTIN, 2004). Por outro lado, outra classe de funcionais sucessora da LDA é a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) (MARTIN, 2004, SHOLL, STECKEL, 2009), munindo-se de mais funções gerais de densidade eletrônica local $n(\mathbf{r})$ e o gradiente local $\nabla n(\mathbf{r})$ (CAPELLE, 2006, MARTIN, 2004, SHOLL, STECKEL, 2009). A forma geral dessas funções é

$$E_{TC}^{GGA}[n] = \int f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) d^3\mathbf{r} \quad (17)$$

e representa uma aproximação de gradiente generalizado. Diferentes métodos GGAs se diferem pela sua função $f(n, \nabla n)$ e a mais popular é o funcional proposto por Perdew, Burke e Enzerhof em 1996, o funcional PBE (CAPELLE, 2006).

Na equação (18) encontra-se uma forma mais detalhada (MARTIN, 2004). O funcional tem como equação simplificada a forma generalizada do LDA

$$E_{TC}^{GGA} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{TC}(n, |\nabla n|, \dots) d^3\mathbf{r} = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_T(n) F_{TC}(n, |\nabla n|, \dots) d^3\mathbf{r}, \quad (18)$$

em que F_{TC} é o fator de intensificação de troca e correlação, e $\varepsilon_T(n)$ é a energia de troca tabelada do gás não polarizado em termos de r_s , medido em unidades do raio de Bohr a_0 . (MARTIN, 2004). A equação (14) foi simplificada desconsiderando a parte de polarização de *spin*. Conforme (MARTIN, 2004), o potencial de troca e correlação do método GGA será

$$V_{TC}^{GGA} = \varepsilon_{TC} + n \frac{\partial \varepsilon_{TC}}{\partial n} - \nabla \left(n \frac{\partial \varepsilon_{TC}}{\partial \nabla n} \right). \quad (19)$$

A equação (20) abaixo é um exemplo de aplicação definindo $E_T[n]$ como a energia de troca em um sistema não polarizado de densidade $n(r)$, onde considera-se apenas o spin não polarizado $F_{TC}(n, |\nabla n|)$.

$$E_T[n^\uparrow, n^\downarrow] = \frac{1}{2} \left[E_T[2n^\uparrow] + E_T[2n^\downarrow] \right] \quad (20)$$

Trabalhando em termos do gradiente da densidade reduzido de m -ésima ordem sem dimensão, chegamos a

$$s_m = \frac{|\nabla^m n|}{(2k_F)^m n} = \frac{|\nabla^m n|}{2^m (3\pi^2)^{\frac{m}{3}} n^{(1+\frac{m}{3})}}. \quad (21)$$

Considerando $k_F = 3 \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{1/3} r_s^{-1}$, s_m é proporcional a variação fracional de m -ésima ordem da densidade que é normalizada para distância média entre elétrons r_s . Sua forma explícita para o primeiro gradiente é

$$s_1 = \frac{|\nabla n|}{(2k_F)n} = \frac{|\nabla r_s|}{2(2\pi/3)^{1/3} r_s}. \quad (22)$$

Assim, a menor ordem para a expansão de F_T pode ser calculada analiticamente na forma

$$F_T = 1 + \frac{10}{81} s_1^2 + \frac{146}{2025} s_2^2 + \dots \quad (23)$$

Há inúmeras formas para $F_T(n, s)$ foram propostas considerando onde $s = s_1$ e, entre as mais empregadas estão Bercke (B88), Perdew e Wang (PW91) e Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (MARTIN, 2004). Por outro lado, a contribuição da expansão da correlação F_C é mais complicada em termos de funcional e, se comparada ao total de energia, representa uma contribuição menor que F_T (MARTIN, 2004). Nesse caso, o gradiente de expansão de menor ordem será

$$F_C = \frac{\varepsilon_C^{LDA}(n)}{\varepsilon_T^{LDA}(n)} (1 - 0,219, 51s_1^2 + \dots). \quad (24)$$

2.3.3 Funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)

O mais simples dos funcionais GGA, o funcional PBE tem seu fator de aumento de troca F_T , do tópico anterior, considerando $F_T(0) = 1$ e $F_T \rightarrow s$ constante (MARTIN, 2004). Por isso, temos

$$F_T(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu s^2}{\kappa}}, \quad (25)$$

em que $\kappa = 0,804$ e $\mu = 0,21951$ para trabalhar com cálculos do Método de Monte Carlo Quântico (QMC) empregados nas aproximações de densidade de energia de correlação ε_C^{LDA} da LDA. Então, a forma de correlação resultante é dependente dos gradientes e polarização de *spin* (MARTIN, 2004), ou seja,

$$E_c^{GGA-PBE}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int n[\varepsilon_c(r_s, \zeta) + H(r_s, \zeta, t)] d^3\mathbf{r}, \quad (26)$$

em que $\zeta = (n^\uparrow - n^\downarrow)/n$ representa a polarização do *spin*, r_s é o valor local para parâmetro de densidade, $t = |\nabla n|/(2\phi k_{TF}n)$ é o gradiente adimensional e $\phi = ((1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3})/2$ (MARTIN, 2004). Dessa forma, o termo H final é

$$H = \frac{e^2}{a_0} \gamma \phi^3 \log \left(1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 - \frac{1+At^2}{1+At^2+A^2t^4} \right), \quad (27)$$

sendo a_0 o raio de Bohr e que o fator $\frac{e^2}{a_0}$ encontra-se em unidades atômicas (MARTIN, 2004). O funcional A é

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[\exp \left(\frac{-\varepsilon_c a_0}{\gamma \phi^3 e^2} \right) - 1 \right]^{-1}. \quad (28)$$

2.4 FUNÇÃO DE OCUPAÇÃO EM METAIS

As equações de Kohn e Sham discutidas anteriormente sujeitam-se a condição de que o potencial efetivo $V_s(\mathbf{r})$ e a densidade eletrônica $n(\mathbf{r})$ sejam consistentes (MARTIN, 2004). Um passo importante para a solução é determinar uma densidade de saída através de um potencial dado, $V^{entrada} \rightarrow n^{saída}$, ao mesmo tempo que um funcional de troca e correlação, dado, possibilita determinar um potencial V_s através de qualquer densidade n (MARTIN, 2004).

Para encontrar uma solução, define-se um novo potencial $n^{saída} \rightarrow V^{novo}$ para iniciar um novo ciclo como nova entrada $V^{novo} = V^{entrada}$. Esse processo pode ser visto no método iterativo na progressão

$$V_i \rightarrow n_i \rightarrow V_{i+1} \rightarrow n_{i+1} \rightarrow \dots, \quad (29)$$

onde i denomina o passo da interação (MARTIN, 2004). Um problema recorrente no cálculo da densidade eletrônica $n(r)$ se passa no passo autoconsistente da resolução das equações de Kohn e Sham. Em sistemas metálicos, na introdução de entradas partindo de saídas da interação anterior na construção do Hamiltoniano $n_i \rightarrow V_{i+1}$ resulta em passos autoconsistentes instáveis. Essa instabilidade significa grandes mudanças na saída da densidade frente às pequenas mudanças na entrada (AARONS, SARWAR, *et al.*, 2016, MARTIN, 2004).

Para corrigir esse problema foram desenvolvidos vários métodos para atingir a autoconsistência ao misturar densidades na tentativa de amortecer as oscilações. Esse processo é feito por meio de um funcional de energia necessário para calcular a energia final (MARTIN, 2004). Diferentes funcionais podem ser encontrados na literatura no emprego da correção da variação entre entrada e saída $\Delta V = V^{saída} - V^{entrada}$ e $\Delta n = n^{saída} - n^{entrada}$, onde $n^{saída}$ é a densidade resultante para um potencial $V^{entrada}$ (MARTIN, 2004). A correção busca tornar mais consistente a relação entre valores de entrada e saída ao facilitar a convergência (AARONS, SARWAR, et al., 2016, MARTIN, 2004).

A expressão original do funcional de energia de Kohn e Sham E_{KS} é dado abaixo com a presença de todos os potenciais, equação (9), definidos pelo termo $E_{pot}[n]$.

$$E_{KS} = T_s[n] + E_{pot}[n] \quad (30)$$

$$E_{pot}[n] = \int V_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + E[n] + E_H[n] + E_{TC}[n] \quad (31)$$

onde $E[n]$ é a energia do sistema interativo (MARTIN, 2004). A equação (30) é um funcional de densidade em função da entrada $E_{KS}[V^{entrada}]$ que busca minimizar a energia. Se potencial e a densidade são consistentes, então $V^{entrada} = V_{KS}$ e $n^{saída}$ é o estado fundamental n^0 . Esse funcional é variacional e seus potenciais podem apresentar erros de energia na ordem do quadrado do erro $V^{entrada} - V_{KS}$ e ao se aproximar da solução $\delta n = n^{entrada} - n^0$ (MARTIN, 2004).

Diferentes expressões podem ser utilizadas para o funcional de energia total, dentre estão os funcionais explícitos de densidade (e.g., o método de Harris, Weinert *et al.*, e Foulkes e Haydock HWF), funcionais generalizados de V e n (ou $E[V, n]$) e os funcionais térmicos (MARTIN, 2004).

O funcional térmico, em especial, foi desenvolvido por Mermin (DAVID MERMIN, 1965) e introduz a temperatura eletrônica à energia total (AARONS, SARWAR, *et al.*, 2016, DAVID MERMIN, 1965, MARTIN, 2004). Esse funcional possui alguns benefícios como o cálculo direto das quantidades térmicas por meio da entropia S e energia livre $F = E - TS$ e outros. Simplificação da matriz de densidade com o aumento da temperatura. E o aprimoramento da função de ocupação *smearing*

para metais, tornando os cálculos menos sensíveis à aproximação numérica da convergência (MARTIN, 2004).

A expressão de energia é formada pelo funcional da soma de energias para o sistema de uma única partícula $E_s \rightarrow E_s(T)$ em função de uma temperatura finita T . A Entropia é dada pelo funcional de temperatura finita de uma única partícula

$$S = -[\sum_i f_i \ln f_i + \sum_i (1 - f_i) \ln(1 - f_i)] \quad (32)$$

onde f_i é o número de ocupação $f(\varepsilon_i - \mu)$, sendo ε_i o autovalor da partícula independente e μ a energia de Fermi (MARTIN, 2004).

Um mapeamento Kohn-Sham do conjunto canônico DFT, para um sistema de elétrons não interagentes, pode ser realizado por analogia com a derivação do Kohn-Sham padrão para temperatura eletrônica zero ($T = 0$). Por isso, a nova equação de densidade eletrônica será (AARONS, SARWAR, et al., 2016)

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \psi^*(\mathbf{r})\psi(\mathbf{r}), \quad (33)$$

em que as ocupações fracionárias f_i dos estados seguem a distribuição de Fermi-Dirac (FD) dada por

$$f_i^{(FD)}(\varepsilon_i) = \left[1 + \exp\left(\frac{\varepsilon_i - \mu}{k_B T}\right)\right]^{-1}. \quad (34)$$

Aqui, μ é o potencial químico, T é a temperatura eletrônica e k_B é a constante de Boltzmann. Com isso, a entropia eletrônica com a distribuição de Fermi-Dirac é expressa como

$$S(f_i^{(FD)}) = S(f_i) = -k_B[\sum_i f_i \ln f_i + \sum_i (1 - f_i) \ln(1 - f_i)] \quad (35)$$

Para sistemas metálicos, há inúmeras funções de smearing a se considerar para aplicar a DFT. Das mais empregadas temos a Gaussiana, polinômios de Hermite, de Methfessel-Paxton, Marzari-Vanderbilt e Fermi-Dirac, que foi a função aplicada neste trabalho (AARONS, SARWAR, et al., 2016). As ocupações de Fermi-Dirac possuem vantagens e desvantagens em relação aos outros métodos, todavia são ideais para cálculos de densidade de carga de *spin*. Esse método tem o benefício de simplificar a convergência do resultado através de uma distribuição termofísica em temperatura T . Se elétrons distribuídos termicamente não forem de interesse e as

energias livres obtidas forem "corrigidas" para aproximar as energias a zero Kelvin, então qualquer outra distribuição sigmoideal que converge para uma função degrau em algum limite pode ser usada. O lado negativo da distribuição de Fermi-Dirac é a demora em convergir, demandando um grande número de bandas de condução desocupadas para serem usadas para capturar todos os estados ocupados completamente (AARONS, SARWAR, *et al.*, 2016).

2.5 PSEUDOPOTENCIAIS (PP)

O conceito de pseudopotencial (PP) não mais é que a substituição de um problema por outro ao substituir as funções de onda dos elétrons do caroço por funções de onda suaves. Como consequência, simplificam-se os cálculos ao reduzir o número de elétrons, juntamente das expansões das funções de ondas (CAPELLE, 2006, MARTIN, 2004, MENDEZ, MITNIK, *et al.*, 2019). Em outras palavras, os efeitos da ligação forte dos elétrons de caroço e o forte potencial Coulombiano são substituídos pelo potencial iônico efetivo que atua sobre os elétrons de valência (MARTIN, 2004).

Os pseudopotenciais V_{pp} podem ser definidos por meio de pseudocargas Z_{pp} como

$$V_{pp}(r) = -\frac{Z_{pp}(r)}{r} \quad (36)$$

$$Z_{pp}(r) = \begin{cases} f(r), & r \leq r_c \\ 1, & r > r_c \end{cases} \quad (37)$$

na qual, r_c é o raio de corte que separa o caroço ($r \leq r_c$) da banda de valência ($r > r_c$), e $f(r)$ é uma função contínua. A Figura 11 ilustra o pseudopotencial (PARSEC –) e a sua função correspondente de orbital 3s do Argônio. Na região de valência, seu comportamento segue a função $-1/r$ (curva representada por $- \cdot$), convergindo então para uma constante e obedecendo às equações (36) e (37). Na região exterior ($r > r_c$), a pseudofunção se comporta como o orbital de Hartree-Fock (curva representada por $- -$) para um único elétron, enquanto na região interior ($r \leq r_c$) perdem-se as informações sobre a estrutura atômica próxima a origem (MENDEZ, MITNIK, *et al.*, 2019).

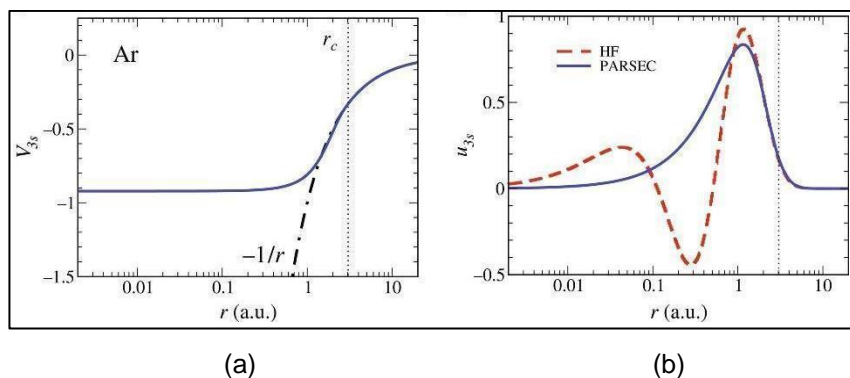


Figura 11 - Representação do pseudopotencial (a) e a pseudofunção de onda e o orbital HF 3s do argônio (b). Nota: r_c é o mesmo que R_c .

Fonte: (MENDEZ, MITNIK, et al., 2019).

Em sistemas com dezenas de milhares de elétrons, a abordagem do pseudopotencial torna-se conveniente pois é reduzido o número de elétrons tratados explicitamente, possibilitando executar a DFT em sistemas com átomos mais pesados (CAPELLE, 2006). Outra vantagem do PP ocorre no potencial externo V_{ext}^{PP} que é mais suave que o potencial V_{ext} , incluindo correção eletrônica caroço-valência (CAPELLE, 2006).

Os cálculos de V_s^{PP} não são únicos e originam-se de cálculos atômicos, o que possibilita gerar pseudopotenciais a partir de uma grande disponibilidade de modelos preestabelecidos, e.g., Vanderbilt, Troullier e Martins (CAPELLE, 2006). O desenvolvimento de pseudopotenciais de conservação de norma e ultrasuave resultaram em cálculos mais precisos e servem de base para muitos métodos como Pseudopotenciais de Norma Conservada (NCP) e Projetor de Ondas Aumentadas (PAW) (CAPELLE, 2006, MARTIN, 2004).

2.5.1 Pseudopotenciais de Norma Conservada

Por definição, pseudopotenciais de norma conservada precisam cumprir alguns requisitos. O primeiro requer que o pseudopotencial de norma conservada (*Norm-Conservation Pseudopotentials*, NCP) apresente o mesmo potencial atômico da região além de um raio R_c , determinado pela função de onda ψ e da energia ε . E, na mesma região, a função de onda $\psi(r)$ e sua derivada $\psi'(r)$ são consideradas constantes para qualquer potencial. Ainda dentro do raio R_c , por definição, o pseudopotencial e o pseudo-orbital definido por ψ_{PS} se diferem do sistema de muitos

elétrons da região de valência, com a condição da carga do ψ_{PS} ser igualada ao orbital ψ do estado de valência. Isso significa a conservação da carga assegurando que a carga na região central é a correta e que o pseudopotencial normalizado é igual ao orbital da região fora de R_c . Essas condições viabilizam o pseudo-orbital normalizado na região de ligação entre átomos e o potencial fora do raio R_c , o qual depende apenas da carga no interior do átomo (MARTIN, 2004).

Por conseguinte, ao arquitetar um eficiente pseudopotencial, o modelo precisa ser convalidado primeiramente para um sistema simples de um átomo esférico, *i.e.*, é construído um pseudopotencial para o sistema com um único átomo e, após testa a sua transferibilidade, aplica-se em sistemas mais complexos. Esse processo assegura que as mudanças nas funções de onda e nos autovalores sejam igualmente reproduzidas pelo NCPP nos autovalores do hamiltoniano durante o passo auto consistente (MARTIN, 2004).

O desenvolvimento de NCPPs foi a base para cálculos envolvendo aproximações de densidade local via funções de ondas aumentadas. Esse método aborda os pseudopotenciais ao relaxar as condições de conservação de norma, tornando os cálculos mais eficientes e precisos, e sendo mais indicado para sistemas de metais de transição (VANDERBILT, 1990). Posteriormente, o método dos pseudopotenciais *ultrasoft* (US) apresentados por Vanderbilt, com funções de ondas aumentadas, possibilitou o desenvolvimento do método de Projetor de Ondas Aumentadas (PAW) de Blöchl (E. BLÖCHL, 1994).

2.5.2 Projetor de Ondas Aumentadas (PAW)

A combinação entre os métodos do Ondas Planas Ortogonalizadas (do inglês, *Orthogonalized Plane Waves*, OPW) e o pseudopotencial *ultrasoft* definem a abordagem do Projetor de Ondas Aumentadas (do inglês, *Projector Augmented Wave*, PAW) combinando suas aplicações em um único método. Mais precisamente, a abordagem do PAW adapta o método OPW de modo a executar cálculos mais modernos para energia total, forças e tensão; e introduzindo projetores e funções auxiliares (E. BLÖCHL, 1994, KRESSE, JOUBERT, 1999, MARTIN, 2004).

O PAW se diferencia ao manter todos os elétrons com funções de ondas completas e um potencial aprimoradamente determinado a partir da densidade de carga completa (E. BLÖCHL, 1994, KRESSE, JOUBERT, 1999, MARTIN, 2004).

A estratégia do PAW é dividir a função de onda em uma função parcial no caroço e funções cobrindo a camada exterior do átomo, e avaliar todas as propriedades físicas após reconstruir a função de onda real relacionada. Isso significa o mapeamento da sua verdadeira função de onda em funções auxiliares computacionalmente mais conveniente, sendo mais suaves e com rápida convergência quando expandidas para ondas planas (E. BLÖCHL, 1994).

2.6 CÁLCULOS COMPUTACIONAIS

O uso de computadores para a solução de problemas de engenharia possibilitou fazer cálculos complexos que eram impossíveis de serem realizados (FISH, BELYTCHKO, 2007). Beneficiando igualmente a física quântica, esse avanço tecnológico possibilitou simular propriedades atômicas de materiais.

O estudo computacional de estruturas atômicas demanda computadores com alta capacidade de processamento capazes de obter soluções precisas das equações de Kohn e Sham ao manusear sistemas de muitos corpos, os quais demandam cálculos com centenas de milhares de elétrons em uma única interação. Isso representa a formação de uma enorme matriz de Hamiltoniano que demanda tempo e espaço computacional (KRESSE, HAFNER, 1993, KRESSE, FURTHMÜLLER, 1996a). Sua capacidade computacional economiza tempo e executa tarefas mais elaboradas inviáveis para computadores pessoais. Os cálculos realizados ao longo do presente trabalho foram desenvolvidos em sua maioria em simulações *multicore* com 16 processadores por meio do *software* VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) (HAFNER, 2008, KRESSE, FURTHMÜLLER, 1996a, b, KRESSE, HAFNER, 1993, 1994). Dois centros de processamento de alto desempenho contribuíram para as simulações nesse trabalho. O primeiro foi o laboratório para cálculos computacionais de alto desempenho da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR (“Centro de Computação Científica e Tecnológica da UTFPR-CP (CCCT-CP)”, 2020). E o segundo foi o centro nacional de processamento de alto desempenho ligado à

Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP (“Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo - CENAPAD-SP”, 2020).

As geometrias foram avaliadas por meio do VASP na versão 6.2.0, com modo de precisão acurada, utilizando pseudopotencial descrito pelo método PAW. O seu funcional é do tipo troca e correlação de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) usando uma energia de corte de 450 eV (Optou-se por usar esse funcional pois o PW91 é mais lento que o PBE, e o resultado não é tão diferente). Um funcional de aproximação de gradiente generalizado (GGA) não empírico alicerçado em condições físicas.

Em nosso trabalho a ocupação parcial em cada orbital é determinada pelo *Fermi Smearing* (no VASP, ISMEAR = -1) de 0,05 eV. Igualmente foi escolhida a correção de van der Waals por DFT-D3 semi-empírico de Grimme (vdW-DF3) (GRIMME, ANTONY, *et al.*, 2010, GRIMME, HANSEN, *et al.*, 2016, SHOLL, STECKEL, 2009). Os cálculos foram efetuados considerando polarização de *spin* e magnetização livre, com configuração inicial ferromagnética. O software VASP (HAFNER, 2008), a mistura de densidades é escrita como

$$n_{entrada}^{i+1}(\mathbf{r}) = n_{entrada}^i(\mathbf{r}) + \frac{Ar^2}{r^2+B^2} (n_{saída}^i(\mathbf{r}) - n_{entrada}^i(\mathbf{r})), \quad (32)$$

em que foi empregado $A = 0,4$ (pois trata-se de cálculos colineares de polarização de *spin* ou ISPIN = 2) e $B = 1$ ao longo do presente trabalho (BROYDEN, 1965, PULAY, 1980).

O critério de convergência em força para o relaxamento iônico foi $-0,030 \text{ eV}/\text{Å}$ e o critério de parada global para os graus de liberdade eletrônicos foi de $1,0 \times 10^{-5} \text{ eV}$. Para melhor desempenho na atualização e movimentação de íons, o algoritmo de gradiente conjugado foi empregado. O algoritmo de minimização eletrônica escolhido foi o padrão (blocked Davidson iteration scheme). A largura do passo de relaxamento iônico foi 0,2 e por fim a célula computacional cúbica de lado 25 Å, garantindo uma região de vácuo mínima de 11 Å, em cálculos usando apenas o ponto Gamma.

2.7 CONSTRUÇÃO DE CONFIGURAÇÕES ATOMÍSTICAS

O trabalho visa analisar as propriedades físicas, químicas e mecânicas de nanopartículas de platina em função da variação do número e disposição de grupos moleculares CO adsorvidos em sítios de superfície. Todavia, devido a sua complexidade e procurando sistematizar os procedimentos adotados, as nanopartículas com moléculas (*cluster* $Pt_{13} + nCO$) tiveram suas geometrias construídas por um algoritmo computacional. Esse algoritmo é responsável por modelar a estrutura geométrica de nanopartículas ou nanotubos ao acoplar moléculas em suas superfícies. As posições de todos os átomos são identificadas e as suas coordenadas são copiadas para um arquivo de texto. Isso se justifica pela verificação de um reduzido número de ferramentas disponíveis que permitem construir sistematicamente estas geometrias complexas de modo rápido e eficiente. Esse algoritmo foi implementado na forma de um *script* capaz de construir geometrias, que se assemelham à nanomateriais que adsorveram grupos moleculares, para serem posteriormente aplicados na DFT.

Como ponto de partida foi montada uma nanopartícula de treze átomos de platina arranjados na forma de um icosaedro. Essas estruturas serviram para a construção dos modelos de nanopartículas para a análise, na qual uma quantidade preestabelecida de grupos moleculares foi acoplada aos sítios da superfície da nanopartícula. O relaxamento desse sistema (nanopartícula e molécula) pode reproduzir situações de interação inter- e intramoleculares. Deste modo, espera-se que os resultados possam elucidar como as nanopartículas de platina se comportam frente à adsorção de CO em superfície, típico de processos de envenenamento catalítico, com potenciais aplicações em diferentes áreas como reações químicas, catálise, estabilidade de estrutura e a possibilidade de introdução de imperfeições (HAFNER, 2008, KRESSE, FURTHMÜLLER, 1996a, b, KRESSE, HAFNER, 1993, 1994).

Uma descrição dos átomos de um nanomaterial exige que cada átomo seja apresentado por um conjunto de coordenadas no espaço. Em geral, pode-se utilizar coordenadas cartesianas (ou coordenadas diretas como recomendação do VASP), que são empregadas em *softwares* de simulação computacional para materiais, tais como o pacote VASP (HAFNER, 2008, KRESSE, FURTHMÜLLER, 1996a, b,

KRESSE, HAFNER, 1993, 1994), entre outros. Entretanto, devido à simetria das nanopartículas e nanotubos, pode-se também empregar coordenadas polares esféricas e cilíndricas, respectivamente. Esse processo facilita a otimização das geometrias dessas estruturas atômicas.

2.8 ALGORITMO PARA MONTAGEM DE MODELOS

O *script* tem a função de acoplar moléculas de monóxido de carbono na superfície da geometria de uma nanopartícula (ou nanotubo) com a possibilidade de manipular a proximidade relativa dessas moléculas adsorvidas na superfície (arranjo ou densidade superficial da cobertura). A seguir, a Figura 12 apresenta um fluxograma do *script*.

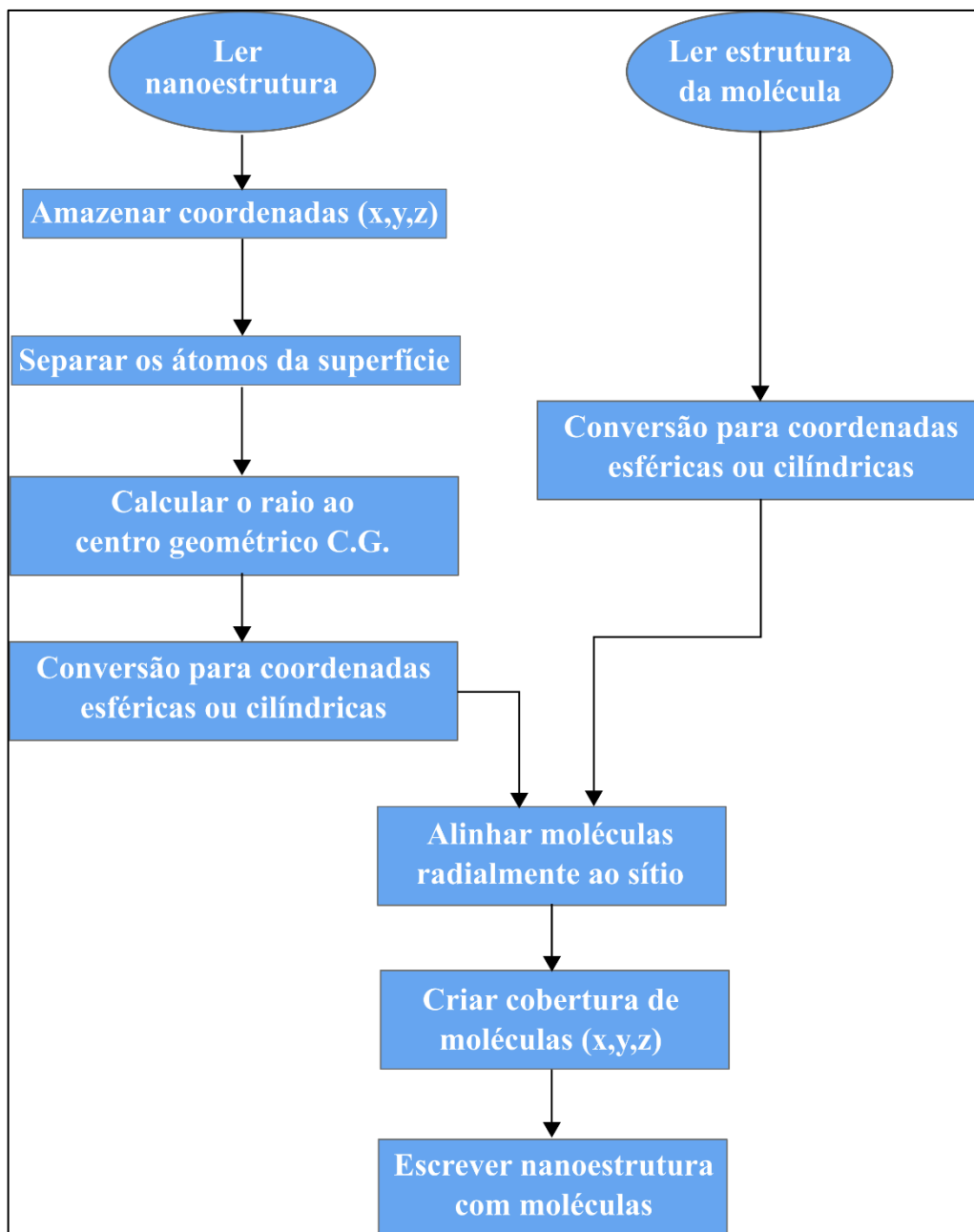


Figura 12 - Representação do fluxograma do algoritmo.

Fonte: Autoria própria.

2.8.1 Leitura e Armazenamento de Coordenadas dos Átomos de Superfície

Primeiramente, o algoritmo lê a entrada do programa em formato “*.txt”, onde encontram-se informações básicas sobre a nanoestrutura pristina. Dentre elas está a sua classificação, entre nanopartícula e nanotubo, e a configuração desejada para a cobertura dessa nanoestrutura, isto é, a densidade e saturação superficial de moléculas na cobertura da superfície. No próximo passo, a nanoestrutura é

introduzida no formato de um arquivo de extensão “*.xyz” que é armazenado em uma matriz, onde se encontram as coordenadas cartesianas (x, y, z) de cada átomo presente na sua geometria.

2.8.2 Separação dos Átomos de Superfície e Cálculo de Seu Raio ao C.G.

A matriz de coordenadas, do passo anterior, é destinada para duas tarefas. Na primeira, é calculado o centro geométrico (C.G.) da nanoestrutura considerando todos os átomos da geometria; enquanto na segunda tarefa, apenas os átomos de superfície são armazenados em outra matriz de dados, que servirão de âncora para acoplar as moléculas em outro passo do algoritmo. Esse passo termina com o cálculo e o armazenamento das distâncias entre cada um dos átomos de superfície e o C.G. da nanoestrutura, *i.e.*, o cálculo dos raios, em relação ao centro geométrico, de cada átomo de superfície.

2.8.3 Conversão para Coordenadas Esféricas ou Cilíndricas

Inicialmente, deve-se converter as matrizes de coordenadas cartesianas (x, y, z) baseando-se nas informações de entrada sobre a nanoestrutura. Se for o caso de uma nanopartícula, então trata-se de uma transformação para coordenadas esféricas; no caso de nanotubos, trata-se de uma transformação para coordenadas cilíndricas. No APENDICE D, encontra-se maiores informações sobre as conversões de coordenadas do algoritmo.

No caso de transformações de coordenadas cartesianas para esféricas, o resultado da solução matemática da equação (44) levou todos os átomos de superfície a ficarem limitados aos quadrantes 1 e 4 da geometria das nanopartículas. Para corrigir essa dificuldade, criou-se dois algoritmos responsáveis pela identificação do quadrante correto a qual cada átomo pertencia antes de ter suas coordenadas transformadas para esféricas. Esses dados foram utilizados na transformação final de coordenadas esféricas para cartesianas influenciando os valores do ângulo θ . O algoritmo para correção do ângulo θ está disposto no APÊNDICE A.

2.8.4 Alinhar Moléculas e Criação de Cobertura de Moléculas

Agora que as coordenadas de todos os átomos de superfície da nanoestrutura foram convertidas para coordenadas esféricas ou cilíndricas, basta acoplar uma molécula em cada um desses átomos. Porém, antes desse processo, é vital que as moléculas sejam igualmente transformadas nessas mesmas coordenadas esféricas ou cilíndricas.

Para isso, lê-se o arquivo contendo as coordenadas de cada átomo da molécula, do mesmo formato “*.xyz” apresentado pela nanoestrutura. Em sequência, armazena-se as coordenadas cartesianas (x, y, z) de todos os átomos em uma matriz, onde a posição desses átomos é transformada para coordenadas esféricas (ρ, θ, Φ) ou cilíndricas (r, d, Φ) . O acoplamento da molécula, então, ocorre em cada átomo de superfície conforme densidade superficial escolhida, que inicialmente pode ser de uma cobertura total da superfície da nanoestrutura.

Em suma, após o acoplamento de todas as moléculas na superfície da nanoestrutura, as suas coordenadas (esféricas (ρ, θ, Φ) ou cilíndricas (r, d, Φ)) são transformadas de volta para coordenadas cartesianas (x, y, z) . Essas coordenadas, de todos os átomos da cobertura de moléculas, são escritas em um arquivo “*.xyz” como saída do algoritmo. A união desse arquivo de saída com o arquivo de entrada da nanoestrutura, forma geometrias cobertas por moléculas e é responsável pela modelagem de estruturas geométricas das nanopartículas estudadas nesse trabalho.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados do estudo da interação entre moléculas de monóxido de carbono e nanopartículas de platina. Inicialmente são apresentados os modelos atomísticos e a forma com a qual foram montados. Em seguida se apresentam os resultados obtidos usando cálculos de primeiros princípios, iniciando pelas propriedades energéticas e estruturais e, posteriormente, pelas propriedades eletrônicas e magnéticas de cada sistema estudado.

3.1 IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL

A primeira etapa do estudo envolve a construção dos modelos atomísticos das estruturas que se almeja estudar. Para isso, após o desenvolvimento matemático do algoritmo, que está disposto no APÊNDICE B, implementou-se um código na linguagem gratuita *Python* (VAN ROSSUM, L., 2009). Partindo de uma nanopartícula de platina de 13 átomos em formato icosaédrico (Pt_{13}), e de uma molécula de CO , o código foi usado para dispor as moléculas de CO no topo de átomos de platina dispostas radialmente em relação ao centro da nanopartícula, com o átomo de C ligado ao átomo de Pt de superfície.

A estrutura da nanopartícula de Pt_{13} foi inicialmente otimizada e então a geometria recebeu a cobertura de moléculas de CO . As distâncias de ligação entre os átomos de carbono e oxigênio (1,16 Å) e entre o átomo de platina e carbono (1,82 Å) foi inicialmente tomada como aquela apresentada pela literatura (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015). Para a construção de estruturas, o algoritmo foi responsável por acoplar n moléculas de CO em posições diretamente sobre um átomo da superfície da nanopartícula de platina. Considerou-se apenas sítios de adsorção com o átomo de carbono (C) da molécula de CO ligado no topo de um átomo de platina superficial, com a ligação $C-O$ orientada de forma paralela à linha que une o átomo de Pt superficial e o átomo central da nanopartícula. Assim, tem-se a molécula de CO radialmente orientada em relação à nanopartícula (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015, LAKSHMIKANTH, KUNDAPPADEN, *et al.*, 2019, MULVANEY, 2015).

Ao todo, gerou-se quarenta e dois modelos com variação de distâncias angulares entre as moléculas de CO na superfície. Foram acopladas, nos átomos de

superfície, moléculas nas quantidades de um até doze grupos de monóxido de carbono, em que doze cumpre a razão de uma molécula para cada átomo de platina da superfície da nanopartícula. Na Figura 13 há dois exemplos de nanopartículas modeladas pelo algoritmo, sendo dois grupos CO acoplados na superfície em (a) e doze moléculas de monóxido de carbono acoplados ao cobrir toda a superfície da nanopartícula em (b).

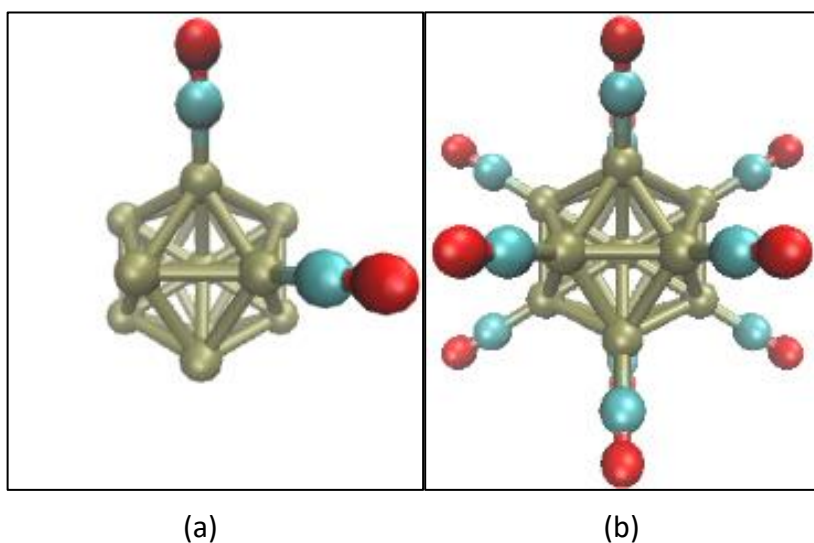


Figura 13 - Nanopartícula de Pt_{13} com moléculas de CO adsorvidas em superfícies, com (a) duas e (b) doze moléculas de CO .

Fonte: Autoria própria.

Em muitos casos, ocorram geometrias com um mesmo número de moléculas de CO adsorvidas (n), mas com configurações angulares distintas (m). Neste estudo, optou-se por considerar as possibilidades mais representativas de disposição das moléculas de CO no topo de um átomo de platina de superfície, para um mesmo número de moléculas (n). Especialmente para n pequeno, se considerou todas as possibilidades de disposição das moléculas em sítios no topo de átomos de platina. Para identificação das diferentes geometrias, foi criada uma classificação nominativa n_m , em que n representa o número de sítios adsorvidos na superfície da nanopartícula de platina; e o subíndice m representa a proximidade relativa dos sítios adsorvidos ao longo da superfície da nanopartícula. Esse fator de proximidade das moléculas de CO adsorvidas é responsável por organizar, em ordem alfabética, as geometrias em função dos sítios adsorvidos, partindo daqueles onde as moléculas de CO em superfície estão mais próximas até aqueles onde estão mais separadas entre si.

A classificação inicia-se na letra *a* (para $n > 1$), onde os sítios adsorvidos estão tão próximos que ocupam sítios de superfície adjacentes uns aos outros. Em seguida, os sítios adsorvidos vão se distanciando gradualmente até atingir o máximo de distanciamento angular possível para um dado valor de n . Por exemplo, na Figura 14(a) é apresentada a geometria com apenas duas moléculas adsorvidas em sítios adjacentes ($2CO/Pt_{13}^a$), na Figura 14(b) a geometria com duas moléculas adsorvidas em dois sítios segundos vizinhos ($2CO/Pt_{13}^b$). Já na Figura 14(c), a é apresentada a geometria com duas moléculas adsorvidas com maior distanciamento angular possível, ou apresentando moléculas diametralmente opostas ($2CO/Pt_{13}^c$).

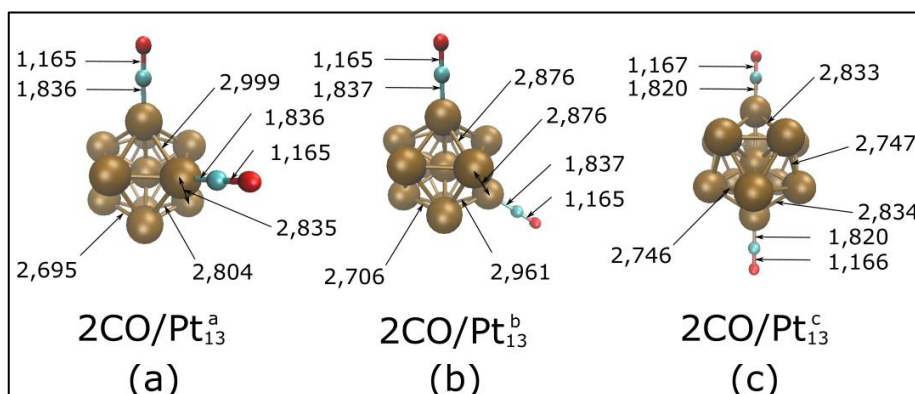


Figura 14 – Geometrias com cobertura de CO na superfície da nanopartícula de Pt₁₃ para: (a) duas moléculas de CO ancoradas em sítios vizinhos, (b) em dois sítios segundos vizinhos e (c) diametralmente opostas. As distâncias de ligação apontadas estão em Å.

Fonte: Autoria própria.

Outras geometrias podem ser construídas com o código criado. Nas Figuras 19(a) e 19(b) são apresentadas respectivamente uma nanopartícula com 55 átomos de platina sem cobertura e com todos os sítios da superfície cobertos por moléculas de OH, como exemplo de molécula a ser adsorvida na nanoestrutura. Finalmente, na Figura 15(c) é apresentado outra estrutura que pode ser construída: um nanotubo de carbono coberto por moléculas OH. Em todos esses casos (nanopartículas e nanotubos), as moléculas foram acopladas com êxito na superfície das geometrias e conforme o esperado (VERGA, RUSSELL, *et al.*, 2018), podendo ser empregadas em estudos futuros para avaliar suas propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas.

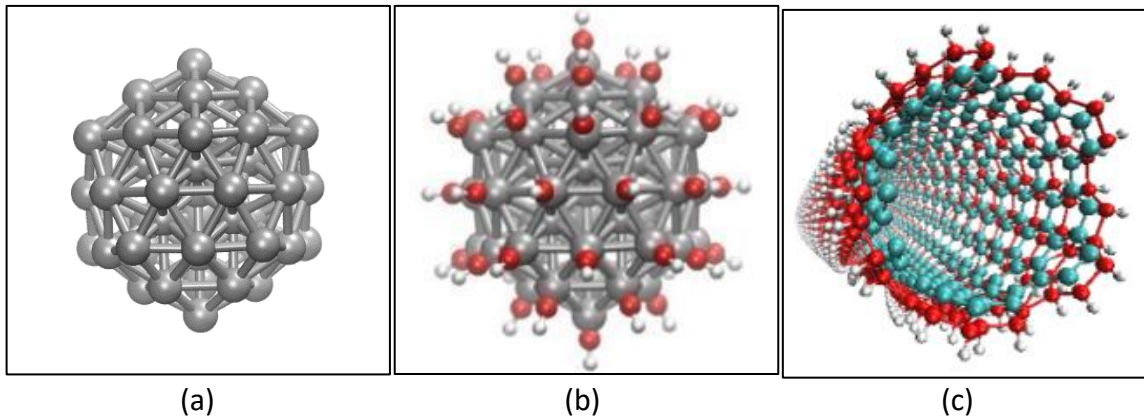


Figura 15 - Nanopartícula de Pt₅₅ (a) sem adsorção e (b) com adsorção de moléculas de OH. (c) Nanotubo de carbono com moléculas de OH adsorvidas.

Fonte: Autoria própria.

3.2 ANÁLISE ESTRUTURAL E ENERGÉTICA

A Figura 16 apresenta as geometrias construídas para estudo neste trabalho. A n -ésima linha representa os arranjos geométricos (configurações) considerados para as n moléculas de monóxido de carbono adsorvidas, sendo que cada um deles foi identificado de ordem alfabética de a a g , e que as estruturas mais à esquerda correspondem às moléculas de monóxido de carbono mais próximas (menor distância angular), enquanto as estruturas mais à direita correspondem às geometrias com as moléculas mais distantes umas das outras (maior distância angular). O software VMD foi empregado para visualização e renderização das figuras (GIANNOZZI, ANDREUSSI, *et al.*, 2017).

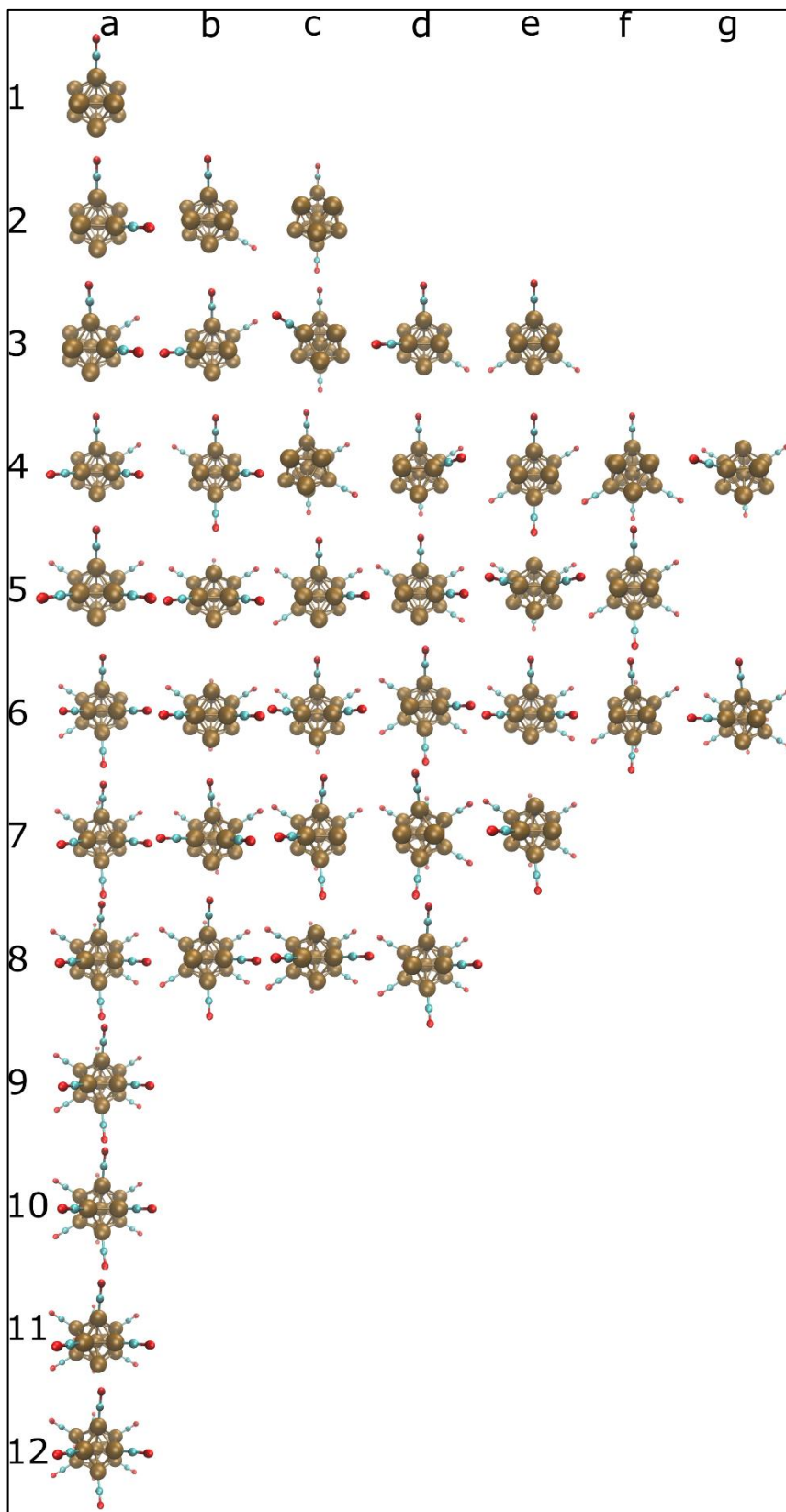


Figura 16 – Estruturas geométricas iniciais, construídas para nanopartículas de platina com moléculas de CO adsorvidas. Essa organização considerando as linhas como o número de grupos CO adsorvidos e as colunas como o arranjo. As esferas douradas, vermelhas e azuis representam átomos de Pt, O e C respectivamente.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 17 são apresentadas as geometrias após a otimização da estrutura eletrônica, em que as forças entre os átomos se aproximaram de zero (ficando todas as componentes abaixo de $0,03 \text{ eV}/\text{\AA}$). Foi verificado que algumas nanopartículas distorceram a estrutura icosaédrica, como é o caso das geometrias $3\text{CO}/\text{Pt}_{13}^b$, $4\text{CO}/\text{Pt}_{13}^f$, $6\text{CO}/\text{Pt}_{13}^g$, $7\text{CO}/\text{Pt}_{13}^c$, $7\text{CO}/\text{Pt}_{13}^d$, $7\text{CO}/\text{Pt}_{13}^e$, $8\text{CO}/\text{Pt}_{13}^b$, $8\text{CO}/\text{Pt}_{13}^c$, $8\text{CO}/\text{Pt}_{13}^d$, $10\text{CO}/\text{Pt}_{13}^a$ e $11\text{CO}/\text{Pt}_{13}^a$. Entretanto, em todos os casos, as moléculas de CO adsorvidas permanecem ligadas à superfície, no topo (*top*) de um átomo de platina e orientadas de forma radial.

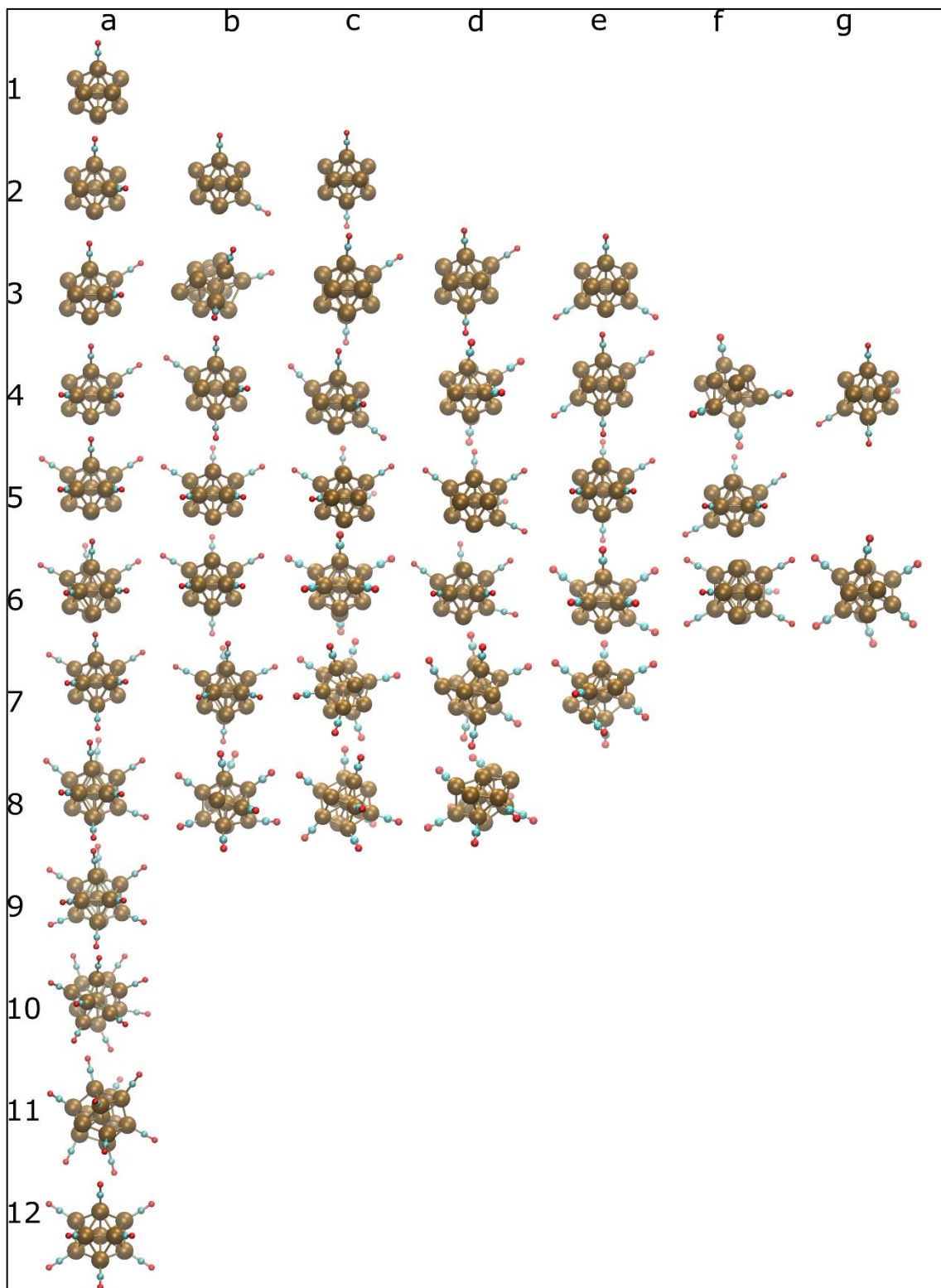


Figura 17 – Estruturas geométricas otimizadas para as nanopartículas de platina com adsorção de moléculas de CO, seguindo a organização que considera as linhas como o número de grupos CO adsorvidos e as colunas como o arranjo.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 18(a) é apresentada a geometria com apenas uma molécula de monóxido de carbono adsorvida ($1CO/Pt_{13}^a$), na Figura 18(b) a geometria com duas moléculas de monóxido de carbono adsorvidas em sítios adjacentes ($2CO/Pt_{13}^a$). Na Figura 18(c) é apresentada a geometria com adsorção em sítios segundos vizinhos ($2CO/Pt_{13}^b$) e na Figura 18(d) a geometria com duas moléculas diametralmente opostas, o que corresponde ao maior distanciamento possível entre as moléculas adsorvidas, representado por $2CO/Pt_{13}^c$. Também se apresenta nas figuras as distâncias de ligação obtidas para estas configurações, após a otimização das nanopartículas. Percebe-se que as distâncias entre os átomos de platina e carbono são reduzidas em aproximadamente 0,92% na configuração $2CO/Pt_{13}^c$, em comparação às demais nanopartículas.

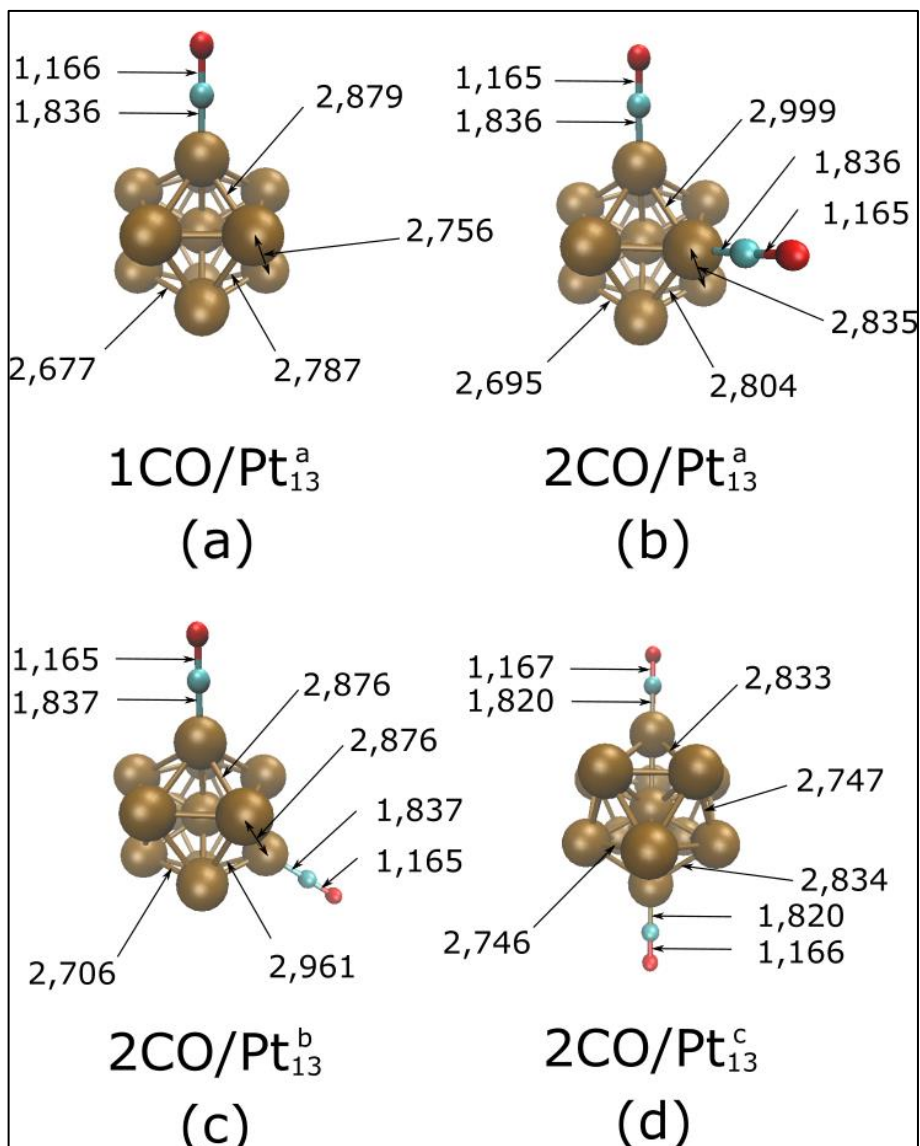


Figura 18 – Geometrias com uma e duas moléculas de CO adsorvidas sobre a nanopartícula de Pt₁₃. Estrutura com (a) um CO adsorvido, (b) duas moléculas adsorvidas em sítios vizinhos, (c) em dois sítios segundos vizinhos e (d) diametralmente opostas. As distâncias de ligação apontadas na imagem são dadas em Å.

Fonte: Autoria própria.

3.2.1 Análise Energética

Uma forma de se avaliar a estabilidade relativa entre as nanopartículas contendo moléculas de CO adsorvidas é determinar a energia de adsorção E_a , que corresponde à diferença de energia entre a nanopartícula de platina com n moléculas de CO adsorvidas e a nanopartícula pristina e n moléculas de CO na fase gasosa, ou seja, isoladas. Em outras palavras, se for energeticamente favorável a interação entre

a nanopartícula e a molécula, a energia será negativa e por isso energeticamente viável. Assim, para o presente caso, podemos definir a energia de adsorção como

$$E_a = E_{total}^{NP+(nCO)} - E_{total}^{NP} - n E_{total}^{CO}, \quad (34)$$

em que $E_{total}^{NP+(nCO)}$ representa a energia total da nanopartícula otimizada após adsorver n moléculas de monóxido de carbono, E_{total}^{NP} representa a energia total da nanopartícula pristina e $n E_{total}^{CO}$ representa n vezes a energia de uma molécula de moléculas de monóxido de carbono isolada.

Para verificar a variação de energia de adsorção E_a em função do número de moléculas de CO , n , foi obtida a energia de adsorção por molécula (E_a/n). Na Figura 19 está disposto o comportamento de E_a/n como função de n . À esquerda apresenta-se um gráfico com todas as geometrias estudadas. Para facilitar a análise, tem-se à direita um gráfico análogo considerando apenas as nanopartículas que não sofreram distorção, isto é, permaneceram com a forma icosaédrica. Essa tendência varia conforme o aumento da distância angular entre os grupos adsorvidos e se mostra mais evidente na Figura 19(b) com a exclusão das geometrias distorcidas, uma vez que o rearranjo altera significativamente a energia de formação da estrutura atômica, uma vez que a referência foi tomada como a partícula pristina (isolada) no formato icosaédrico.

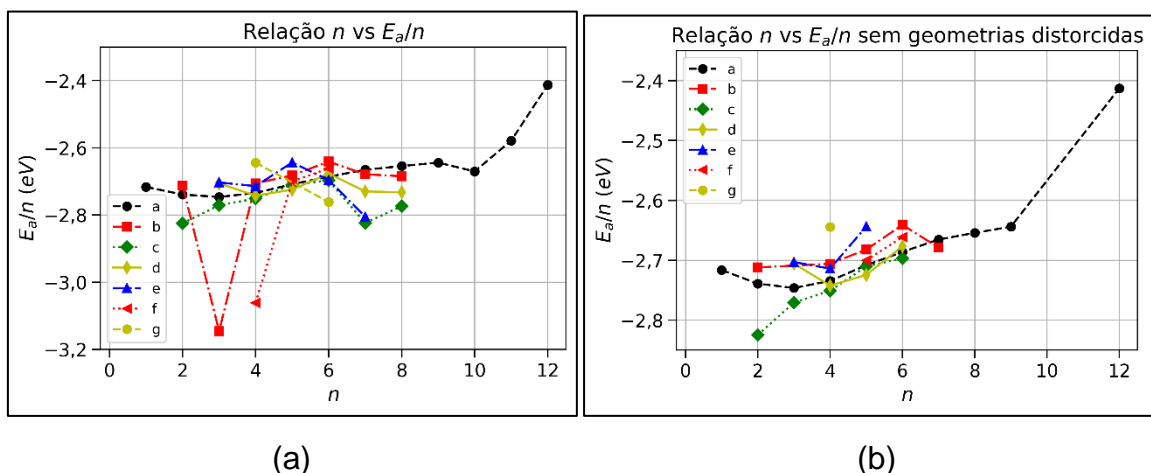


Figura 19 – Energia de adsorção por molécula de CO, E_a/n em função de n (a) considerando todas as geometrias analisadas e (b) considerando apenas as geometrias que mantém a simetria icosaédrica após a otimização.

Fonte: Autoria própria.

Interessantemente, a configuração $2CO/Pt_{13}^c$ é a que apresenta a maior magnitude de energia de adsorção por molécula (aproximadamente $-2,82 eV$ por molécula) entre todas as estruturas que não sofreram distorção da geometria. É possível comparar esse valor com dois casos presentes na literatura, já citados neste trabalho, onde houve estudos de interação de uma molécula de CO adsorvida na superfície (111) de platina (LAKSHMIKANTH, KUNDAPPADEN, *et al.*, 2019), e no estudo de estabilidade de nanopartículas de platina de treze átomos (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015). No caso da adsorção do CO na superfície (111), nota-se que a energia de adsorção por molécula é $-1,39 eV$, ou seja, 50,7 % menos intensa que a menor energia de adsorção por molécula aferida neste trabalho ($-2,716 eV$). Enquanto à segunda referência, mesmo a energia de adsorção por molécula de CO em uma nanopartícula Pt_{13} sendo $-2,46 eV$ (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015), esse valor é 12,8 % menor do que o menor valor encontrado neste trabalho (que corresponde à estrutura $2CO/Pt_{13}^c$). Vale ressaltar que Chaves e outros (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015) não empregaram uma nanopartícula icosaédrica, mas sim uma estrutura de menor energia para Pt_{13} . Também, os autores não empregaram correções de van der Waals nas simulações. Esses cálculos com correções vdW e a sua relação com os resultados energéticos serão citados posteriormente com maiores detalhes. Assim, a diferença nos resultados se justifica plenamente pela diferença de estruturas e detalhes metodológicos empregados. Dessa forma, a adsorção de duas moléculas de CO em posições diametralmente opostas apresentada pela geometria $2CO/Pt_{13}^c$, no topo de átomos de platina, resulta na situação de maior magnitude de energia de adsorção por molécula ($-2,82 eV$ por molécula) para a geometria icosaédrica com 13 átomos. No outro extremo, a configuração com 12 moléculas adsorvidas ($n = 12$) apresenta a menor magnitude de energia de adsorção por molécula entre todas as configurações avaliadas, a saber, aproximadamente $-2,41 eV$ por molécula de CO adsorvida. Tal diferença pode ser devida, em parte, ao possível efeito repulsivo entre as moléculas de CO , quando estas estão presentes em grande quantidade.

Sabe-se que a barreira de energia associada com a catálise de moléculas em superfície, por meio da quebra de ligações químicas, relaciona-se de forma linear com a energia de adsorção em muitos casos (DEAN, YANG, *et al.*, 2018). Assim, os presentes resultados podem indicar que a barreira de energia para remoção de uma

molécula de CO da nanopartícula, com todos os sítios adsorvidos por CO , pode ser significativamente menor que aquela para remover uma molécula adsorvida de forma solitária sobre a nanopartícula. A adsorção de moléculas sobre sítios diametralmente opostos poderá resultar na maior barreira de energia para remover uma molécula da superfície, como indicado pela maior energia de adsorção por CO da configuração $2CO/Pt_{13}^c$.

3.2.2 Variação Radial das Nanopartículas

Para quantificar de forma sistemática as propriedades geométricas dos sistemas em relação à nanopartícula isolada, foi calculada a variação de raio das nanopartículas. Pode-se definir a variação radial Δr_i como a posição do i -ésimo átomo antes e após a adsorção de moléculas de monóxido de carbono por meio da equação (35), que define r_i como sendo a distância entre a posição do i -ésimo átomo da superfície da nanopartícula até o átomo central da nanopartícula, ou seja,

$$\Delta r_i = r_i^a - r_i^p, \quad (35)$$

em que r_i^a corresponde à medida da distância após a otimização da geometria e r_i^p representa essa mesma distância na nanopartícula pristina (ou seja, a geometria otimizada sem moléculas de CO). Assim, números negativos indicam que o átomo em questão sofreu uma redução radial em relação à nanopartícula pristina, enquanto números positivos mostram que o átomo em questão sofreu uma expansão da distância radial em relação à nanopartícula sem moléculas de CO . A variação radial Δr_i de cada átomo da nanopartícula em relação à partícula isolada é apresentada através de um gradiente de cores na Figura 20.

Na maioria dos casos, verifica-se que a adsorção de moléculas de monóxido de carbono provoca uma elevação da distância radial na direção do sítio que atua como âncora da molécula. Também, os átomos de platina em sítios de superfície sem a adsorção de CO , que estão mais afastados das posições de predomínio de sítios adsorvidos, mostram um aumento da distância radial com a adsorção das moléculas. Isto pode ser observado na Figura 20, em que as partes azuladas indicam aumento radial, ao passo que as partes avermelhadas indicam redução radial. Isto pode ser verificado especialmente nas nanopartículas $1CO/Pt_{13}^a$ e $2CO/Pt_{13}^a$, onde os átomos

diametralmente opostos aos sítios de adsorção do CO apresentam aumento da distância radial.

Os átomos de platina que adsorveram um maior número de moléculas de CO apresentaram um ligeiro aumento da distância radial, se comparado aos átomos que não adsorveram moléculas. Por outro lado, os átomos de platina vizinhos aos sítios de adsorção apresentam uma ligeira redução da distância radial na presença das moléculas de CO , como nas geometrias $3CO/Pt_{13}^d$, $3CO/Pt_{13}^e$, $4CO/Pt_{13}^e$, $5CO/Pt_{13}^b$, $5CO/Pt_{13}^e$, $5CO/Pt_{13}^f$ e $6CO/Pt_{13}^g$.

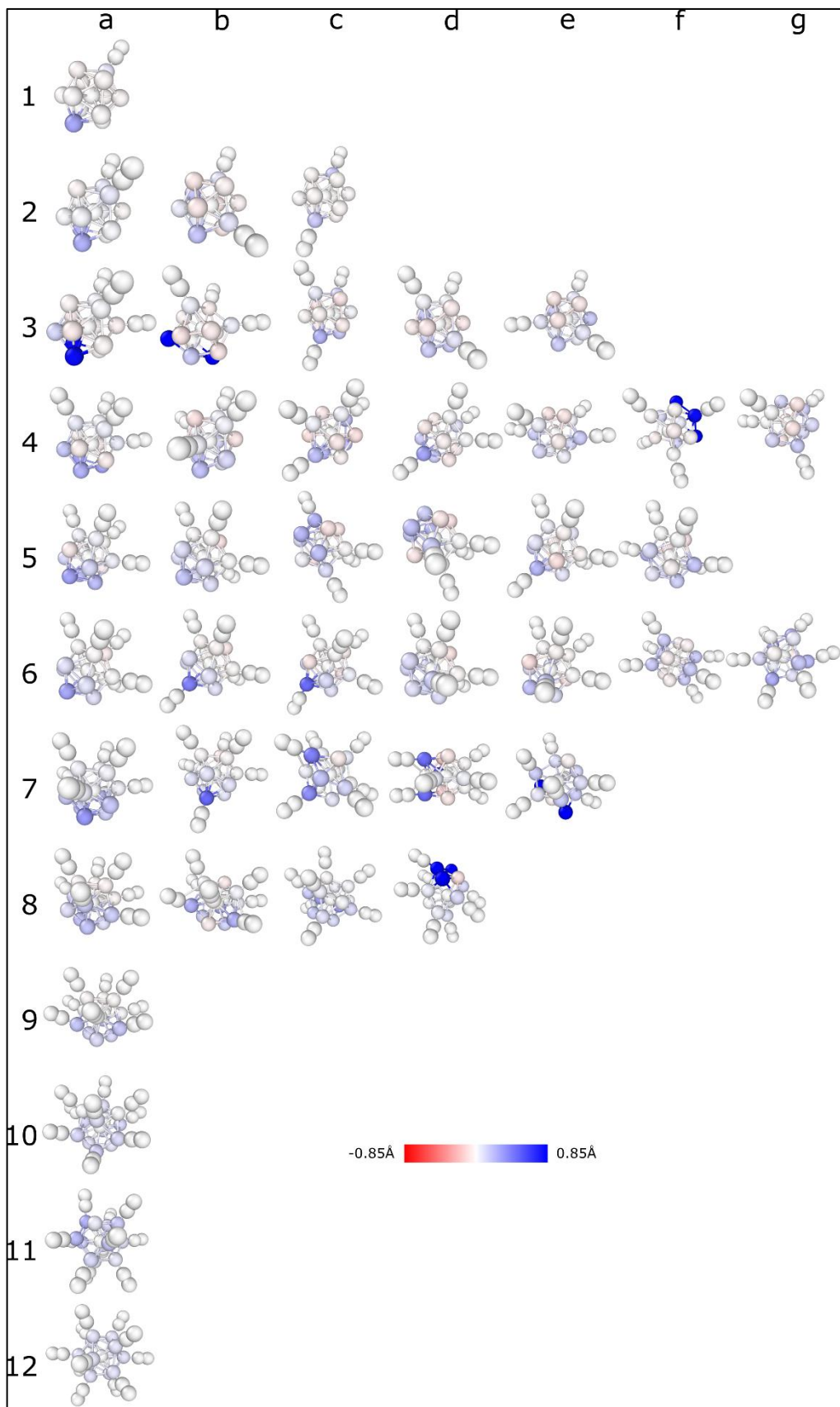


Figura 20 – Variação radial Δr_i dos átomos de superfície de nanopartículas após relaxamento.

Fonte: Autoria própria.

A geometria com $n = 12$ apresenta todos os sítios de platina de superfície ligados às moléculas de CO . Neste caso, de elevada simetria, existe um aumento de aproximadamente $0,06 \text{ \AA}$ na distância radial dos átomos de platina como resultado da adsorção das moléculas de CO (indicado pela coloração azul claro na linha 12 da Figura 20). Este resultado indica que a adsorção de CO tende a aumentar o raio da nanopartícula de platina.

Outra quantidade relevante para quantificar de forma sistemática as geometrias é a expansão líquida da nanopartícula após adsorção, que é a soma de todas as distâncias Δr_i , da equação (35), para uma dada nanopartícula, a qual se designa por $\Delta R_{n,m}$, na equação (36). Essa quantidade leva em conta todas as variações radiais da nanopartícula após adsorção das n moléculas de CO na m -ésima geometria, em relação à nanopartícula pristina. Dessa forma, define-se

$$\Delta R_{n,m} = \sum_{i=1}^N \Delta r_i, \quad (36)$$

em que a soma de $i = 1$ até N ocorre sobre todos os átomos da superfície da nanopartícula.

A Figura 21 revela a variação de raio $\Delta R_{n,m}$ ocorrida com a mudança na quantidade de sítios adsorvidos n . Percebe-se que na maioria dos casos houve aumento de $\Delta R_{n,m}$ da nanopartícula, em especial para a região com poucas moléculas adsorvidas. Nessa região ocorreram as maiores variações de raio.

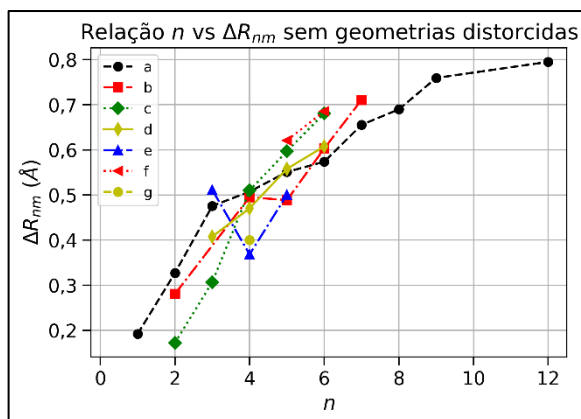


Figura 21 – Gráfico de $\Delta R_{n,m}$ em função de n desconsiderando geometrias distorcidas.

Fonte: Autoria própria.

O raio médio dos átomos de platina da superfície das nanopartículas, R_{av} , é aferido por média dos raios dos átomos de superfície em relação ao átomo central de cada nanopartícula e é definido como

$$R_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_i^f, \quad (37)$$

em que $N = 12$ é o número máximo de átomos de superfície das nanopartículas consideradas. Na Figura 22, é ilustrado como R_{av} varia em função do número de sítios adsorvidos n . Para comparação, destaca-se que o raio médio dos átomos de superfície da partícula isolada, medida em relação ao centro da nanopartícula, é 2,625 Å. Percebe-se que em todos os casos, a nanopartícula tem raio médio maior do que o raio médio da pristina. Além disso, percebe-se uma tendência de aumento do raio da nanopartícula à medida em que se aumenta o número de moléculas de CO adsorvidas na superfície.

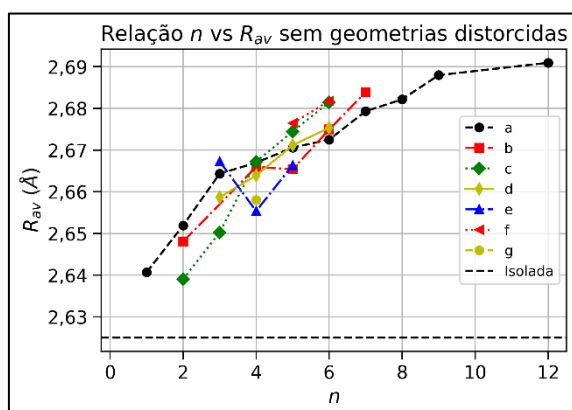


Figura 22 – Gráfico de R_{av} em função de n desconsiderando geometrias distorcidas. A linha tracejada ($R_{av} = 2,625$ Å) corresponde ao raio médio da partícula Pt_{13} isolada.

Fonte: Autoria própria.

A análise estrutural das nanopartículas mostrou que algumas geometrias não mantiveram a estrutura geométrica de icosaedro, ocorrendo, portanto, alguma distorção estrutural. Neste contexto, geometrias $3CO/Pt_{13}^b$, $4CO/Pt_{13}^f$, $6CO/Pt_{13}^g$, $7CO/Pt_{13}^c$, $7CO/Pt_{13}^d$, $7CO/Pt_{13}^e$, $8CO/Pt_{13}^b$, $8CO/Pt_{13}^c$, $8CO/Pt_{13}^d$, $10CO/Pt_{13}^a$ e $11CO/Pt_{13}^a$ apresentaram distorção da geometria icosaédrica.

3.2.3 Propriedades do Adsorvido

A distância de ligação entre os átomos de carbono e oxigênio (d_{CO}) e a distância entre a platina da superfície e o átomo de carbono da molécula (d_{PtC}), são quantidades fundamentais na análise geométrica das estruturas das nanopartículas. Assim, todas as distâncias foram mensuradas para cada nanopartícula e o valor médio foi tomado, para sistematizar o estudo. A Figura 23(a) apresenta as distâncias d_{CO} em função de n para todas as geometrias estudadas. Já a Figura 23(b) apresenta distância d_{CO} apenas para as geometrias que não sofreram distorção devido à adsorção, ou seja, mantiveram a sua forma icosaédrica.

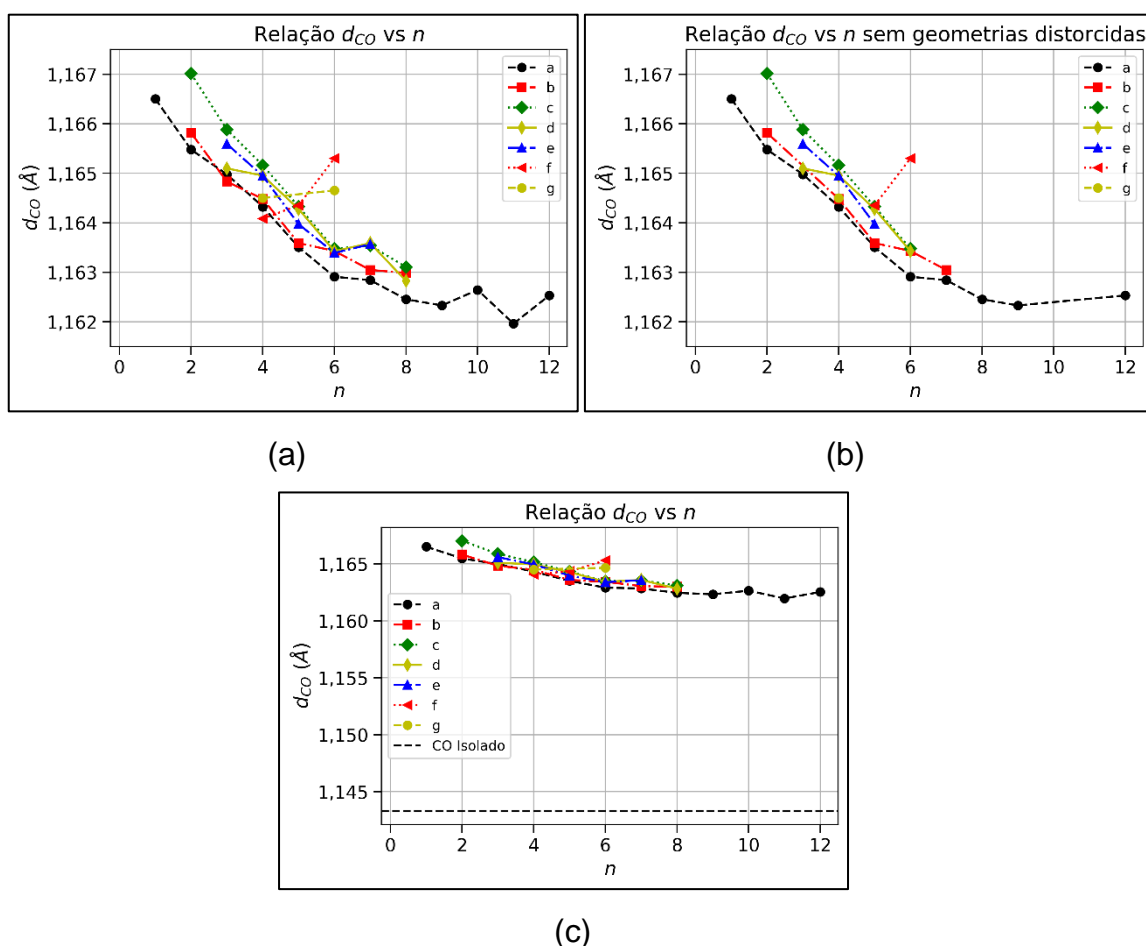


Figura 23 – Distância de ligação da molécula de CO (d_{CO}) em função do número de moléculas adsorvidas (n), para (a) considerando todas as geometrias analisadas, (b) desconsiderando geometrias distorcidas e (c) o mesmo que (a), mas indicando no detalhe a distância de ligação do CO isolado (fase gasosa).

Fonte: Autoria própria.

Nota-se que a distorção estrutural das nanopartículas não altera significativamente a tendência das curvas. Percebe-se que, em geral, os valores de d_{CO} médios reduzem com a elevação do número de moléculas adsorvidas (n), até chegar em um limite de aproximadamente 1,1625 Å. Uma hipótese é que a redução da distância de ligação pode indicar que a ligação entre o carbono e o oxigênio é reforçada (aumenta a intensidade) com o aumento do número da cobertura superficial de moléculas adsorvidas. Neste caso, a quebra dessa ligação seria dificultada (exigiria mais energia) no caso de saturação dos sítios de superfície das nanopartículas de platina.

Percebe-se da Figura 23 que no regime de baixa cobertura superficial por adsorção ($n < 6$) d_{CO} decresce aproximadamente de forma linear com n , mesmo quando consideramos as geometrias que sofreram distorção. Em comparação, para o regime de alta cobertura ($n > 8$) temos uma situação de saturação em que a distância é aproximadamente constante, variando em torno de 1,1626 Å.

A Figura 23(c) mostra que o aumento do número de moléculas de CO na superfície da nanopartícula faz com que a distância de ligação tenda ao caso da molécula livre ($d_{CO} = 1,1433$ Å). Este resultado está em linha com a redução da energia de adsorção por molécula.

As Figuras 24(a) e 24(b) apresentam a distância de ligação entre os átomos de platina e o carbono das moléculas adsorvidas (d_{PtC}) para todas as nanopartículas consideradas e apenas para aquelas que permanecem na forma icosaédrica (sem distorção estrutural), respectivamente. Em geral, os resultados apontam para uma elevação da distância entre a platina e o átomo de carbono em função de n , embora os resultados de d_{PtC} apresentem uma maior dispersão que os valores de d_{CO} . De forma geral, nota-se que os valores de d_{CO} e d_{PtC} apresentam correlação inversa. Assim, as nanopartículas com maior cobertura de moléculas adsorvidas resultam nas maiores distâncias d_{PtC} . Pode-se cogitar que a energia requerida para remover uma molécula adsorvida pela superfície seja menor nos casos de elevada cobertura por moléculas de monóxido de carbono.

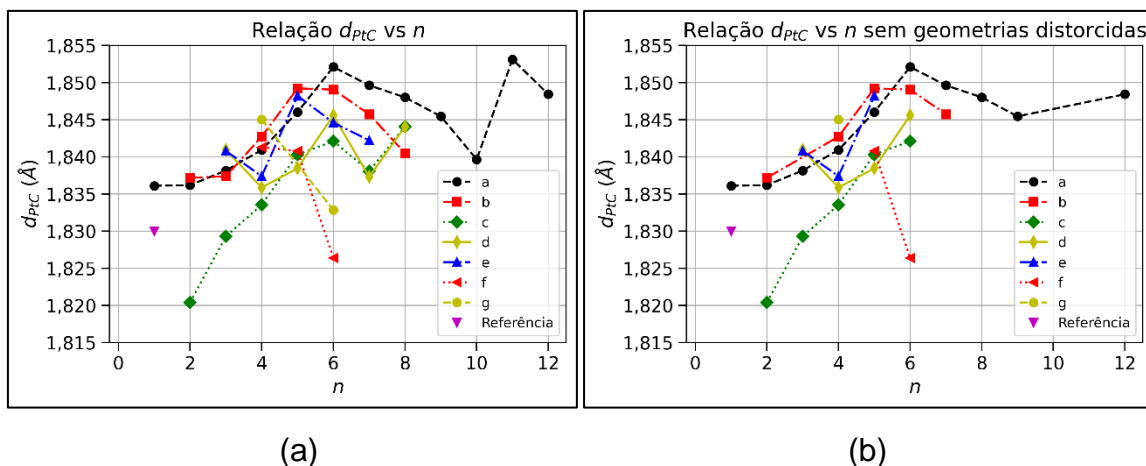


Figura 24 – Gráfico de d_{PtC} em função de n (a) considerando todas as geometrias analisadas e (b) desconsiderando geometrias distorcidas. A referência remete a um artigo em que d_{PtC} possui valor 1,830 Å (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015).

Fonte: Autoria própria.

Analisando o comportamento ressaltado nas Figuras 22, 23 e 24, além do acréscimo de grupos adsorvidos n resultar na redução da magnitude de E_a/n , nota-se a redução da distância de ligação entre o carbono e o oxigênio (d_{CO}). Já d_{PtC} se comportou distintamente, apresentando correlação negativa com E_a/n e d_{CO} . Uma relação entre essas propriedades ($E_a/n, d_{CO}, d_{PtC}$) e a quantidade de grupos CO adsorvidos poderia revelar a possibilidade de tornar a catálise mais seletiva (ROLDAN CUENYA, BEHAFARID, 2015). Uma outra possibilidade seria uma mais abrangente aplicação da nanotecnologia em outros campos, assim como um controle maior no processo de reação de eletro redução do CO_2 (CORR) (KATAYAMA, NATTINO, *et al.*, 2018, ROLDAN CUENYA, BEHAFARID, 2015).

Devido à tendência oposta de d_{CO} e d_{PtC} à medida que se varia n , foi elaborada a Figura 25, que correlaciona as duas distâncias de ligação média. Pode-se notar que não se trata de uma distribuição randômica, já que há uma tendência de proporcionalidade aproximadamente linear entre as quantidades. Um ajuste linear aos dados, tratando-se todos os resultados independentemente da geometria da nanopartícula que realizou adsorção resultou em

$$d_{CO} = p + q d_{PtC}, \quad (38)$$

em que $p = 1,42068 \text{ \AA}$ e $q = -0,13937$ quando consideramos apenas geometrias sem distorção e $p = 1,42380 \text{ \AA}$ e $q = -0,14093$ quando considera-se todas as geometrias.

Nota-se ainda que as constantes p e q se mostraram aproximadamente iguais nos dois casos, além do comportamento isométrico entre as variáveis. Este resultado mostra que a distância entre os átomos da molécula CO diminui muito mais rapidamente do que o aumento da distância entre essa molécula e a superfície da nanopartícula de platina, mas de forma proporcional. Ademais, fica evidente que essa conclusão permanece inalterada mesmo quando consideramos as geometrias distorcidas.

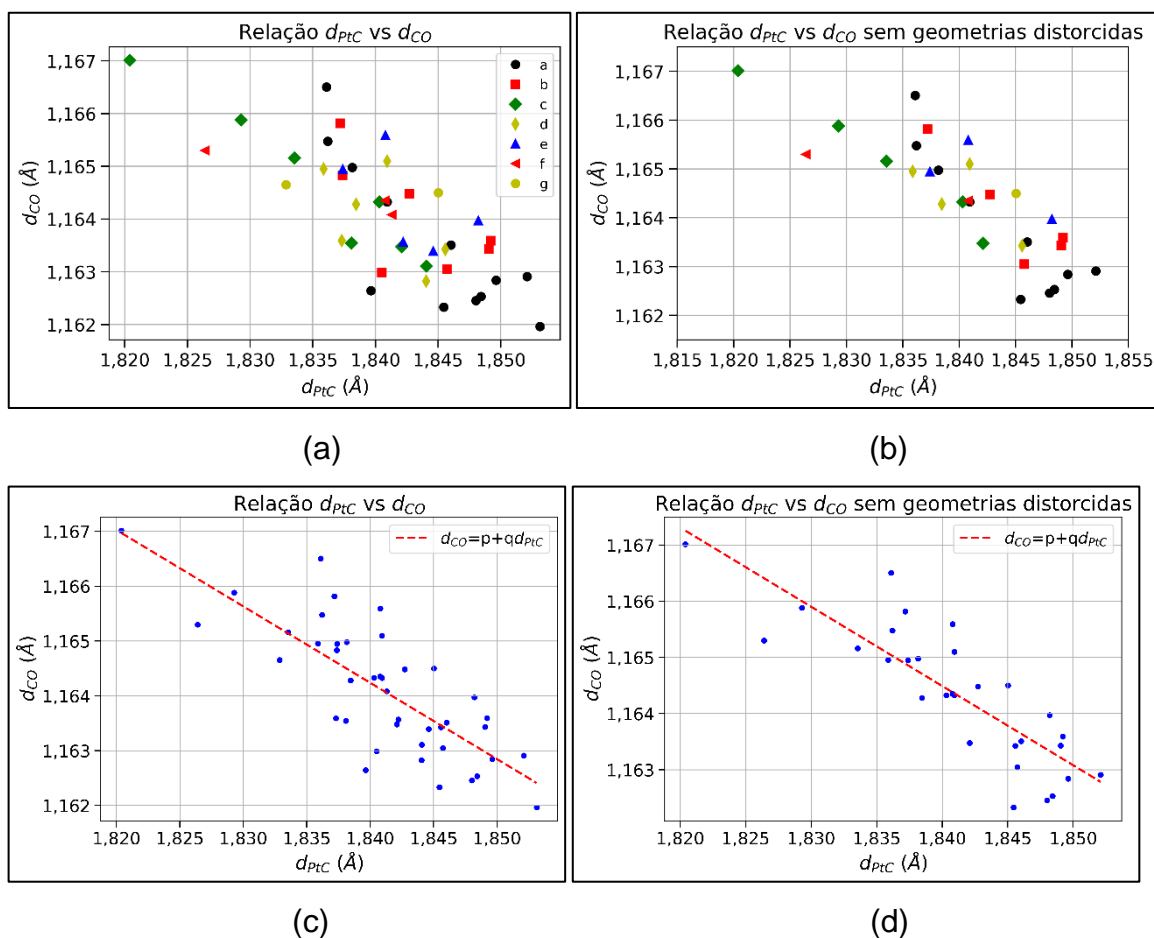


Figura 25 – Distância de ligação média d_{CO} em função de d_{PtC} (a) considerando todas as geometrias analisadas e (b) desconsiderando geometrias distorcidas. (c) Ajuste dos dados do item (a); a tendência dos dados segue uma reta de inclinação $-0,13937$ ($R^2 = 0,6133$). (d) Ajuste dos dados do item (b); a tendência dos dados segue uma reta de inclinação $-0,14093$ ($R^2 = 0,7086$).

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 26 apresenta-se a relação entre a energia de adsorção por molécula de monóxido de carbono (E_a/n) e a distância de ligação média entre os átomos de carbono e oxigênio (d_{CO}). O gráfico mostra que, quanto mais intensa a interação (ou

quanto maior a magnitude da energia de adsorção por grupo E_a/n maior é a distância entre os átomos de carbono e oxigênio. Essa tendência fica ainda mais evidente quando as geometrias que sofrem distorção são desconsideradas, como ilustrado na Figura 26 (b). Entre as geometrias de nanopartículas que permanecem na forma de icosaedro (Figura 26(b)), a nanopartícula que mais foge da relação linear é aquela com $n = 12$ moléculas de monóxido de carbono adsorvidas, ou seja, com todos os sítios de superfície contendo adsorção de moléculas de monóxido de carbono.

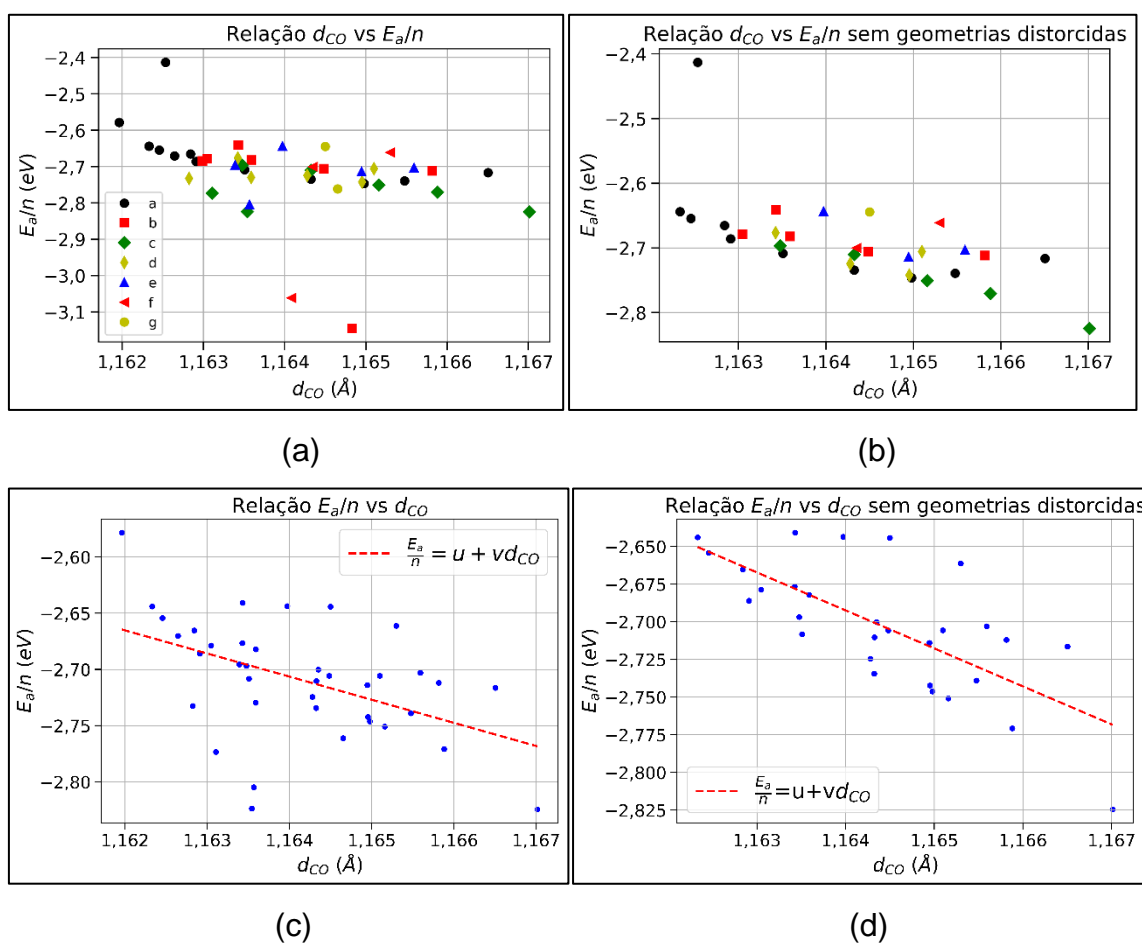


Figura 26 – (a) Gráfico de E_a/n em função de d_{CO} considerando as geometrias analisadas. (b) Gráfico de E_a/n em função de d_{CO} desconsiderando geometrias distorcidas. (c) Ajuste dos dados do item (a); a tendência dos dados segue uma reta de inclinação $-20,5702$ ($R^2 = 0,2258$), desconsiderando as geometrias $3CO/Pt_{13}^b$, $4CO/Pt_{13}^f$ e $12CO/Pt_{13}^a$. (d) Ajuste dos dados do item (b); a tendência dos dados segue uma reta de inclinação $-25,2124$ ($R^2 = 0,5035$), desconsiderando as mesmas geometrias.

Fonte: Autoria própria.

O ajuste de curvas apresentado nas Figura 26(c) e 26(d) satisfaz a equação

$$\frac{E_a}{n} = u + v d_{CO}, \quad (39)$$

em que $u = 21,2373 \text{ eV}$ e $v = -20,5702 \text{ eV}/\text{\AA}$ e $u = 26,6548 \text{ eV}$ e $v = -25,2124 \text{ eV}/\text{\AA}$, ao retirar as nanopartículas com distorção. No ajuste da Figura 26(c), as geometrias $3CO/Pt_{13}^b$, $4CO/Pt_{13}^f$ e $12CO/Pt_{13}^a$ foram desconsideradas para obter maior precisão no ajuste. Esse resultado mostra que uma redução na distância d_{CO} é acompanhada de um enfraquecimento da intensidade da adsorção por molécula (E_a/n).

Nas Tabelas 3 e 4, temos a coletânea das energias de adsorção e distância de ligação por sítio, onde os três funcionais da DFT tem seu desempenho comparado. Os autores concluem que o funcional de van der Waals (vdW-DF2) apresentou resultados mais precisos entre os funcionais avaliados no trabalho.

Tabela 3 – Energia de adsorção (eV) de CO para funcionais PBE, PBE otimizado vdW-DF e BBE vdW-DF2 em superfície de platina (111) (LAKSHMIKANTH, KUNDAPPADEN, *et al.*, 2019), *funcional PBE em nanopartícula de baixa coordenação 1CO/Pt₁₃ (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015), e ** PBE vdW-DF3 em nanopartícula icosaédrica 1CO/Pt₁₃^a simulada neste trabalho.

funcionais DFT	<i>top</i>	<i>bridge</i>	<i>hcp</i>	<i>fcc</i>
PBE	-1,75	-1,85	-1,83	-1,85
PBE otimizado vdW-DF	-1,69	-1,72	-1,70	-1,73
PBE vdW-DF2	-1,39	-1,27	-1,27	-1,18
PBE*	-2,46	–	–	–
PBE vdW-DF3**	-2,74	–	–	–

Fonte: (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015, LAKSHMIKANTH, KUNDAPPADEN, *et al.*, 2019) adaptado.

Tabela 4 – Distâncias de ligação d_{PtC} (Å) e d_{CO} (Å) para funcionais PBE, PBE otimizado vdW-DF e BBE vdW-DF2 em superfície de platina (111) (LAKSHMIKANTH, KUNDAPPADEN, *et al.*, 2019), *funcional PBE em nanopartícula de baixa coordenação 1CO/Pt₁₃ (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015), e ** PBE vdW-DF3 em nanopartícula icosaédrica 1CO/Pt₁₃^a simulada neste trabalho.

funcionais DFT	<i>top</i>		<i>bridge</i>		<i>hcp</i>		<i>fcc</i>	
	d_{PtC}	d_{CO}	d_{PtC}	d_{CO}	d_{PtC}	d_{CO}	d_{PtC}	d_{CO}
PBE	1,84	1,16	1,45	1,18	1,32	1,21	1,31	1,19
PBE otimizado vdW-DF	1,85	1,16	1,46	1,18	1,33	1,19	1,32	1,19
PBE vdW-DF2	1,86	1,16	1,45	1,18	1,45	1,18	1,31	1,19
PBE*	1,83	1,16	–	–	–	–	–	–
PBE vdW-DF3**	1,83	1,16	–	–	–	–	–	–

Fonte: (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015, LAKSHMIKANTH, KUNDAPPADEN, *et al.*, 2019) adaptado.

Nota-se que o sítio *bridge* é o mais estável em duas situações: utilizando o funcional PBE sem vdW-DF e com vdW-DF. Apenas no caso do funcional PBE com

vdW-DF2 o sítio *top* é o mais estável. Segundo Kundappaden e outros (LAKSHMIKANTH, KUNDAPPADEN, *et al.*, 2019), podemos extrair duas informações importantes. Primeiro, que os funcionais com vdW-DF possuem um fator de correção das interações de longo alcance em sistemas com adsorção molecular; e segundo, que há uma relação de redução da intensidade da adsorção quando ocorre um aumento da coordenação do sítio de adsorção. O contrário do comportamento apresentado quando o funcional não apresenta vdW (LAKSHMIKANTH, KUNDAPPADEN, *et al.*, 2019).

Analisando a tabela e as afirmações acima, percebe-se que os sítios de adsorção que fazem ligação *bridge*, *hcp* ou *fcc* apresentam maior número de coordenação que sítios de ligação *top*. No caso de funcionais PBE sem vdW, houve aumento da intensidade da adsorção (maior magnitude energia de adsorção) com o aumento da coordenação. O contrário visto no caso de funcionais PBE com vdW, levando os resultados para mais próximo dos valores experimentais do autor Kundappaden e coautores (LAKSHMIKANTH, KUNDAPPADEN, *et al.*, 2019).

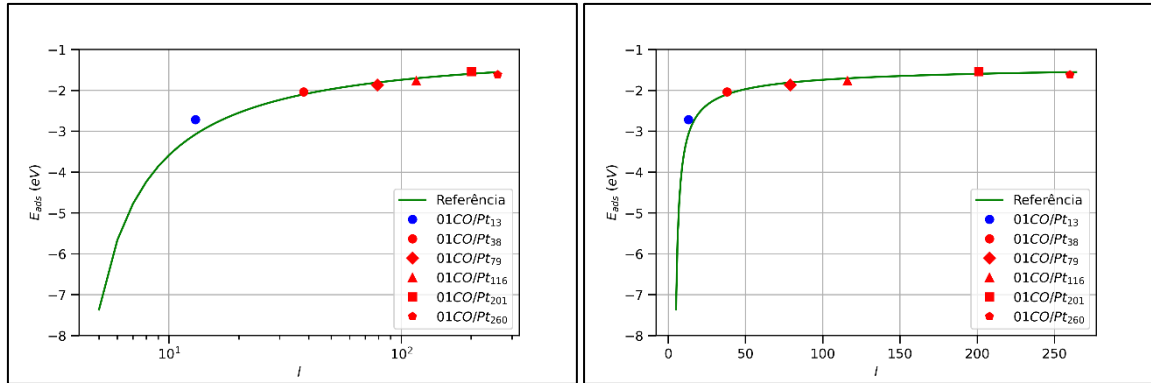
Finalmente, esse fator de repulsão na energia de troca e correlação se intensifica na ordem vdW-DF2 > vdW-DF > PBE otimizado vdW-DF > PBE (LAKSHMIKANTH, KUNDAPPADEN, *et al.*, 2019). Essa influência também pode ser vista nas distâncias de ligação entre os átomos de platina e carbono, que se elevam com o emprego da correção de van der Waals, enquanto se reduziram para o funcional PBE sem vdW. Possivelmente, podemos considerar que a influência da repulsão é ainda maior no funcional vdW-DF3, o que explica a maior intensidade da ligação *top*. Porém, é necessário considerar que se trata de uma comparação entre superfície platina (111) com uma nanopartícula de platina de estrutura icosaédrica. O mesmo precisa ser considerado ao comparar os resultados do autor Chaves e coautores (CHAVES, PIOTROWSKI, *et al.*, 2015) simulou nanopartículas de platina de estrutura de mais baixa energia.

3.3 NÚMERO DE COORDENAÇÃO GENERALIZADO

De forma geral, uma maior reatividade química de um sítio atômico metálico pode ser relacionada com uma menor coordenação. Isto é especialmente relevante em sítios metálicos, pois os metais podem apresentar um grande número de

coordenação, visto que a ligação metálica é não direcional (formando estruturas atômicas compactas, de grande densidade como no caso da estrutura icosaédrica), ao contrário das ligações covalentes e iônicas. Em geral, a energia de adsorção e também a barreira de energia para quebra de ligações químicas de adsorvidos se relaciona de forma linear com o número de coordenação de um sítio de superfície (CALLE-VALLEJO, MARTÍNEZ, *et al.*).

Laletina e coautores (LALETINA, MAMATKULOV, *et al.*, 2017) utilizaram uma curva de tendência para mostrar a relação de dependência entre o tamanho da nanopartícula e a energia de adsorção de uma molécula de monóxido de carbono. O intuito foi adicionar a energia de adsorção da geometria com um CO adsorvido (equivalente à $1CO/Pt_{13}^a$ considerada no presente estudo), junto de outras geometrias do trabalho dos autores mencionados e analisar se o resultado seguia a tendência. Assim, a Figura 27(a) e 27(b) apresentam a energia de adsorção da $1CO/Pt_{13}^a$ obtida no presente estudo, juntamente com os resultados para nanopartículas entre 38 e 260 átomos (contendo apenas uma molécula adsorvida em sítios no topo - *top* - de átomos de Pt), em função do número de átomos (l , na figura) obtidos pela literatura (LALETINA, MAMATKULOV, *et al.*, 2017). Convém ressaltar que o trabalho e a referência em questão são diferentes e utilizam aproximações, dados e computadores igualmente diferentes. Com o exposto, de forma geral pode-se perceber uma concordância dos dados obtidos neste estudo com os da literatura, seguindo a linha de tendência.



(a)

(b)

Figura 27 – Energia de adsorção do monóxido de carbono em função do número de átomos das nanopartículas em (a) escala logarítmica no eixo x e (b) escala convencional (LALETINA, MAMATKULOV, *et al.*, 2017). O ponto azul nas figuras representa o resultado encontrado neste estudo para uma molécula de CO adsorvida na nanopartícula Pt₁₃.

Fonte: Adaptação de dados de (LALETINA, MAMATKULOV, *et al.*, 2017).

A curva de tendência apresentada na Figura 27 corresponde à função

$$E_a = \frac{E_{min}}{1 - c_1 l^{-1/3}}, \quad (40)$$

em que $E_{min} = -1,2054 \text{ eV}$ e $c_1 = 1,43$ é uma constante tabelada. Essa curva de tendências mostra que a energia de adsorção cresce com o aumento do número l de átomos de platina na nanopartícula, representado por l na Figura 27.

Por definição, o número de coordenação é o número de primeiros vizinhos de um átomo de superfície, como representado na Figura 28 (a). Recentemente foi demonstrado por Calle-Vallejo e outros (CALLE-VALLEJO, MARTÍNEZ, *et al.*, 2014) que o número de coordenação, que pode correlacionar a atividade química de superfícies estendidas, não apresenta a mesma acurácia para estimar a atividade catalítica e a energia de adsorção em nanopartículas. Assim, os autores propuseram um número de coordenação generalizado, que leva em conta a coordenação dos segundos vizinhos do sítio de adsorção. Foi demonstrado pelos autores que esse número de coordenação generalizado consegue correlacionar as propriedades energéticas associadas à adsorção e reação química de moléculas em nanomateriais (LALETINA, MAMATKULOV, *et al.*, 2017). O número de coordenação generalizado \overline{CN} e o número de coordenação generalizado de segunda ordem $\overline{CN}^{(2)}$ são definidos para adsorção em sítios *top*, respectivamente, pelas equações

$$\overline{CN}(i) = \frac{1}{cn_{max}} \sum_{j=1}^{n_i} cn(j) \quad (41)$$

$$\overline{CN}^{(2)}(i) = \frac{1}{cn(i)} \sum_{j=1}^{cn(i)} \overline{CN}(j), \quad (42)$$

em que $cn(j)$ é o número de coordenação de um átomo j de platina adjacente ao átomo de platina i o qual deseja-se calcular o $\overline{CN}(i)$, conforme ilustrado na Figura 28. O n_i se refere à quantidade de átomos de platina j vizinhos ao átomo i possuindo um número de coordenação $cn(j)$. Por tratar-se de átomos de platina, o máximo de coordenação será $cn_{max} = 12$ e, por isso, a soma é dividida por esse número (CALLE-VALLEJO, MARTÍNEZ, *et al.*, 2014).

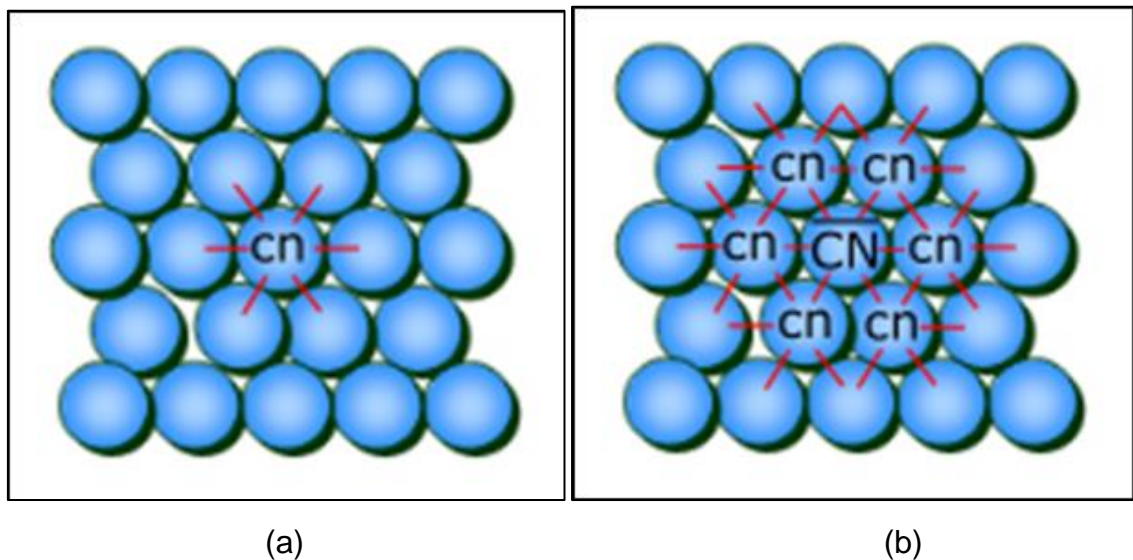


Figura 28 – Ilustração de (a) número de coordenação e (b) número de coordenação generalizado.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 29 tem-se o comportamento do número de coordenação generalizado de primeira ordem médio (\overline{CN}/n) em função da energia de adsorção por grupo (E_a/n).

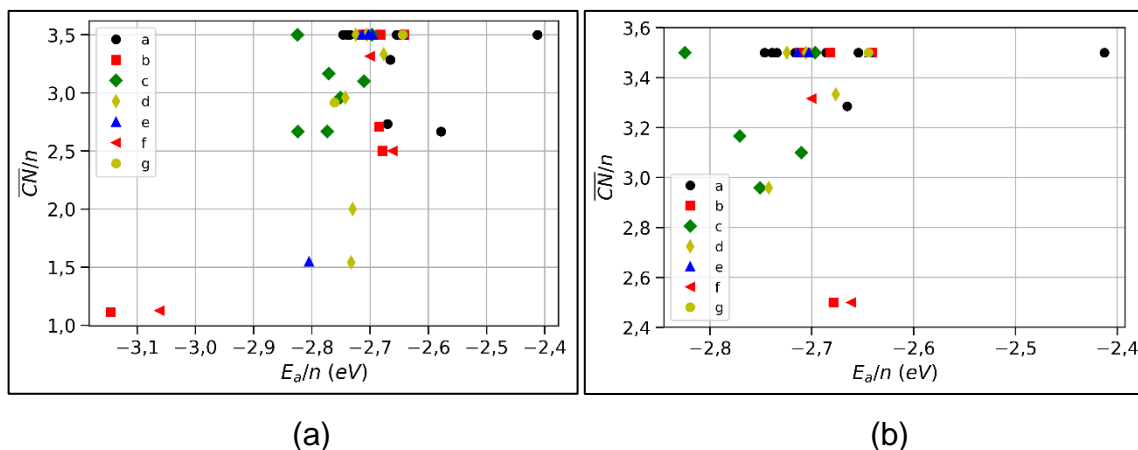


Figura 29 – (a) Número de coordenação generalizado de primeira ordem médio dos sítios que recebem adsorção em função da energia de adsorção por molécula de CO adsorvido na nanopartícula. (b) Número de coordenação generalizado de primeira ordem médio dos sítios que recebem adsorção em função da energia de adsorção por molécula de CO adsorvido na nanopartícula, excluindo as nanopartículas com distorção de geometria.

Fonte: Autoria própria.

Percebe-se da Figura 29(a) que o número de coordenação generalizado médio (\overline{CN}/n) possui limite superior na constante 3,5. Desconsiderando as geometrias distorcidas (veja a Figura 29(b)) observamos que praticamente todas as nanopartículas de estrutura icosaédrica podem ser encontradas dentro de uma área aproximadamente triangular que se localiza entre $2CO/Pt_{13}^c$ (mais estável com $\overline{CN}/n = 3,5$) e $12CO/Pt_{13}^a$ (menor E_a/n com $\overline{CN}/n = 3,5$) na largura superior; e com a ponta do triângulo aproximadamente nas nanopartículas $6CO/Pt_{13}^f$ e $7CO/Pt_{13}^b$. Em particular, percebemos que o valor $\overline{CN}/n = 3,5$ é obtido na maioria dos casos. Este é o valor obtido para os átomos superficiais da nanopartícula de Pt com 13 átomos na forma de icosaedro. Algumas geometrias apresentam distensão nas distâncias de ligação Pt–Pt, reduzindo o número de coordenação generalizado.

O próximo passo foi relacionar o número de coordenação generalizado de segunda ordem médio ($\overline{CN}^{(2)}/n$) com a energia de adsorção por grupo (E_a/n), cujo comportamento está disposto na Figura 30.

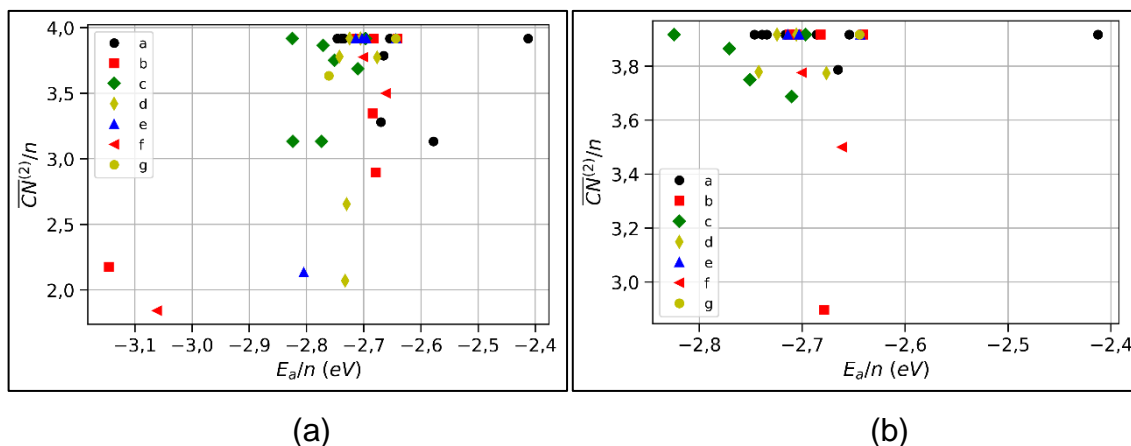
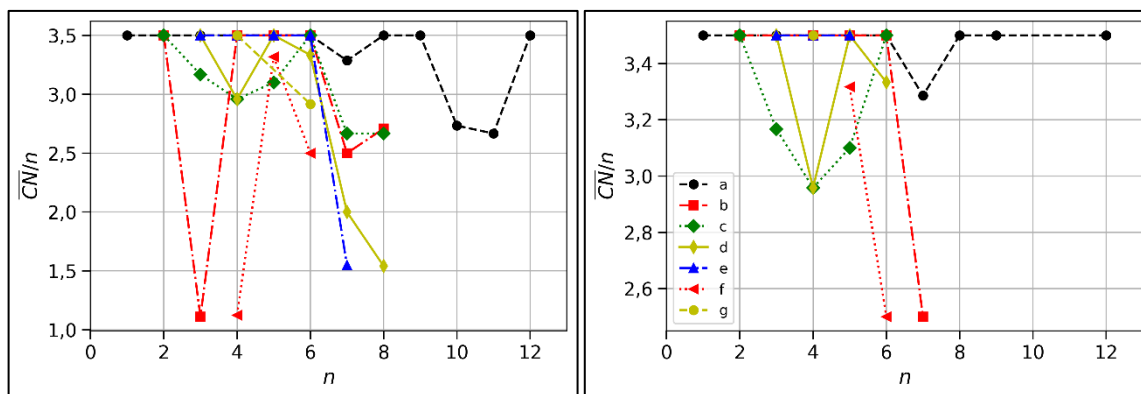


Figura 30 – (a) Número de coordenação generalizado de segunda ordem médio dos sítios que recebem adsorção em função da energia de adsorção por molécula de CO adsorvido na nanopartícula. (b) Número de coordenação generalizado de segunda ordem médio dos sítios que recebem adsorção em função da energia de adsorção por molécula de CO adsorvido na nanopartícula, excluindo as nanopartículas com distorção de geometria.

Fonte: Autoria própria.

Os gráficos indicam que o número de coordenação generalizado de segunda ordem médio ($\overline{CN}^{(2)}/n$) mantém a tendência obtida no caso do número de coordenação generalizado de primeira ordem médio (\overline{CN}/n). Porém, os valores se aproximam de uma constante 11,9% maior do que a constante apresentada pelo \overline{CN}/n . Além disso, seus valores desenharam uma área mais afunilada após a retirada das nanopartículas distorcidas.

Na Figura 31 apresentamos o comportamento dos números de coordenação generalizados médio em função da quantidade de moléculas de CO adsorvidas na cobertura das nanopartículas.



(a)

(b)

Figura 31 – Relação da quantidade de grupos CO adsorvidos na superfície com o número de coordenação generalizado de primeira ordem médio considerando (a) todas as estruturas estudadas e (b) excluindo as nanopartículas distorcidas.

Fonte: Autoria própria.

Os gráficos da Figura 31 evidenciam como a distorção estrutural reduziu o número de coordenação generalizado, pois, esse processo reduziu o número de coordenação dos átomos de superfície com relação a seus átomos vizinhos. Outro fator que está relacionado com o aumento do número de moléculas adsorvidas é o aumento da repulsão entre moléculas de CO devido à efeitos estéricos (repulsão de corpo rígido) entre as moléculas. Essa pode ser a razão dessas nanopartículas apresentarem energias de adsorção por grupo menos intensas. Ao desconsiderar todas as geometrias com distorção, (veja a Figura 31(b)), evidencia-se três comportamentos em virtude da variação do \overline{CN}/n . No primeiro comportamento, as nanopartículas apresentaram limite superior na constante $\overline{CN}/n = 3,5$. No segundo comportamento, temos uma tendência parabólica em três momentos: para $n = 2$ até 6 ($m = c$), para $n = 3$ até 5 ($m = d$) e para $n = 6$ até 8 ($m = a$). Em seguida temos um terceiro comportamento, de padrão decrescente para $n = 5$ e 6 ($m = d$), $n = 6$ e 7 ($m = b$) e $n = 5$ e 6 ($m = f$). Essas tendências podem ser explicadas pela variação na distância entre moléculas na superfície que modificou os raios médio das nanopartículas. Por isso, a redução do \overline{CN}/n se deu pela diminuição do número de coordenação (cn) ao desconsiderar todas as distâncias de ligação entre átomos de platina que não pertenceram ao intervalo de $(2,81 \pm 0,30)$ Å.

Na Figura 32 apresentamos o comportamento dos números de coordenação generalizados de segunda ordem por grupo analisado em função da quantidade de moléculas adsorvidas.

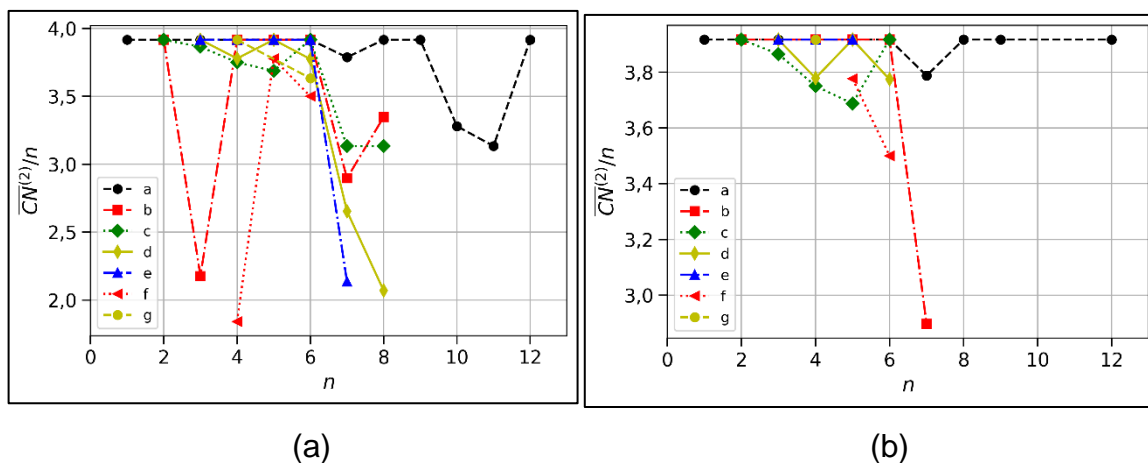
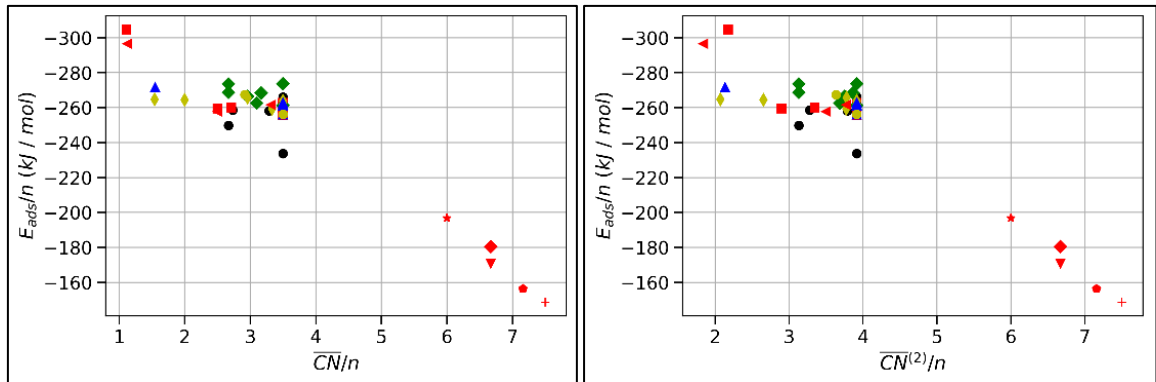


Figura 32 – Relação da quantidade de monóxidos de carbono na superfície com o número de coordenação generalizado de segunda ordem médio (a) considerando todas as nanopartículas estudadas e (b) excluindo as nanopartículas distorcidas.

Fonte: Autoria própria.

O $\overline{CN}^{(2)}/n$ possui tendências similares às do \overline{CN}/n , porém mais suaves. Nota-se que as variações mudam a partir de $n = 6$ que corresponde à metade dos sítios platina disponíveis na superfície da nanopartícula. Mesmo nesse caso, as geometrias distorcidas continuaram fora da reta de tendências, o mesmo caso encontrado para a soma de variações de raio e o raio médio.

Para comparação, introduziu-se todas as nanopartículas oriundas dos resultados deste trabalho, nos gráficos de dados da referência apresentados na Figura 27, levando à Figura 33.



(a)

(b)

Nanopartículas:			
★	01CO/Pt ₃₈	+	01CO/Pt ₂₀₁
◆	01CO/Pt ₇₉	●	01CO/Pt ₂₆₀
▼	01CO/Pt ₁₁₆	●	nCO/Pt ₁₃ ^a
■	nCO/Pt ₁₃ ^b	◆	nCO/Pt ₁₃ ^c
▲	nCO/Pt ₁₃ ^e	◆	nCO/Pt ₁₃ ^d
◀	nCO/Pt ₁₃ ^f	◆	nCO/Pt ₁₃ ^g

Figura 33 – Comparação de energia de adsorção/formação com número de coordenação generalizado de (a) primeira ordem e (b) segunda ordem.

Fonte: Adaptação de (LALETINA, MAMATKULOV, *et al.*, 2017).

Percebe-se da Figura 33 que a correlação linear decrescente se mantém nos dois casos, mostrando que os números de coordenação generalizados por grupo podem capturar as peculiaridades da energia de adsorção do monóxido de carbono nas diversas nanopartículas. No contexto da dispersão nos dados, as nanopartículas que sofreram distorção se posicionam abaixo da linha que une as geometrias não distorcidas. Também, considerando apenas as nanopartículas de mesmo \overline{CN}/n e $\overline{CN}^{(2)}/n$, encontramos um intervalo de variação de energias de adsorção. Entre os sistemas mais estável $2CO/Pt_{13}^c$ ($-2,82 eV$; $\overline{CN}/n = 3,5$) e menos estável $12CO/Pt_{13}^a$ ($-2,41 eV$; $\overline{CN}/n = 3,5$), encontramos a maioria das nanopartículas de estrutura icosaédrica que apresentaram diminuição de intensidade da energia de adsorção conforme a aumento da cobertura de monóxido de carbono.

3.4 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Foram obtidas a densidade de carga elétrica e a magnetização para as nanopartículas. Também foi obtida a carga de Bader (ARNALDSSON, TANG, *et al.*, 2020) para cada átomo dos sistemas estudados. Essa quantidade é interessante para quantificar a carga em cada átomo do sistema. Por meio da diferença em relação à

nanopartícula pristina e à molécula de monóxido de carbono isolada, pode-se verificar as alterações de carga provocadas pela presença de moléculas adsorvidas.

As densidades de carga total para as estruturas das nanopartículas com uma molécula de monóxido de carbono adsorvida ($1CO/Pt_{13}$) e com doze moléculas ($12CO/Pt_{13}$) estão apresentadas nas Figuras 34(a) e 34(b), respectivamente. Optou-se por apresentar em detalhe a ligação entre o carbono e a platina, para melhor visualização. Nota-se que existe uma maior densidade de carga entre a ligação dos átomos de platina e carbono na nanopartícula com apenas uma molécula de monóxido de carbono adsorvida (Figura 34(a)), se comparado à nanopartícula com adsorção de 12 moléculas de CO (Figura 34(b)). Logo, o aumento da cobertura superficial por moléculas de monóxido de carbono enfraquece a ligação entre a moléculas adsorvida e a nanopartícula. Este resultado está em acordo com a elevação dessa distância de ligação verificada com o aumento da cobertura de moléculas adsorvidas nas nanopartículas (conforme as Figuras 24(a) e 24(b)) e também com a redução da magnitude (ou módulo) da energia de adsorção por molécula em função do aumento do número de moléculas adsorvidas (veja as Figuras 23(a) e 23(b)).

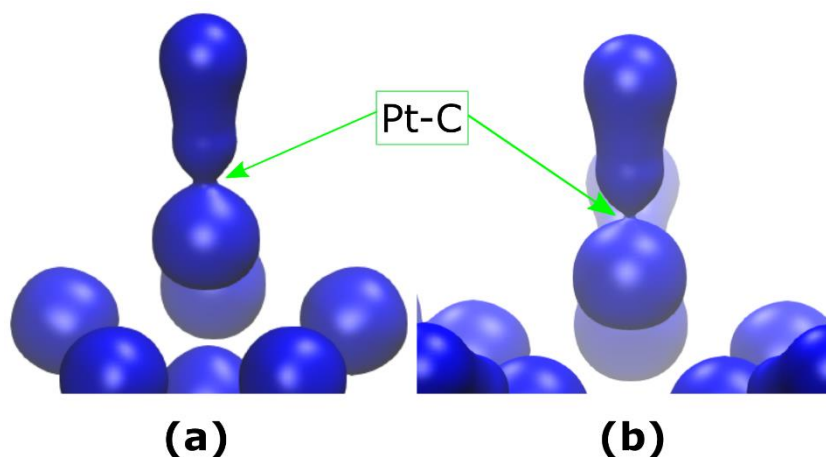


Figura 34 – Densidade de carga total para as geometrias, de configuração “a”, (a) $1CO/Pt_{13}$ e (b) $12CO/Pt_{13}$. As duas figuras apresentam a densidade de carga com isovalor $1,14 \text{ eV/\AA}^3$.

Fonte: Autoria própria.

3.4.1 Magnetização

Por meio da densidade de magnetização é possível observar a disposição espacial da magnetização dos sistemas, quando esta se faz presente. A Figura 35

apresenta a densidade de magnetização dos sistemas avaliados. Pode-se verificar que a maioria dos sistemas até $n = 9$ apresentam magnetização do tipo ferromagnética, com predomínio do *spin up*. Nas nanopartículas com $n = 4, 10$ e 11 (geometrias $4CO/Pt_{13}^f$, $10CO/Pt_{13}^a$ e $11CO/Pt_{13}^a$, respectivamente) se verifica a ausência de magnetização e a nanopartícula com $n = 12$ ($12CO/Pt_{13}^a$) apresenta certa polarização do tipo *spin down*. Assim, observa-se que para elevada cobertura de moléculas adsorvidas, existe uma tendência não tão clara de redução da magnetização das nanopartículas de platina. Especialmente, de $n = 1$ até 8 se verifica que as moléculas de monóxido de carbono apresentam ligeira polarização.

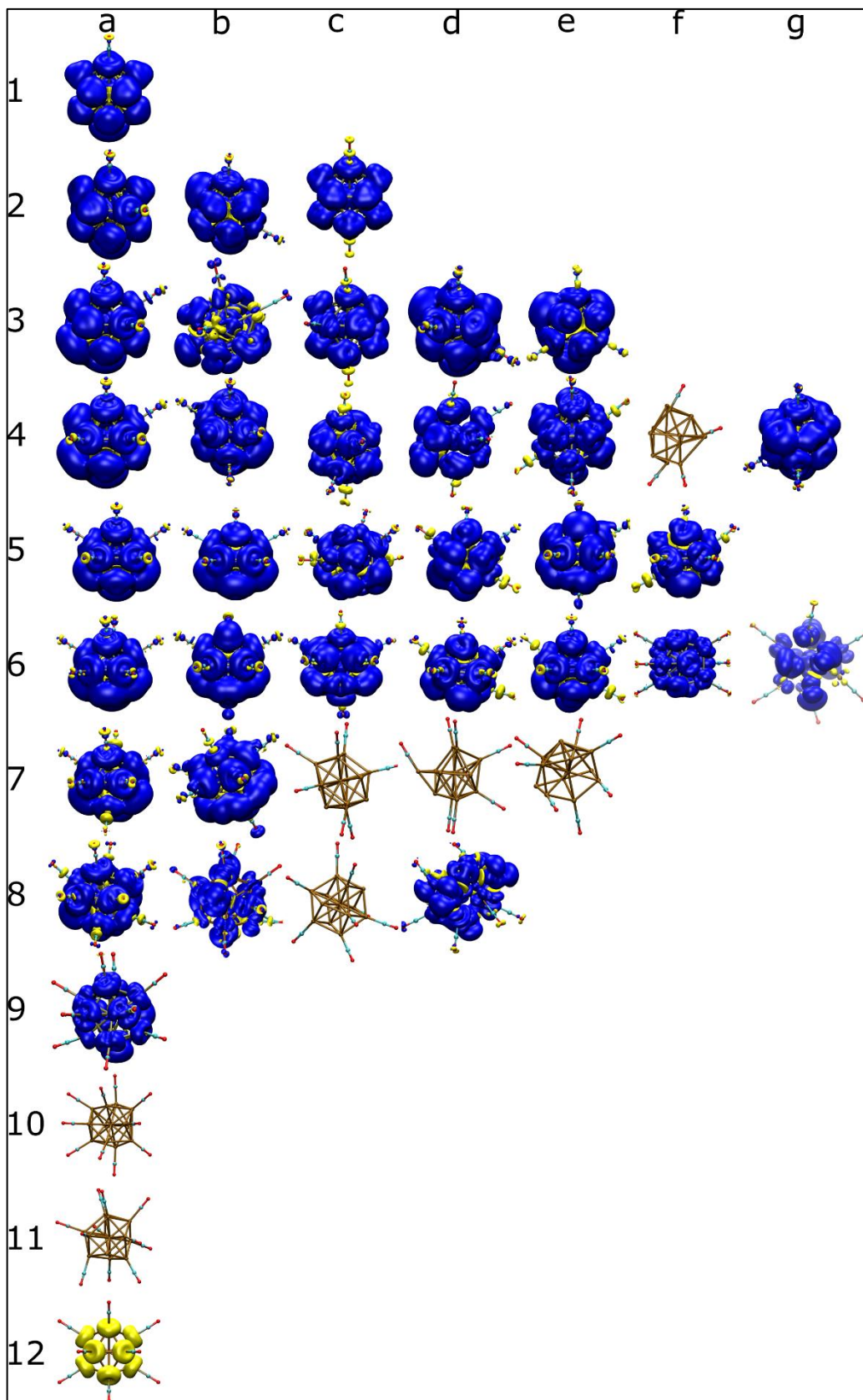


Figura 35 – Densidade de magnetização dos sistemas avaliados para o isovalor $\pm 0,003 \text{ eV/\text{Å}^3}$, onde azul representa valores positivos (*spin up*) e amarelo representam valores negativos (*spin down*).

Fonte: Autoria própria.

A Figura 36 apresenta o momento magnético total das geometrias avaliadas em função do número de moléculas adsorvidas (n). O módulo do momento magnético, em magnétons de Bohr (μ_B), é predominantemente maior que zero na maioria das geometrias, com exceção das geometrias para $n = 4, 10$ e 11 , onde é nulo. Nota-se que a forma como está disposta a adsorção de moléculas na superfície das nanopartículas influencia o momento magnético. Quando a adsorção fica mais concentrada em uma região da nanopartícula e se incrementa n até que a cobertura por moléculas adsorvidas abranja toda a nanopartícula (como verificado na curva $m = a$ da Figura 36), se verifica que a curva mostra um comportamento aproximadamente parabólico do momento magnético. O pico ocorre quando n é 6, seguido de uma queda brusca até que o momento magnético chegue em aproximadamente $-1\mu_B$ para $n = 12$.

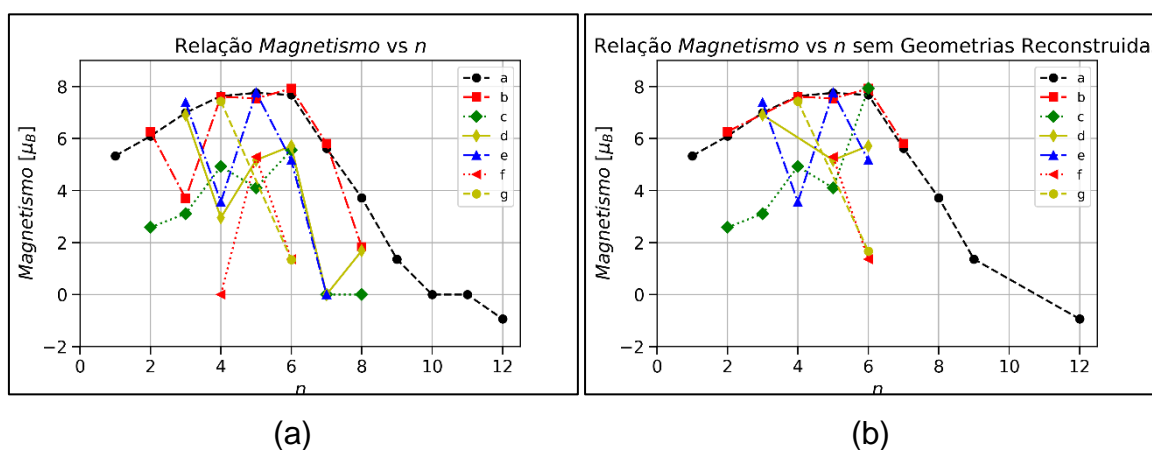


Figura 36 – Momento magnético total das nanopartículas com moléculas de CO adsorvidas em superfície (a) com todas as geometrias (b) apenas com geometrias no formato icosaédrico.

Fonte: Autoria própria.

Conforme se verificou na figura anterior, a máxima intensidade do momento magnético fica reduzido para n pequeno e grande, chegando em um máximo próximo de $n = 6$. Isto pode ser exemplificado pelas nanopartículas de geometrias $2\text{CO}/\text{Pt}_{13}^c$ e $4\text{CO}/\text{Pt}_{13}^f$ na Figura 36. Aliado aos resultados de densidade de magnetização (Figura 35), os resultados de magnetização total (Figura 36) podem ser úteis, entre outras coisas, para estimar o grau de contaminação superficial por moléculas de monóxido de carbono em nanopartículas de platina formadas por poucos átomos. Assim,

verifica-se que a fração de cobertura superficial por moléculas de monóxido de carbono altera o magnetismo dos sistemas.

3.4.2 Análise de Bader

A análise de Bader busca separar os átomos em função de uma densidade de carga mínima entre eles, facilitando a análise de carga eletrônica. Trata-se de uma ferramenta capaz de quantificar a carga eletrônica de um átomo, por exemplo, em uma situação onde existe perda ou ganho de carga devido à formação de ligações químicas (SCHLEDER, FAZZIO, *et al.*, 2018). Entretanto, ao se considerar os sistemas onde houve adsorção de moléculas de monóxido de carbono, é interessante que haja a comparação destes sistemas com os prístinos (nanopartícula e molécula), antes da adsorção. Assim, a diferença de carga de Bader, q_{diff}^j , para um determinado átomo pode ser definida como

$$q_{diff}^j = q_a^j - q_p^j, \quad (43)$$

em que q_a^j representa a carga total de Bader do átomo (*Pt*, *C* ou *O*) pertencente à nanopartícula otimizada adsorvendo moléculas de monóxido de carbono e q_p^j representa a carga total de Bader do átomo na partícula (ou molécula) prístina. Esta análise evidencia a transferência de elétrons entre os átomos do sistema com a adsorção das moléculas de monóxido de carbono, sendo que um valor negativo (–) de q_{diff}^j indica que o átomo em questão ganhou elétrons após a adsorção das moléculas na nanopartícula; e um valor positivo (+) indica que o átomo perdeu elétrons após a adsorção.

A Figura 37 apresenta os valores de q_{diff}^j para as nanopartículas consideradas. Nota-se que os átomos de platina que atuam como âncora de moléculas de monóxido de carbono perdem elétrons (coloração vermelha na Figura 36), sendo que parte desta carga é transferida aos átomos da molécula adsorvida, para o átomo central da nanopartícula e para alguns átomos vizinhos dos sítios de adsorção que não contêm moléculas adsorvidas (coloração azul na Figura 37).

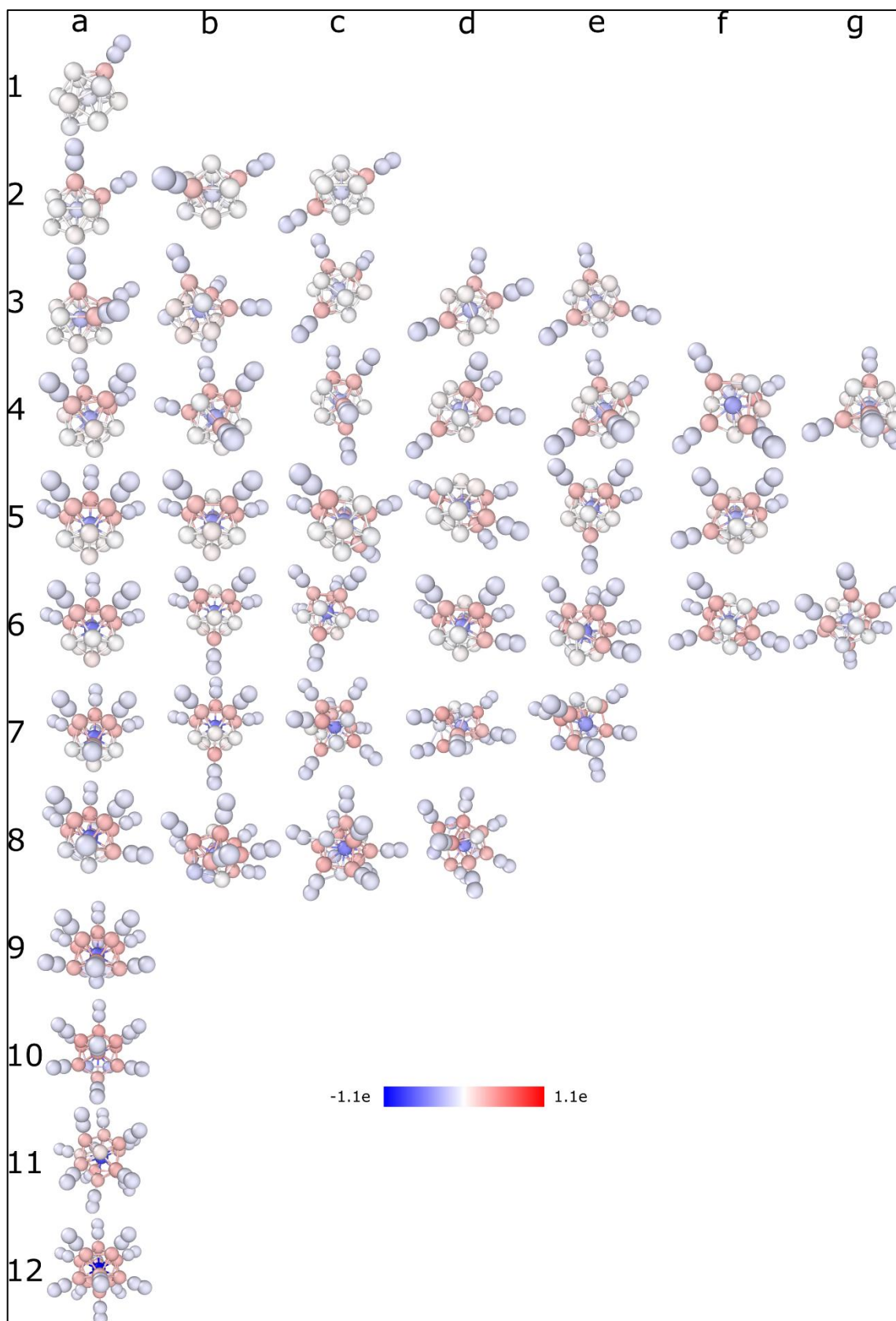


Figura 37 – Diferença de carga de Bader entre o sistema adsorvido e a nanopartícula pristina e a molécula de monóxido de carbono isolada. Átomos de cor azul ganham elétrons e átomos em vermelho doam elétrons.

Fonte: Autoria própria.

A transferência de carga se acentua com a elevação do número de moléculas adsorvidas (n elevado). Assim, nota-se que, em geral, o aumento da cobertura por moléculas de monóxido de carbono favorece a transferência de carga dos átomos de platina da superfície das nanopartículas para o átomo de platina central e às moléculas de monóxido de carbono. Isto propicia a redução da carga eletrônica total das nanopartículas e a formação de camadas concêntricas de carga efetiva de sinal oposto nas estruturas das nanopartículas.

Com a redução da energia de adsorção por molécula, essas transferências de carga contribuem para a estabilização dos sistemas adsorvidos. Isso ocorre porque a formação de camadas de carga efetiva auxilia na desintensificação da energia de adsorção, fato que pode dificultar a remoção das moléculas adsorvidas pelas nanopartículas. Este fenômeno também joga luz ao ponto mais distante da média definida pelas energias de adsorção por molécula de CO em função da distância C–O média, apresentada nas Figuras 26(a) e 26(b). Tal ponto corresponde à geometria com $n = 12$.

A análise de Bader pode ser empregada na comparação entre o sistema e a suas cargas de valência. Portanto, pode-se definir a diferença de carga de Bader em relação à carga de valência, q_{diffV}^j , para o determinado átomo como sendo

$$q_{diffV}^j = q_a^j - q_{val}^j, \quad (44)$$

em que q_a^j representa a carga total de Bader do átomo (Pt , C ou O) pertencente à nanopartícula otimizada e q_{val}^j representa a carga da camada de valência do átomo na partícula ou molécula (Pt , C ou O). Na Figura 38 podemos encontrar valores de q_{diffV}^j para todas as nanopartículas de platina.

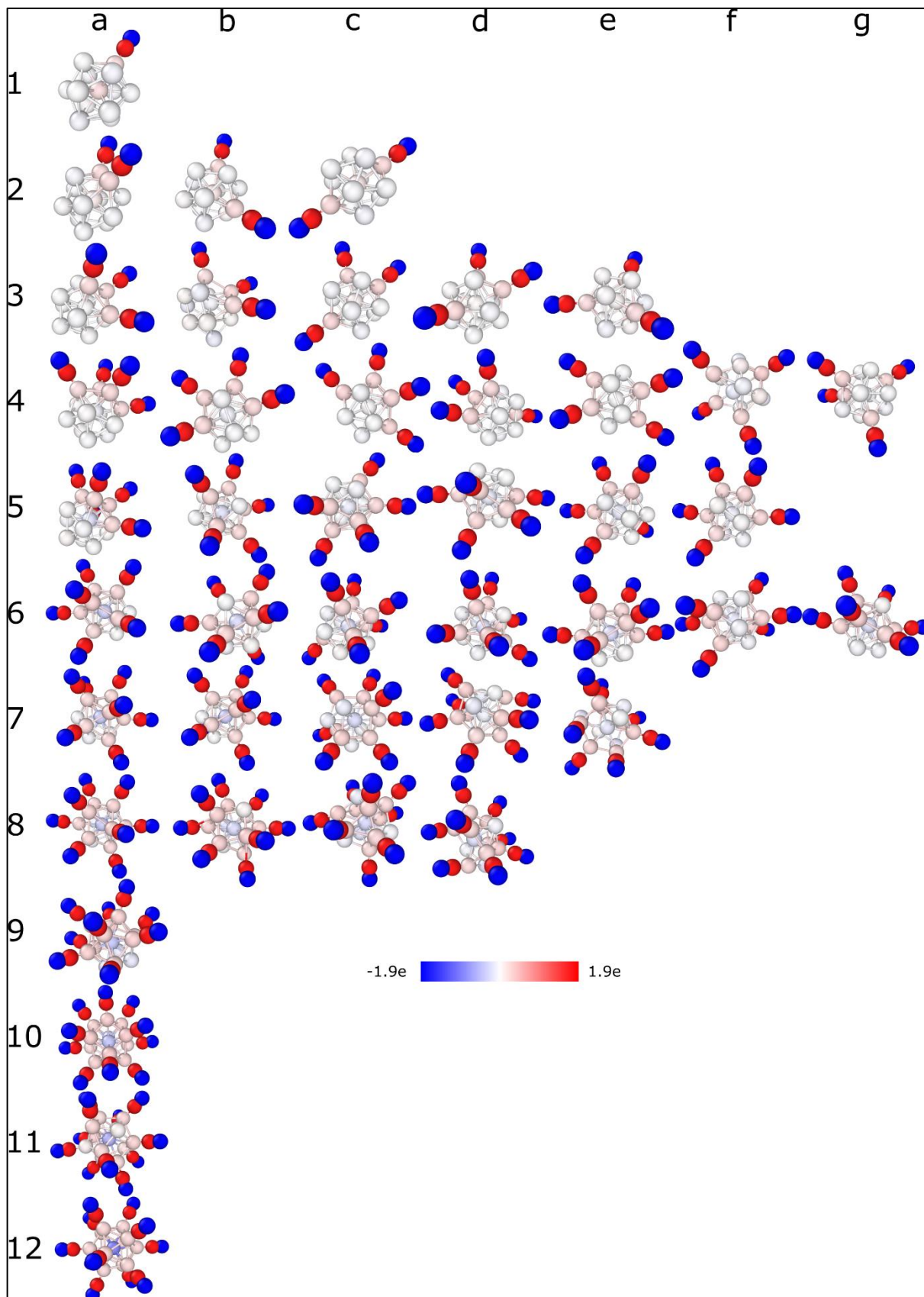


Figura 38 – Diferença de carga de Bader entre o sistema adsorvido e a carga da camada de valência de cada átomo. Átomos de cor azul ganham elétrons e átomos em vermelho doam elétrons em relação à valência do átomo isolado.

Fonte: Autoria própria.

A diferença de carga em relação à carga de valência do átomo isolado mostrou alterações conforme mais monóxidos de carbono foram adsorvidos. Os átomos de *Pt* de superfície perderam carga, em geral, após a adsorção do monóxido de carbono. Também se verifica um ganho de carga pelo átomo central e também nos átomos de *Pt* de superfície que não adsorvem moléculas de *CO*. Em geral este processo de transferência de carga, da superfície de *Pt* para o átomo central e átomo de C, se intensifica com a elevação da cobertura de *CO*. Na molécula de monóxido de carbono, os átomos de carbono e oxigênio possuem cargas opostas. Essa interação eletrostática reduz a distância de ligação entre os átomos de carbono e oxigênio.

A Figura 39 apresenta em detalhes alguns casos representativos. Em (a) três nanopartículas são mostradas para exemplificar as alterações da carga da superfície da nanopartícula com o crescimento da cobertura por monóxido de carbono. Na parte (b), verifica-se a variação da carga relativa à distância entre as moléculas pela superfície da nanopartícula com duas moléculas adsorvidas.

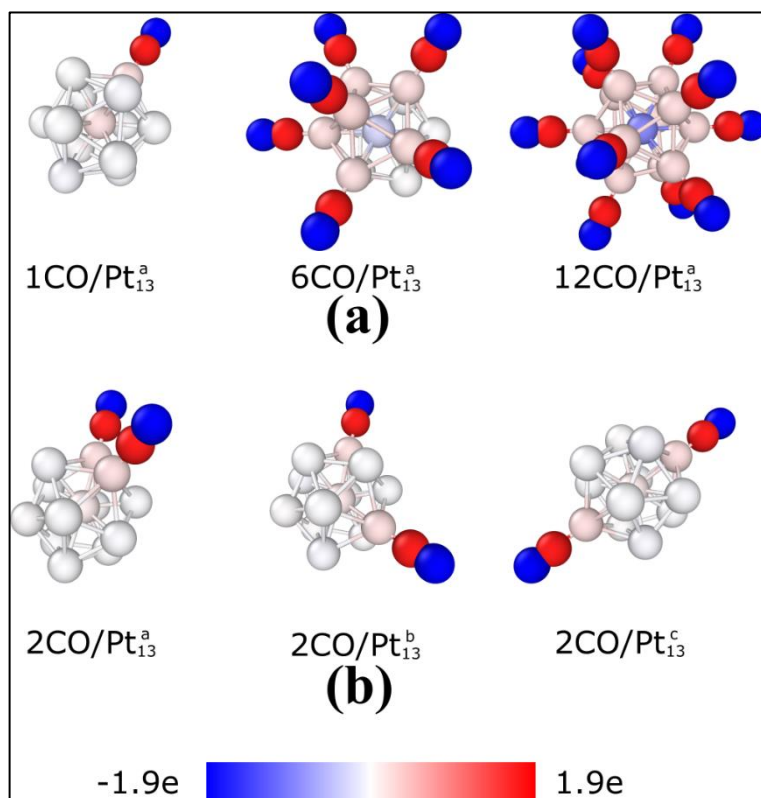


Figura 39 – Diferença de carga de Bader entre o sistema adsorvido e a carga da camada de valência em função (a) do aumento de monóxidos de carbono e (b) da distância superficial entre essas moléculas. Átomos de cor azul ganham elétrons e átomos em vermelho doam elétrons.

Fonte: Autoria própria.

4 CONCLUSÕES

O presente estudo avaliou a adsorção de moléculas de CO sobre nanopartículas de Pt_{13} , considerando diferentes possibilidades e arranjos de adsorção das moléculas sobre os sítios no topo de átomos de platina. Para tal, foi empregada a Teoria do Funcional da Densidade, usando o funcional PBE e correção de van der Waals. Foi verificado que a maioria das nanopartículas mantiveram a estrutura icosaédrica como seu estado mais estável, com exceção de alguns modelos que atingiram estabilidade na distorção de sua estrutura. Em todos os casos, as moléculas de monóxido de carbono adsorvidas permaneceram ligadas aos átomos de platina pelo átomo de carbono. A estrutura com apenas uma molécula de CO adsorvida apresentou energia de adsorção $-2,716 eV$. A geometria com duas moléculas de CO adsorvidas em sítios diametralmente opostos sobre a nanopartícula ($2CO/Pt_{13}^c$) foi a que apresentou a maior magnitude de energia de adsorção por molécula adsorvida, $-2,824 eV$, enquanto a geometria com adsorção em todos os sítios de superfície apresentou $-2,413 eV$ por molécula adsorvida. Em geral, observou-se a atenuação da energia de adsorção por molécula com o crescimento da quantidade de moléculas na nanopartícula.

Em todos os casos estudados, a estrutura apresentou aumento radial em relação à pristina e, em especial, houve variação radial simétrica para a nanopartícula $12CO/Pt_{13}^a$. Observou-se que os sítios livres adjacentes ao átomo ocupado, e esse átomo ocupado, sofreram aumento de raio com a adsorção da molécula de monóxido de carbono. Como exceção, sítios livres de superfície, distantes de átomos de platina ocupados, obtiveram sua variação radial negativa em relação à pristina. Tanto a soma das variações radiais, quanto a média dos raios por configuração de nanopartícula, mostraram aumento em comparação à nanopartícula isolada. Em especial, a região $n < 8$ apresentou um aumento radial mais intenso quando as geometrias distorcidas foram desconsideradas. Em geral, as distâncias de ligação C–O reduziram linearmente com o aumento do número de moléculas adsorvidas, ao mesmo tempo que a ligação Pt–C se elevou. Os dados indicaram a tendência de fortalecimento dessa ligação química em dois regimes: Baixa cobertura com decréscimo linear para $n < 6$; e alta cobertura com variação em torno de uma constante para $n > 8$. No tocante à distância de ligação entre platina e carbono, foi encontrado uma maior

dispersão dos dados com correlação inversa em relação à distância de ligação entre carbono e oxigênio.

Para melhor compreender a comportamento entre a energia de adsorção e a estrutura mais estável por configuração de nanopartícula, optou-se pela análise da reatividade do sítio atômico, relacionado ao seu número de coordenação, através dos números de coordenação generalizados de primeira e segunda ordem. Resultados atuais da literatura para estruturas maiores indicam que existe uma relação na descrição da energia de adsorção por grupo usando o número de coordenação generalizado.

Através da análise eletrônica foi possível verificar as transferências de carga em relação às estruturas pristinas e em relação aos sistemas pristinos e também à valência do átomo isolado. Em comparação aos sistemas pristinos (nanopartícula e monóxido de carbono isolados) a superfície da nanopartícula com moléculas adsorvidas perde progressivamente carga para a molécula que, junto do átomo central da estrutura icosaédrica, vai se tornando mais carregado em comparação à nanopartícula isolada. Em relação aos átomos dos sistemas isolados, nota-se a progressiva perda de carga dos átomos de *Pt* superficiais e dos átomos de C na medida em que se eleva a cobertura superficial de moléculas de *CO*, alterando a interação eletrostática entre os átomos. Isto explica o aumento da ligação Pt–C em função do aumento da cobertura de moléculas e também a redução da distância de ligação C–O na medida em que a cobertura de *CO* se eleva.

A densidade de magnetização dos sistemas apresentou polarização predominantemente ferromagnética. A crescente cobertura de moléculas por monóxido de carbono resultou em um comportamento aproximadamente parabólico do módulo do momento magnético total, com magnetização máxima para cobertura com 6 moléculas de *CO*.

Os resultados podem ser úteis para o desenvolvimento de novos nanocatalisadores, com maior eficiência na remoção de moléculas de monóxido de carbono da superfície metálica das partículas, como em células de combustível, por exemplo, evitando o envenenamento catalítico. Resta como perspectiva investigar a interação de moléculas de *CO* com nanopartículas de platina com mais de 13 átomos.

REFERÊNCIAS

AARONS, J., SARWAR, M., THOMPSETT, D., *et al.* "Perspective: Methods for large-scale density functional calculations on metallic systems", **The Journal of Chemical Physics**, v. 145, n. 22, p. 220901, 2016. DOI: 10.1063/1.4972007. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4972007>.

ARNALDSSON, A., TANG, W., CHILL, S., *et al.* **Code: Bader Charge Analysis**. 2020. Henkelman Group, The University of Texas at Austin. Disponível em: <http://theory.cm.utexas.edu/henkelman/code/bader/>. Acesso em: 4 mar. 2021.

BARTHOLOMEW, C. H. "Mechanisms of catalyst deactivation", **Applied Catalysis A: General**, v. 212, n. 1–2, p. 17–60, 2001. DOI: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7.

BATISTA, K. E. A., SILVA, J. L. F. Da, PIOTROWSKI, M. J. "Adsorption of CO, NO, and H₂ on the Pd_nAu_{55-n} Nanoclusters: A DFT Investigation within the van der Waals D3 Corrections", **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, p. 7431-7439, 2019.

BAYDA, S., ADEEL, M., TUCCINARDI, T., *et al.* "The history of nanoscience and nanotechnology: From chemical-physical applications to nanomedicine", **Molecules**, v. 25, n. 1, p. 1–15, 2020. DOI: 10.3390/molecules25010112.

BAYRAM, E., FINKE, R. G. "Quantitative 1,10-Phenanthroline Catalyst-Poisoning Kinetic Studies of Rh(0) Nanoparticle and Rh₄ Cluster Benzene Hydrogenation Catalysts: Estimates of the Poison K_{association} Binding Constants, of the Equivalents of Poison Bound and of the Number of Catalytically Active Sites for Each Catalyst", **ACS Catalysis**, v. 2, n. 9, p. 1967–1975, 2012. DOI: 10.1021/cs300330c.

BERNAL, M. M., DI PIERRO, A., NOVARA, C., *et al.* "Edge-Grafted Molecular Junctions between Graphene Nanoplatelets: Applied Chemistry to Enhance Heat Transfer in Nanomaterials", **Advanced Functional Materials**, v. 28, n. 18, p. 1706954, 2018. DOI: 10.1002/adfm.201706954.

BROYDEN, C. G. "A Class of Methods for Solving Nonlinear Simultaneous Equations", **Mathematics of Computation**, v. 19, n. 92, p. 577, 1965. DOI: 10.2307/2003941.

CALLE-VALLEJO, F., MARTÍNEZ, J. I., GARCÍA-LASTRA, J. M., *et al.* "Fast Prediction of Adsorption Properties for Platinum Nanocatalysts with Generalized Coordination Numbers", **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, n. 32, p. 8316–8319, 2014. DOI: 10.1002/anie.201402958.

CAPELLE, K. "A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory", **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 4, p. 1318–1343, 2006.

Centro de Computação Científica e Tecnológica da UTFPR-CP (CCCT-CP).

2020. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Disponível em:

<http://portal.utfpr.edu.br/pesquisa-e-pos-graduacao/laboratorios-multiusuarios/laboratorios/centro-de-computacao-cientifica-e-tecnologica-da-utfpr-cp-ccct-cp>. Acesso em: 3 mar. 2021.

Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo -

CENAPAD-SP. 2020. Pró-reitoria de Pesquisa Unicamp. Disponível em:

<https://www.cenapad.unicamp.br/index.html>.

CEPERLEY, D. M., ALDER, B. J. "Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method", **Physical Review Letters**, v. 45, n. 7, p. 566–569, 1980. DOI: 10.1103/PhysRevLett.45.566.

CHAVES, A. S., PIOTROWSKI, M. J., GUEDES-SOBRINHO, D., *et al.* "Theoretical Investigation of the Adsorption Properties of CO, NO, and OH on Monometallic and Bimetallic 13-Atom Clusters: The Example of Cu₁₃, Pt₇Cu₆, and Pt₁₃", **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, n. 47, p. 11565–11573, 2015. DOI: 10.1021/acs.jpca.5b08330.

DAVID MERMIN, N. "Thermal Properties of the Inhomogeneous Electron Gas", **Physical Review**, v. 137, p. A1441-1443, 1965. DOI: 10.1103/PhysRev.137.A1441

DEAN, J., YANG, Y., AUSTIN, N., *et al.* "Design of Copper-Based Bimetallic Nanoparticles for Carbon Dioxide Adsorption and Activation", **ChemSusChem**, v. 11, n. 7, p. 1169–1178, 2018. DOI: 10.1002/cssc.201702342.

DEUTSCHMANN, O., KNÖZINGER, H., KOCHLOEFL, K., *et al.* "Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, 3. Industrial Applications", **Ullmann's Encyclopedia**

of **Industrial Chemistry**, 2011. DOI: 10.1002/14356007.o05_o03.

E. BLÖCHL, P. "Projector Augmented-wave Method", **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, 1994. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.17953.

EDWARDS, B. T. **Graphene: Mechanical Properties, Potential Applications and Electrochemical Performance**. New York, NY, Nova Science Publishers, Inc, 2014.

ENGSTROM, A. M., LIM, E., REIMER, J. A., *et al.* "Anodic Oxidation of COads Derived from Methanol on Pt Electrocatalysts Linked to the Bonding Type and Adsorption Site", **Electrochimica Acta**, v. 135, p. 249–254, 2014. DOI: 10.1016/j.electacta.2014.05.006.

FARIAS, M. J. S., BUSÓ-ROGERO, C., VIDAL-IGLESIAS, F. J., *et al.* "Mobility and Oxidation of Adsorbed CO on Shape-controlled Pt Nanoparticles in Acidic Medium", **Langmuir**, v. 33, n. 4, p. 865–871, 2017. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b03612.

FERRANDO, R., JELLINEK, J., JOHNSTON, R. L. "Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles", **Chemical Reviews**, v. 108, n. 3, p. 845–910, 2008. DOI: 10.1021/cr040090g.

FISH, J., BELYTSCHKO, T. **A First Course in Finite Elements**. [S.l.], John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

GALE ACADEMIC ONEFILE. **New Data from Pohang University of Science and Technology (POSTECH) Illuminate Findings in Catalysis Research (Synthesis of Sn Catalysts by Solar Electro-deposition Method for Electrochemical CO₂ Reduction Reaction to HCOOH)**. 2018. Chemicals & Chemistry. Disponível em: link.gale.com/apps/doc/A530550678/AONE?u=capes&sid=AONE&xid=1afcdbd6. Acesso em: 16 mar. 2021.

GALE ACADEMIC ONEFILE. **Researchers at Nan Jing Tech University Have Reported New Data on Photochemistry and Photobiology (Catalysts In Electro-, Photo- and Photoelectrocatalytic CO₂ Reduction Reactions)**. 2019. Life Science Weekly. Disponível em: link.gale.com/apps/doc/A603954846/AONE?u=capes&sid=AONE&xid=d35d3ee1. Acesso em: 16 mar. 2021.

GIANNOZZI, P., ANDREUSSI, O., BRUMME, T., *et al.* "Advanced Capabilities for Materials Modelling with Quantum ESPRESSO", **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 29, p. 465901, 2017. DOI: 10.1088/1361-648X/aa8f79.

GRIMME, S., ANTONY, J., EHRLICH, S., *et al.* "A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu", **Journal of Chemical Physics**, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010. DOI: DOI: 10.1063/1.3382344.

GRIMME, S., HANSEN, A., BRANDENBURG, J. G., *et al.* "Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods", **Chemical Reviews**, v. 116, n. 9, p. 5105–5154, 2016. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00533.

GUEDES-SOBRINHO, D., FREIRE, R. L. H., CHAVES, A. S., *et al.* "Ab Initio Investigation of the Role of CO Adsorption on the Physical Properties of 55-Atom PtCo Nanoalloys", **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 49, p. 27721–27732, 2017. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b09243.

HAFNER, J. "Ab-initio Simulations of Materials Using VASP: Density-functional Theory and Beyond", **Journal of Computational Chemistry**, v. 29, n. 13, p. 2044–2078, out. 2008. DOI: 10.1002/jcc.21057.

HALLIDAY, D., RESNICK, R., WALKER, J. **Fundamentals of Physics**. 9. ed., John Wiley & Sons, 2011.

HAN, C., WANG, B., WU, N., *et al.* "Deep and Selective Photoreduction of CO₂ to CH₄ over Ultrafine Pt Nanoparticles-decorated SiC Nanosheets", **Applied Surface Science**, v. 515, n. March, p. 145952, 2020. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.145952.

HOHENBERG, P., KOHN, W. "Inhomogeneous Electron Gas", **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B834, 1964. DOI: 10.1007/BF01198136.

ISHIDA, H. "Electrochemical/Photochemical CO₂ Reduction Catalyzed by Transition Metal Complexes", **Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery**, 2018. DOI: 10.5772/intechopen.75199.

JUN, L. Y., MUBARAK, N. M., YEE, M. J., *et al.* "An Overview of Functionalised

Carbon Nanomaterial for Organic Pollutant Removal", **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 67, p. 175–186, 2018. DOI: 10.1016/j.jiec.2018.06.028.

LAKSHMIKANTH, K. G., KUNDAPPADEN, I., CHATANATHODI, R. "A DFT study of CO adsorption on Pt(111) using van der Waals functionals", **Surface Science**, v. 681, n. March 2019, p. 143–148, 2019. DOI: 10.1016/j.susc.2018.12.001.

KATAYAMA, Y., NATTINO, F., GIORDANO, L., *et al.* "An In Situ Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy Study of Electrochemical CO₂ Reduction: Selectivity Dependence on Surface C-bound and O-bound Reaction Intermediates", **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, p. 5951-5963, 2019. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b09598.

KRESSE, G., FURTHMÜLLER, J. "Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set", **Computational Materials Science**, v. 6, n. 15, p. 15–50, 1996a. DOI: 10.1016/0927-0256(96)00008-0.

KRESSE, G., FURTHMÜLLER, J. "Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-energy Calculations Using a Plane-wave Basis Set", **Physical Review B**, v. 54, n. 16, p. 11169–11186, 1996b. DOI: 10.1021/acs.jpca.0c01375.

KRESSE, G., HAFNER, J. "Ab Initio Molecular-dynamics Simulation of the Liquid-metalamorphous- semiconductor Transition in Germanium", **Physical Review B**, v. 49, n. 20, p. 14251–14269, 1994. DOI: 10.1103/PhysRevB.49.14251.

KRESSE, G., HAFNER, J. "Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals", **Physical Review B**, v. 47, n. 1, p. 558–561, 1993. DOI: 10.1103/PhysRevB.47.558.

KRESSE, G., JOUBERT, D. "From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-wave Method", **Physical Review B**, v. 59, n. 3, p. 1758–1775, 1999. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758.

KHALIL, M., JAN, B. M., TONG, C. W., *et al.* "Advanced nanomaterials in oil and gas industry: Design, application and challenges", **Applied Energy**, v. 191, p. 287–310, 2017. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.01.074.

KOHN, W., J. SHAM, L. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects", **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. DOI: 10.1103/PhysRev.140.A1133.

LALETINA, S. S., MAMATKULOV, M., SHOR, E. A., *et al.* "Size-Dependence of the Adsorption Energy of CO on Pt Nanoparticles: Tracing Two Intersecting Trends by DFT Calculations", **Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 32, p. 17371–17377, 2017. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b05580.

LAMBAWARD.ORG. **Awarded January 6, 2004, at the 34th Winter Colloquium on the Physics of Quantum Electronics.** 2004. The 2004 Willis E. Lamb Award for Laser Science and Quantum Optics. Disponível em: <http://www.lambaward.org/2004/>. Acesso em: 2 fev. 2021.

LI, K., PENG, B., PENG, T. "Recent Advances in Heterogeneous Photocatalytic CO₂ Conversion to Solar Fuels", **ACS Catalysis**, v. 6, n. 11, p. 7485–7527, 2016. DOI: 10.1021/acscatal.6b02089.

LIU, F., WANG, H., SAPI, A., *et al.* "Molecular Orientations Change Reaction Kinetics and Mechanism: A Review on Catalytic Alcohol Oxidation in Gas Phase and Liquid Phase on Size-controlled Pt Nanoparticles", **Catalysts**, v. 8, n. 6, p. 1–16, 2018. DOI: 10.3390/catal8060226.

MACKAY, A. L. "A Dense non-crystallographic Packing of Equal Spheres", **Acta Crystallographica**, v. 15, n. 9, p. 916–918, 1962. DOI: 10.1107/s0365110x6200239x.

MARTIN, R. M. **Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods.** Cambridge, United Kingdom, Cambridge University Press, 2004.

MENDEZ, A. M. P., MITNIK, D. M., MIRAGLIA, J. E., "Collision processes using effective potentials". **State of The Art of Molecular Electronic Structure Computations: Correlation Methods, Basis Sets and More**, 2019. p. 179–200. DOI: 10.1016/bs.aiq.2019.05.003.

METHFESSEL, M., PAXTON, A. T. "High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals", **Physical Review B**, v. 40, n. 6, p. 3616–3621, 1989.

MOSER, J. S. **Series: Nanotechnology Science and Technology**. New York, NY, Nova Science Publishers, Inc, 2011.

MULVANEY, P. "Nanoscience vs. Nanotechnology", **ACS Nano**, v. 9, n. 3, p. 2215–2217, 2015. DOI: 10.1021/acsnano.5b01418.

NAGHAVI, F., MORSALI, A., REZA BOZORGMEHR, M. "Molecular Mechanism Study of Surface Functionalization of Silica Nanoparticle as an Anticancer Drug Nanocarrier in Aqueous Solution", **Journal of Molecular Liquids**, v. 282, p. 392–400, 2019. DOI: 10.1016/j.molliq.2019.03.040.

NEGIN, C., ALI, S., XIE, Q. "Application of Nanotechnology for Enhancing Oil Recovery - A Review", **Petroleum**, v. 2, n.4, p. 324–333, 2016. DOI: 10.1016/j.petlm.2016.10.002.

NOBELPRIZE.ORG. **Erwin Schrödinger – Biographical**. 2021a. Nobel Media AB. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1933/schrodinger/biographical/>. Acesso em: 2 fev. 2021.

NOBELPRIZE.ORG. **Walter Kohn – Facts**. 2021b. Nobel Media AB. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1998/kohn/facts/>. Acesso em: 2 fev. 2021.

PARVIZI, E., TAYEBEE, R., KOUSHKI, E. "Mg-Doped ZnO and Zn-Doped MgO Semiconductor Nanoparticles; Synthesis and Catalytic, Optical and Electro-Optical Characterization", **Semiconductors**, v. 53, n. 13, p. 1769–1783, 2019. DOI: 10.1134/S1063782619130141.

PERDEW, J. P., ZUNGER, A. "Self-interaction Correction to Density-functional Approximations for Many-electron Systems", **Physical Review B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 1981. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5048.

PIOTROWSKI, M. J., PIQUINI, P., DA SILVA, J. L. F. "Density Functional Theory Investigation of 3d, 4d, and 5d 13-atom Metal Clusters", **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v. 81, n. 15, p. 1–14, 2010. DOI: 10.1103/PhysRevB.81.155446.

PULAY, P. "Convergence Acceleration of Iterative Sequences. The Case of scf Iteration", **Chemical Physics Letters**, v. 73, n. 2, p. 393–398, 1980. DOI: 10.1016/0009-2614(80)80396-4.

RESOURCES, A. **Pierre C. Hohenberg - Biography**. 2009. AIP American Institute of Physics. Disponível em: <https://history.aip.org/phn/11506022.html>. Acesso em: 2 fev. 2021.

ROHALLAH HASHEMI, N. NASSAR, N., ALMAO, P. P. "Nanoparticle technology for heavy oil in-situ upgrading and recovery enhancement: Opportunities and challenges. Applied Energy", **Applied Energy**, v. 133, p. 374–387, 2014. DOI: 10.1016/j.apenergy.2014.07.069.

ROLDAN CUENYA, B., BEHAFARID, F. "Nanocatalysis: Size- and Shape-dependent Chemisorption and Catalytic Reactivity", **Surface Science Reports**, v. 70, p. 135-187, 2015. DOI: 10.1016/j.surfrep.2015.01.001.

SCHLEDER, G. R., FAZZIO, A., ARANTES, J. T. "Oxidation of Ni₁₃ clusters", **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 119, p. e25874, 2019. DOI: 10.1002/qua.25874.

SESELJ, N., ULSTRUP, J., ZHANG, J. "Graphene Supported Au-Pt Core-Shell Catalyst: Electrocatalysis of Formic Acid Oxidation", **67th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry: Electrochemistry: from Sense to Sustainability - World Forum**, 2016.

SHOLL, D. S., STECKEL, J. A. **Density Functional Theory: A Practical Introduction**. Hoboken, New Jersey, USA, John Wiley & Sons, 2009.

SUN, R., REN, F., WANG, D., *et al.* "Polydopamine Functionalized Multi-walled Carbon Nanotubes Supported PdAu Nanoparticles as Advanced Catalysts for Ethylene Glycol Oxidation", **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 578, p. 123566, 2019. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2019.06.031.

TAPEINOS, C., "Magnetic Nanoparticles and Their Bioapplications". In: CIOFANI, G. (Org.), **Smart Nanoparticles for Biomedicine**, 2018. p. 131–142.

TIWARI, J. N., TIWARI, R. N., KIM, K. S. "Zero-dimensional, One-dimensional, Two-dimensional and Three-dimensional Nanostructured Materials for Advanced Electrochemical Energy Devices", **Progress in Materials Science**, v. 57, n. 4, p. 724–803, 2012. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2011.08.003.

VANDERBILT, D. "Soft Self-consistent Pseudopotentials in a Generalized Eigenvalue Formalism", **Physical Review B**, v. 41, n. 11, p. 7892–7892, 1990. DOI: 10.1097/00042560-200103010-00014.

VAN ROSSUM, G., L., D. F. **Python 3 Reference Manual**. Scotts Valley, CA, CreateSpace, 2009.

VERGA, L. G., RUSSELL, A. E., SKYLARIS, C. K. "Ethanol, O, and CO Adsorption on Pt Nanoparticles: Effects of Nanoparticle Size and Graphene Support", **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 40, p. 25918–25930, 2018. DOI: 10.1039/c8cp04798g.

WANG, H., LIANG, X., WANG, J., *et al.* "Multifunctional inorganic nanomaterials for energy applications", **Nanoscale**, v. 12, n. 1, p. 14–42, 2020. DOI: 10.1039/c9nr07008g.

WANG, Y., ZOU, S., CAI, W.-B. "Recent Advances on Electro-Oxidation of Ethanol on Pt- and Pd-based Catalysts: from Reaction Mechanisms to Catalytic Materials", **Catalysis**, v. 5, n. 3, p. 1507–1534, 2015. DOI: <https://doi.org/10.3390/catal5031507>.

WEIJDEGÅRD, K. **Studies of individual nanoparticles can be the key to future catalysis**. 2015. Chalmers University of Technology. Disponível em: <https://phys.org/news/2015-10-individual-nanoparticles-key-future-catalysis.html>.

YING, Y., YING, W., LI, Q., *et al.* "Recent Advances of Nanomaterial-based Membrane for Water Purification", **Applied Materials Today**, v. 7, p. 144–158, 2017. DOI: 10.1016/j.apmt.2017.02.010.

ZHANG, T., LIN, L., LI, Z., *et al.* "Nickel-Nitrogen-Carbon Molecular Catalysts for High Rate CO₂ Electro-reduction to CO: On the Role of Carbon Substrate and Reaction Chemistry", **ACS Applied Energy Materials**, v. 3, n. 2, p. 1617–1626, 2020. DOI: 10.1021/acsaem.9b02112.

APÊNDICE A

Algoritmo idealizado para dispor as moléculas adsorvidas no quadrante adequado.

Algoritmo para identificar o quadrante de cada átomo em relação ao centro geométrico.

```
se x_local >= 0:  
  se y_local >= 0, então o átomo está no primeiro quadrante:  
    quadrante_Theta=1  
  senão, o átomo está no quarto quadrante:  
    quadrante_Theta=4  
senão:  
  se y_local >= 0, então o átomo está no segundo quadrante:  
    quadrante_Theta=2  
  senão, o átomo está no terceiro quadrante:  
    quadrante_Theta=3
```

Algoritmo para corrigir o quadrante de posição para cada sítio ocupado

```
Se quadrante_Theta == 1, então o átomo está no primeiro quadrante:  
  novo_theta=Coordenada_esferica_atomo  
Se quadrante_Theta == 2, então o átomo está no segundo quadrante:  
  novo_theta=Coordenada_esferica_atomo + 180°  
Se quadrante_Theta == 3, então o átomo está no terceiro quadrante:  
  novo_theta=Coordenada_esferica_atomo + 180°  
Senão, o átomo está no quarto quadrante (quadrante_Theta=4):  
  novo_theta=Coordenada_esferica_atomo
```

APÊNDICE B

Algoritmo para montar nanopartículas de platina com adsorção.

Algoritmo para adsorção em estruturas eletrônicas

Ler arquivo "input_estrutura.xyz" e faça:

n=número de átomos da estrutura;

Atomos_global=matriz de 3 linhas e n colunas preenchidas com zeros;

Para i de 1 até n, faça:

Atomos_global (1, i)=coordenada cartesiana x do átomo i;

Atomos_global (2, i)=coordenada cartesiana y do átomo i;

Atomos_global (3, i)=coordenada cartesiana z do átomo i;

Centro_geométrico=armazena o centro geométrico (x, y, z) da estrutura;

Para h de 1 até n, faça:

Centro_geométrico=Centro_geométrico + Atomos_global(h)/n;

Ler arquivo "input_molecula.xyz" e faça:

m=número de átomos da molécula;

Molecula_global=matriz de 3 linhas e m colunas preenchidas com zeros;

Para j de 1 até m, faça:

Molecula_global (1, j)=coordenada cartesiana x do átomo j da molécula;

Molecula_global (2, j)=coordenada cartesiana y do átomo j da molécula;

Molecula_global (3, j)=coordenada cartesiana z do átomo j da molécula;

Mol_x,y,z=vetor de distância dos átomos em relação a origem;

Mol_x (j)=Molecula_global (1, j) - Molecula_global (1, 1);

Mol_y (j)=Molecula_global (2, j) - Molecula_global (2, 1);

Mol_z (j)=Molecula_global (3, j) - Molecula_global (3, 1);

d_Mol_Estrut=armazena a distância de ligação entre átomos da molécula e da estrutura;

Para f de 1 até n, faça:

x_local (1, f)=Atomos_global (1, f) - Centro_geométrico (1);

y_local (2, f)=Atomos_global (2, f) - Centro_geométrico (2);

z_local (3, f)=Atomos_global (3, f) - Centro_geométrico (3);

Condicional: se x_local >= 0:

se y_local >= 0, então o átomo está no primeiro quadrante:

quadrante_Theta (f)=1;

senão, o átomo está no quarto quadrante:

quadrante_Theta (f)=4;

senão:

se y_local >= 0, então o átomo está no segundo quadrante:

quadrante_Theta (f)=2;

senão, o átomo está no terceiro quadrante:

quadrante_Theta (f)=3;

Condicional: se a estrutura for esférica (Ex.: nanocluster), faça:

(Acomodando as partículas na estrutura baseando-se em um raio. Os átomos com raio $r > R$ onde o raio está contido dentro do intervalo entre raio mínimo r e máximo R . O objetivo é alocar os átomos que receberão as partículas.)

(Primeiro, vamos contar o número de átomos da superfície)

referência=recebe o raio mínimo para separar apenas átomos da superfície;
j=0; (utilizado para montar as estruturas das matrizes)

Para i de 1 até n, faça:

raio_átomo_candidado=Esférica_estrutura (1, i);

Condicional: se raio_átomo_candidado > referência, faça:

j=j + 1;

Esférica_estrutura=compreende os átomos candidatos;

h=0

Para g de 1 até n, faça transformação para coordenada esférica (r, θ, φ):

raio_átomo_candidado=Esférica_estrutura (1, i);

Condicional: se raio_átomo_candidado > referência, faça:

Esférica_estrutura (1, g)=

$$\sqrt{(x_{local}(g))^2 + (y_{local}(g))^2 + (z_{local}(g))^2};$$

$$\text{Esférica_estrutura (2, g)} = \left(\frac{y_{local}(g)}{x_{local}} (g) \right);$$

$$\text{Esférica_estrutura (3, g)} = \left(\frac{z_{local}(g)}{\text{Esférica_estrutura}(1,g)} \right);$$

h=h + 1;

Para g de 1 até m, faça transformação para coordenada esférica (r, θ, φ):

Esférica _molécula (1, g)=

$$\sqrt{(Mol_x(g))^2 + (Mol_y(g))^2 + (Mol_z(g))^2};$$

$$\text{Esférica_molécula (2, g)} = \left(\frac{Mol_y(g)}{Mol_x} (g) \right);$$

$$\text{Esférica_molécula (3, g)} = \left(\frac{Mol_z(g)}{\text{Esférica_molécula}(1,g)} \right);$$

Esférica _final=armazena coordenadas das moléculas adsorvidas;

Esférica _final (1, g)=Esférica _estrutura (1, g) + d_Mol_Estrut;

Condicional de correção do quadrante para cada molécula adsorvidas:

Se quadrante_Theta (g) == 1, átomo no primeiro quadrante:

Esférica_final (2, g)=Esférica_molécula (2, g);

Se quadrante_Theta (g) == 2, átomo no segundo quadrante:

Esférica_final (2, g)=Esférica_molécula (2, g) + π;

Se quadrante_Theta (g) == 3, átomo no terceiro quadrante:

Esférica _final (2, g)=Esférica_molécula (2, g) + π;

Senão, átomo no quarto quadrante:

Esférica_final (2, g)=Esférica_molécula (2, g);

Esférica_final (3, g)=Esférica_estrutura (3, g);

(Posicionando o resto da molécula na direção dos sítios)

cont=1 (contador referente ao número total de átomos das moléculas);

Para t de 1 até n, faça (posicionando sobre sítios livres do tubo):

Para k de 1 até m, faça (viajando pelos átomos da molécula – sem ramos):

raio=Esférica_molécula(0,k) + Esférica_final(0,t);

$Cartesiana_mol(1, cont) = raio * cos\ cos(Esférica_{final(2,t)}) * sin\ sin(Esférica_{final(3,t)}) + Centro_{geométrico(1)}$;
 $Cartesiana_mol(2, cont) = raio * sin\ sin(Esférica_{final(2,t)}) * sin\ sin(Esférica_{final(3,t)}) + Centro_{geométrico(2)}$;
 $Cartesiana_mol(3, cont) = raio * cos\ cos(Esférica_{final(3,t)}) + Centro_{geométrico(3)}$;
 $Cartesiana_mol(4, cont) = k$; (identifica o átomo da molécula)
 $cont = cont + 1$;

Se a estrutura for cilíndrica (Ex.: nanotubo de carbono), faça:

Para g de 1 até n, faça transformação para coordenada polar (r, θ, d):
 (posicionando o primeiro átomo da molécula na direção de cada sítio livre)

$$Polar_estrutura(1, g) = \sqrt{(x_{local}(g))^2 + (y_{local}(g))^2};$$

$$Polar_estrutura(2, g) = \left(\frac{y_{local}(g)}{x_{local}}(g) \right);$$

$$Polar_estrutura(3, g) = z_{local};$$

Para g de 1 até m, faça transformação para coordenada polar (r, θ, d):

$$Polar_molécula(1, g) = \sqrt{(Mol_x(g))^2 + (Mol_y(g))^2};$$

$$Polar_molécula(2, g) = \left(\frac{Mol_y(g)}{Mol_x}(g) \right);$$

$$Polar_molécula(3, g) = Mol_z(g);$$

$Polar_final$ = armazena coordenadas das moléculas com adsorção;

$$Polar_final(1, g) = Polar_estrutura(1, g) + d_Mol_Estrut;$$

Condicional de correção do quadrante para cada molécula adsorvida:

Se quadrante_Theta (g) == 1, átomo no primeiro quadrante:

$$Polar_final(2, g) = Polar_molécula(2, g);$$

Se quadrante_Theta (g) == 2, átomo no segundo quadrante:

$$Polar_final(2, g) = Polar_molécula(2, g) + \pi;$$

Se quadrante_Theta (g) == 3, átomo no terceiro quadrante:

$$Polar_final(2, g) = Polar_molécula(2, g) + \pi;$$

Senão, átomo no quarto quadrante:

$$Polar_final(2, g) = Polar_molécula(2, g);$$

$$Polar_final(3, g) = Polar_estrutura(3, g);$$

(Posicionando o resto da molécula na direção dos sítios)

$cont = 1$ (contador referente ao número total de átomos das moléculas);

Para t de 1 até n, faça (posicionando sobre sítios livres do tubo):

Para k de 1 até m, faça (viajando pelos átomos da molécula – sem ramos):

$$raio = Polar_molécula(0, k) + Polar_final(0, t);$$

$$Cartesiana_mol(1, cont) = raio * cos\ cos(Polar_final(2, t));$$

$$Cartesiana_mol(2, cont) = raio * sin\ sin(Polar_final(2, t));$$

$$Cartesiana_mol(3, cont) = Polar_final(3, t);$$

$$Cartesiana_mol(4, cont) = k$$
; (identifica o átomo da molécula)

$$cont = cont + 1$$
;

Algoritmo para adsorção em estruturas eletrônicas

(continuação)

Abrir arquivo "output.xyz" e faça:
 número_átomos_total=conta o número total de átomos da estrutura final;
 número_átomos_total=m*j + n; [(átomos da molécula) * (superfície) + (estrutura)]
 Escrever "número_átomos_total" e pular duas linhas;

Escrever "input_estrutura.xyz" e ir a próxima linha;
 Para i de 1 até cont, faça:
 Simbolo=informa átomo conforme seu número em "Cartesiana_mol (4, cont)";
 Escrever "Simbolo Cartesiana_mol(1, cont) Cartesiana_mol(2, cont) Cartesiana_mol(3, cont)" e ir a próxima linha;

Fim

Algoritmo para identificar o quadrante de cada átomo em relação ao centro geométrico (CG).

Para CP e CE.
 se x_local >= 0:
 se y_local >= 0, então o átomo está no primeiro quadrante:
 quadrante_Theta=1
 senão, o átomo está no quarto quadrante:
 quadrante_Theta=4
 senão:
 se y_local >= 0, então o átomo está no segundo quadrante:
 quadrante_Theta=2
 senão, o átomo está no terceiro quadrante:
 quadrante_Theta=3

Algoritmo para corrigir o quadrante de posição para cada sítio ocupado

Para CP e CE.
 Se quadrante_Theta == 1, então o átomo está no primeiro quadrante:
 novo_theta=Coordenada_esferica_atomo
 Se quadrante_Theta == 2, então o átomo está no segundo quadrante:
 novo_theta=Coordenada_esferica_atomo + 180°
 Se quadrante_Theta == 3, então o átomo está no terceiro quadrante:
 novo_theta=Coordenada_esferica_atomo + 180°
 Senão, o átomo está no quarto quadrante (quadrante_Theta=4):
 novo_theta=Coordenada_esferica_atomo

APÊNDICE C

Código em *python* para montar nanopartículas de platina com adsorção.

Código em *python*

```
import numpy as np
import csv
import math

dMolPar=1.830

# ler arquivo "*.xyz" contendo a nanopartícula
with open('input.txt','r') as inf:
    inf.readline()
    incsv=csv.reader(inf)
    lista_programa =[line.split() for line in inf]

# Identificar estrutura "tube" ou "partícula" (coordenada polar ou esférica)
if lista_programa[0][2] == 'tube':
    estrutura=1
else: #particle
    estrutura=0

# Identificar arranjo
if lista_programa[1][2] == 'all':
    arranjo=1
elif lista_programa[1][2] == 'espiral':
    arranjo=2

# Abrindo arquivo de dados da molécula
with open('nanopartícula.xyz','r') as inf:
    incsv=csv.reader(inf)
    item_lista_01=[line.split() for line in inf]

a=item_lista_01[0][0]
n=int(a)

# Retirando as coordenadas da matriz *.xyz
Atomo_xyz_global=np.zeros((3,n))

for i in range(n):
    Atomo_xyz_global[0][i]=item_lista_01[i+2][1]
    Atomo_xyz_global[1][i]=item_lista_01[i+2][2]
    Atomo_xyz_global[2][i]=item_lista_01[i+2][3]

# ler arquivo "*.xyz" contendo a molécula para ser adsorvida
with open('molécula.xyz','r') as inf:
    inf.readline()
    incsv=csv.reader(inf)
    header=next(incsv)
    partícula=[row for row in incsv]

# Retirando as coordenadas dos átomos da molécula *.xyz
Partícula_xyz_global=np.zeros((3,2))
```

```
for i in range(2):
    item_lista_02=particula[i][0].split()
    Particula_xyz_global[0][i]=item_lista_02[1]
    Particula_xyz_global[1][i]=item_lista_02[2]
    Particula_xyz_global[2][i]=item_lista_02[3]

if estrutura == 1: #coordenadas polares

    # Cálculo do centro geométrico CG
    Centro_Geometrico=np.zeros(3)
    for i in range(n):
        Centro_Geometrico[0]=Centro_Geometrico[0] + Atomo_xyz_global[0][i]/n
        Centro_Geometrico[1]=Centro_Geometrico[1] + Atomo_xyz_global[1][i]/n

    ## localizando os sitios por meio de coordenadas polares
    # Coordenada polar=[ raio ]
    #                   [ theta ]
    #                   [ altura ]

    # Nanopartícula
    # Rotacao no eixo y. Regra da mão direita
    Coordenada_esferica_atomo=np.zeros((3,n))
    quadrante_Theta=np.zeros(n)

    for i in range(n):
        # condicional para encontrar o quadrante

        # Transformando do sistema global para sistema local com o centro geometrico
        x_local=Atomo_xyz_global[0][i] - Centro_Geometrico[0]
        y_local=Atomo_xyz_global[1][i] - Centro_Geometrico[1]
        z_local=Atomo_xyz_global[2][i] - Centro_Geometrico[2]

        # Cálculo do raio
        Coordenada_esferica_atomo[0][i]=math.sqrt(math.pow((x_local),2) +
math.pow((y_local),2))

        # Cálculo de theta
        Coordenada_esferica_atomo[1][i]=math.atan((y_local)/(x_local))

        # Cálculo de altura
        Coordenada_esferica_atomo[2][i]= z_local

        if (x_local) >= 0:

            #quadrante 01
            if (y_local) >= 0:

                quadrante_Theta[i]=1

            #quadrante 04
            else:

                quadrante_Theta[i]=4
```

```

        else:
            #quadrante 02

            if (y_local) >= 0:

                quadrante_Theta[i]=2

            #quadrante 03
            else:

                quadrante_Theta[i]=3

else:
    #coordenada esférica
    # Cálculo do centro geométrico CG
    Centro_Geometrico=np.zeros(3)
    somaAux=[0, 0, 0]
    for i in range(n):
        Centro_Geometrico[0]=Centro_Geometrico[0] + Atomo_xyz_global[0][i]/n
        Centro_Geometrico[1]=Centro_Geometrico[1] + Atomo_xyz_global[1][i]/n
        Centro_Geometrico[2]=Centro_Geometrico[2] + Atomo_xyz_global[2][i]/n

    ## localizando os sitios por meio de coordenadas esfericas
    # Coordenada esferica=[ raio ]
    #             [ theta ]
    #             [ phi ]

    # Nanopartícula
    # Rotacao no eixo y. Regra da mão direita
    Coordenada_esferica_atomo=np.zeros((3,n))
    quadrante_Theta=np.zeros(n)

    for i in range(n):
        # condicional para encontrar o quadrante

        # Transformando do sistema global para sistema local com o centro geometrico
        x_local=Atomo_xyz_global[0][i] - Centro_Geometrico[0]
        y_local=Atomo_xyz_global[1][i] - Centro_Geometrico[1]
        z_local=Atomo_xyz_global[2][i] - Centro_Geometrico[2]

        # Cálculo do raio
        Coordenada_esferica_atomo[0][i]=math.sqrt(math.pow((x_local),2) +
math.pow((y_local),2) + math.pow((z_local),2))

        # Cálculo de theta
        Coordenada_esferica_atomo[1][i]=math.atan((y_local)/(x_local))

        # Cálculo de phi
        Coordenada_esferica_atomo[2][i]=
math.acos((z_local)/(Coordenada_esferica_atomo[0][i]))

        if (x_local) >= 0:

            #quadrante 01
            if (y_local) >= 0:

```

```
        quadrante_Theta[i]=1

        #quadrante 04
        else:

            quadrante_Theta[i]=4

        else:

            #quadrante 02
            if (y_local) >= 0:

                quadrante_Theta[i]=2

            #quadrante 03
            else:

                quadrante_Theta[i]=3

    # Acomodando as moléculas na estrutura (sitios)
    distancia_atomo_particula=dMolPar #distancia entre a face da nanopartícula e a molécula
    (nocaso => CO)

    if estrutura == 1:

        # Molécula para o sítio - a origem está no primeiro átomo
        Coordenada_esferica_particula=np.zeros((3,2))
        i=1

        # Transformando do sistema global para sistema local com o centro geométrico
        x_local=Particula_xyz_global[0][i] - Particula_xyz_global[0][0]
        y_local=Particula_xyz_global[1][i] - Particula_xyz_global[1][0]
        z_local=Particula_xyz_global[2][i] - Particula_xyz_global[2][0]

        # Cálculo do raio. A segunda coluna da matriz é referente aos valores de r, theta e phi
        Coordenada_esferica_particula[0][i]=math.sqrt(math.pow((x_local),2) +
        math.pow((y_local),2))

        # Cálculo de theta
        Coordenada_esferica_particula[1][i]=math.atan((y_local)/(x_local))

        # Cálculo de altura
        Coordenada_esferica_particula[2][i]=(z_local)

    elif estrutura != 1:

        # Molécula para o sítio - a origem está no primeiro átomo
        Coordenada_esferica_particula=np.zeros((3,2))
        i=1

        # Transformando do sistema global para sistema local com o centro geométrico
        x_local=Particula_xyz_global[0][i] - Particula_xyz_global[0][0]
        y_local=Particula_xyz_global[1][i] - Particula_xyz_global[1][0]
```

```

z_local=Particula_xyz_global[2][i] - Particula_xyz_global[2][0]

# Cálculo do raio. A segunda coluna da matriz é referente aos valores de r, theta e phi
Coordenada_esferica_particula[0][i]=math.sqrt(math.pow((x_local),2) +
math.pow((y_local),2) + math.pow((z_local),2))

# Cálculo de theta
Coordenada_esferica_particula[1][i]=math.atan((y_local)/(x_local))

# Cálculo de phi
Coordenada_esferica_particula[2][i]=math.acos((z_local)/(Coordenada_esferica_particula[0][i]))

if estrutura == 1: #coordenadas polares

    # Alocando a molécula em um vetor, coordenada esférica para cartesiana
    nova_Coordenada_esferica_atomo=np.zeros((3,n))

    for i in range(n):
        # raio
        nova_Coordenada_esferica_atomo[0][i]=Coordenada_esferica_atomo[0][i] +
distancia_atomo_particula

        # altura
        nova_Coordenada_esferica_atomo[2][i]=Coordenada_esferica_atomo[2][i]

        # theta

        # quadrante 01
        if quadrante_Theta[i] == 1:
            nova_Coordenada_esferica_atomo[1][i]=Coordenada_esferica_atomo[1][i]

        # quadrante 02
        elif quadrante_Theta[i] == 2:
            nova_Coordenada_esferica_atomo[1][i]=Coordenada_esferica_atomo[1][i] +
math.pi

        # quadrante 03
        elif quadrante_Theta[i] == 3:
            nova_Coordenada_esferica_atomo[1][i]=Coordenada_esferica_atomo[1][i] +
math.pi

        # quadrante 04
        else:
            nova_Coordenada_esferica_atomo[1][i]=Coordenada_esferica_atomo[1][i]

    nova_Partícula_xyz_global_C=np.zeros((n,3))
    nova_Partícula_xyz_global_O=np.zeros((n,3))

    for i in range(n):

        # C: posição de início da molécula

        # Cálculo de x
        auxiliar_sen_cos=math.cos(nova_Coordenada_esferica_atomo[1][i])

```



```

nova_Partícula_xyz_local_C=nova_Coordenada_esferica_atomo[0][i]*auxiliar_sen_cos
nova_Partícula_xyz_global_C[i][0]=nova_Partícula_xyz_local_C +
Centro_Geometrico[0]

# Cálculo de y
auxiliar_sen_sen=math.sin(nova_Coordenada_esferica_atomo[1][i])
nova_Partícula_xyz_local_C=nova_Coordenada_esferica_atomo[0][i]*auxiliar_sen_sen
nova_Partícula_xyz_global_C[i][1]=nova_Partícula_xyz_local_C +
Centro_Geometrico[1]

# Cálculo de z
nova_Partícula_xyz_local_C=nova_Coordenada_esferica_atomo[0][i]
nova_Partícula_xyz_global_C[i][2]=Atomo_xyz_global[2][i]

# O
de C) # novo raio=(distancia entre os átomos C e O) + (raio entre centro geométrico e átomo
raio_O=Coordenada_esferica_partícula[0][1] + nova_Coordenada_esferica_atomo[0][i]

# Cálculo de x
auxiliar_sen_cos=math.cos(nova_Coordenada_esferica_atomo[1][i])
nova_Partícula_xyz_local_O=raio_O*auxiliar_sen_cos
nova_Partícula_xyz_global_O[i][0]=nova_Partícula_xyz_local_O +
Centro_Geometrico[0]

# Calculo de y
auxiliar_sen_sen=math.sin(nova_Coordenada_esferica_atomo[1][i])
nova_Partícula_xyz_local_O=raio_O*auxiliar_sen_sen
nova_Partícula_xyz_global_O[i][1]=nova_Partícula_xyz_local_O +
Centro_Geometrico[1]

# Calculo de z
nova_Partícula_xyz_local_O=raio_O
nova_Partícula_xyz_global_O[i][2]=Atomo_xyz_global[2][i]

else:

# Acomodando as moléculas na estrutura (sítios)
# Baseado no raio. Os átomos com raio r>R onde o raio está contido dentro do intervalo
entre raio mínimo e máximo.
# C objetivo é marcar quais os átomos para receber as moléculas.
atomo_Candidato=0
max_atomo=max(Coordenada_esferica_atomo[0][:]) #raio minimo para encontrar atomo
da superficie
referencia=max_atomo - 1.0000
#referencia=4.00000
indice_Atomos=np.zeros((n))
j=0
distancia_atomo_partícula=dMolPar #distancia entre a face da NT e a molécula (nocaso
=> CO)
for i in range(n):
atomo_Candidato=Coordenada_esferica_atomo[0][i]

```

```
# se r>R
if atomo_Candidato > referencia:
    j=j + 1

# Alocando a molécula em um vetor e passando de coordenada esférica para cartesiana
nova_Coordenada_esferica_atomo=np.zeros((3,j))

h=0
for i in range(n):
    #for h in range(j):

    atomo_Candidato=Coordenada_esferica_atomo[0][i]

    if atomo_Candidato > referencia:

        # raio
        nova_Coordenada_esferica_atomo[0][h]=Coordenada_esferica_atomo[0][i] +
distancia_atomo_particula

        # phi
        nova_Coordenada_esferica_atomo[2][h]=Coordenada_esferica_atomo[2][i]

        # theta
        #nova_Coordenada_esferica_atomo[1][h]=Coordenada_esferica_atomo[1][i]

        # quadrante 01
        if quadrante_Theta[i] == 1:
            nova_Coordenada_esferica_atomo[1][h]=Coordenada_esferica_atomo[1][i]

        # quadrante 02
        elif quadrante_Theta[i] == 2:
            nova_Coordenada_esferica_atomo[1][h]=Coordenada_esferica_atomo[1][i] +
math.pi

        # quadrante 03
        elif quadrante_Theta[i] == 3:
            nova_Coordenada_esferica_atomo[1][h]=Coordenada_esferica_atomo[1][i] +
math.pi

        # quadrante 04
        else:
            nova_Coordenada_esferica_atomo[1][h]=Coordenada_esferica_atomo[1][i]

        h=h + 1

nova_Partícula_xyz_global_C=np.zeros((j,3))
nova_Partícula_xyz_global_O=np.zeros((j,3))

for i in range(j):

    # C: posição de início da molécula

    # Cálculo de x
```

```

auxiliar_sen_cos=math.cos(nova_Coordenada_esferica_atomo[1][i])*math.sin(nova_Coordenada_e
sferica_atomo[2][i])

nova_Partícula_xyz_local_C=nova_Coordenada_esferica_atomo[0][i]*auxiliar_sen_cos
nova_Partícula_xyz_global_C[i][0]=nova_Partícula_xyz_local_C +
Centro_Geometrico[0]

# Cálculo de y
auxiliar_sen_sen=math.sin(nova_Coordenada_esferica_atomo[1][i])*math.sin(nova_Coordenada_e
sferica_atomo[2][i])

nova_Partícula_xyz_local_C=nova_Coordenada_esferica_atomo[0][i]*auxiliar_sen_sen
nova_Partícula_xyz_global_C[i][1]=nova_Partícula_xyz_local_C +
Centro_Geometrico[1]

# Cálculo de z
auxiliar_cos=math.cos(nova_Coordenada_esferica_atomo[2][i])
nova_Partícula_xyz_local_C=nova_Coordenada_esferica_atomo[0][i]*auxiliar_cos
nova_Partícula_xyz_global_C[i][2]=nova_Partícula_xyz_local_C +
Centro_Geometrico[2]

# O
# novo raio=(distancia entre os átomos C e O) + (raio entre centro geométrico e átomo
de C)
raio_O=Coordenada_esferica_partícula[0][1] + nova_Coordenada_esferica_atomo[0][i]

# Cálculo de x
auxiliar_sen_cos=math.cos(nova_Coordenada_esferica_atomo[1][i])*math.sin(nova_Coordenada_e
sferica_atomo[2][i])
nova_Partícula_xyz_local_O=raio_O*auxiliar_sen_cos
nova_Partícula_xyz_global_O[i][0]=nova_Partícula_xyz_local_O +
Centro_Geometrico[0]

# Cálculo de y
auxiliar_sen_sen=math.sin(nova_Coordenada_esferica_atomo[1][i])*math.sin(nova_Coordenada_e
sferica_atomo[2][i])
nova_Partícula_xyz_local_O=raio_O*auxiliar_sen_sen
nova_Partícula_xyz_global_O[i][1]=nova_Partícula_xyz_local_O +
Centro_Geometrico[1]

# Cálculo de z
auxiliar_cos=math.cos(nova_Coordenada_esferica_atomo[2][i])
nova_Partícula_xyz_local_O=raio_O*auxiliar_cos
nova_Partícula_xyz_global_O[i][2]=nova_Partícula_xyz_local_O +
Centro_Geometrico[2]

# separando átomos em uma determinada sequência para alocar as partículas
funcionalizadas

if arranjo == 2:
soma=15

```

```
nuemro_atomo_inicial=0
numero_atomo=0 # atomo inicial define o tipo de sequencia
atomo_xyz_global_C=[]
atomo_xyz_global_O=[]

for g in range(nuemro_atomo_inicial,n,soma):
    atomo_xyz_global_C.append(nova_Partícula_xyz_global_C[:,g])
    atomo_xyz_global_O.append(nova_Partícula_xyz_global_O[:,g])
    numero_atomo=numero_atomo + 1

# Criando arquivo xyz com os resultados
n_Atomos=2*numero_atomo #numero de atomos para a primeira linha
Cabec=[[n_Atomos],[]]
csv.register_dialect('myDialect', delimiter=' ', quoting=csv.QUOTE_NONE,
skipinitialspace=True)
with open("outputArranjo01.xyz", "w") as f:
    writer=csv.writer(f, dialect='myDialect')
    for row in Cabec:
        writer.writerow(row)

# escrevendo as linhas de coordenadas dos atomos de C
for row in atomo_xyz_global_C:
    row=row.tolist()
    row[0:0]='C'
    writer.writerow(row)

# escrevendo as linhas de coordenadas dos atomos de O
for row in atomo_xyz_global_O:
    row=row.tolist()
    row[0:0]='O'
    writer.writerow(row)
else:
    # Criando arquivo xyz com os resultados
    n_Atomos=2*j #numero de atomos para a primeira linha
    Cabec=[[n_Atomos],[]]
    csv.register_dialect('myDialect', delimiter=' ', quoting=csv.QUOTE_NONE,
skipinitialspace=True)
    with open("outputPtrerelax.xyz", "w") as f:
        writer=csv.writer(f, dialect='myDialect')
        for row in Cabec:
            writer.writerow(row)

# escrevendo as linhas de coordenadas dos atomos de C
for row in nova_Partícula_xyz_global_C:
    row=row.tolist()
    row[0:0]='C'
    writer.writerow(row)

# escrevendo as linhas de coordenadas dos atomos de O
for row in nova_Partícula_xyz_global_O:
    row=row.tolist()
    row[0:0]='O'
    writer.writerow(row)
```

APÊNDICE D

Na Figura 40(a) é apresentada a relação do sistema de coordenadas esféricas (ρ, θ, Φ) com as cartesianas (x, y, z) , enquanto na Figura 40(b) é apresentada relação entre coordenadas cilíndricas (r, d, Φ) e cartesianas (x, y, z) . A relação matemática entre essas variáveis é dada pelas Equações (45) e (46).

$$\begin{cases} x = \rho \operatorname{sen} \theta \cos \Phi \\ y = \rho \operatorname{sen} \theta \operatorname{sen} \Phi \\ z = \rho \cos \theta \end{cases} \quad (45)$$

$$\begin{cases} x = r \cos \Phi \\ y = r \operatorname{sen} \Phi \\ z = d \end{cases} \quad (46)$$

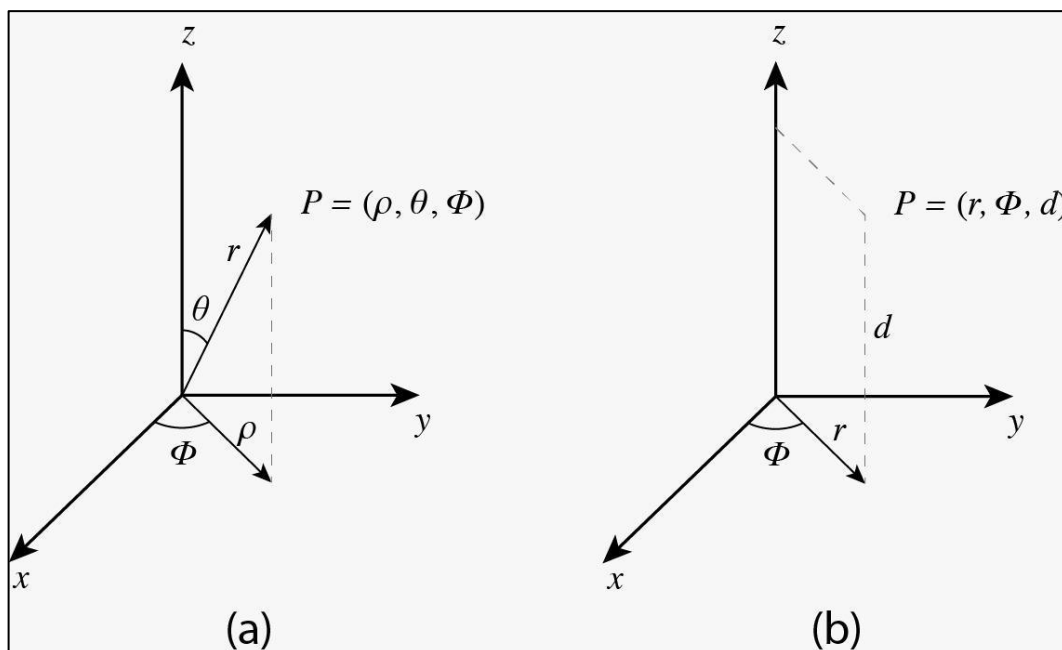


Figura 40 - Representação de (a) coordenadas esféricas e (b) coordenadas cilíndricas.

Fonte: Autoria própria.