

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM QUÍMICA**

**TIAGO MENDES DE SOUZA**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE NANOCLUSTERS DE  
NÍQUEL E PALÁDIO E SEU POTENCIAL COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO  
DE HIDROGÊNIO VERDE**

**BELO HORIZONTE**

**2025**

**TIAGO MENDES DE SOUZA**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE NANOCLOUDS DE  
NÍQUEL E PALÁDIO E SEU POTENCIAL COMO CATALISADOR NA PRODUÇÃO DE  
HIDROGÊNIO VERDE**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Breno Rodrigues Lamaghère Galvão

**BELO HORIZONTE**

**2025**

Souza, Tiago Mendes de.  
S729a      Avaliação das propriedades físico-químicas de nanoclusters de níquel e paládio e seu potencial como catalisador na produção de hidrogênio verde / Tiago Mendes de Souza. – 2025.  
128 f. : il.  
Orientador: Breno Rodrigues Lamaghère Galvão.

Tese (doutorado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2025.  
Bibliografia.

1. Níquel. 2. Paládio. 3. Hidrogênio. 4. Adsorção. 5. Catalisadores. I. Galvão, Breno Rodrigues Lamaghère. II. Título.

CDD: 541.335

**TIAGO MENDES DE SOUZA**

**Avaliação das Propriedades Físico-Químicas de Nanoclusters de Níquel e Paládio e seu Potencial como Catalisador na Produção de Hidrogênio Verde**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química de Minas Gerais, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química.

Belo Horizonte, 4 de agosto de 2025.

Aprovada pela Banca Examinadora:

Documento assinado digitalmente  
 **BRENO RODRIGUES LAMAGHERE GALVAO**  
Data: 06/08/2025 10:23:05-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaghere Galvao (Orientador)

Assinado por: **Luís Pedro da Franca e Silva Caleiras Viegas**  
Num. de Identificação: 11217882  
Data: 2025.08.04 19:02:53 +0100

---

Prof. Dr. Luís Pedro Viegas

Documento assinado digitalmente  
 **JULIANA FEDOCE LOPES**  
Data: 04/08/2025 19:33:14-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Profa. Dra. Juliana Fedoce Lopes

Documento assinado digitalmente  
 **MATEUS XAVIER SILVA**  
Data: 05/08/2025 00:11:01-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Mateus Xavier Silva

Documento assinado digitalmente  
 **JOAO PAULO CAMPOS TRIGUEIRO**  
Data: 05/08/2025 23:09:05-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

Prof. Dr. Joao Paulo Campos Trigueiro

*Dedicado a todos que colaboraram para que este trabalho fosse realizado. Também gostaria de destacar o apoio dos meus amigos e familiares que me ajudaram nesta importante fase de desenvolvimento profissional.*

# Agradecimentos

Ao longo do tempo transcorrido no período do curso tive o apoio de diversas pessoas, dessa forma não posso deixar de agradecer a todos os amigos e familiares que me apoiaram ao longo do tempo. Além disso, é preciso ressaltar que a realização da pesquisa só é possível graças a um esforço coletivo, ou seja, só é possível se houver um esforço social para a sua realização. Há a necessidade que haja vontade política e social para a sua realização, portanto, deve-se entender a pesquisa como produto da conjuntura a que está inserida uma sociedade. O produto final advindo da mesma deve ser entendido como parte de esforço coletivo no sentido de buscar melhorias e resolução de problemas que afligem a coletividade, promovendo o bem-estar social.

Portanto é importante destacar a importância de todos os agentes sociais que contribuíram, cada um a seu modo, na realização deste trabalho, que acredito poder promover o desenvolvimento da sociedade brasileira e, de alguma forma, ajudar a melhorar o mundo. Agradeço especialmente ao povo do Estado de Minas Gerais, que, por meio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) que, por meio do projeto APQ-00597-22, forneceu os recursos necessários à realização deste trabalho. Sou grato à coordenação do Programa de Pós-Graduação Multicêntrico em Química do CEFET-MG, à Rede Mineira de Química, aos grupos *Center for Innovation on New Energies* (CINE) e “Química Teórica: Reatividade e Estrutura Molecular” (QUITREM), os quais tornaram esse trabalho possível, assim como a todos os funcionários e alunos do CEFET-MG pela sua atenção. Além disso, também destaco a contribuição do professor Juarez L. F. da Silva, do Instituto de Química de São Carlos, e do meu orientador, Breno R. L. Galvão, que colaborou para minha formação profissional.

Também destaco a ajuda de Lucas B. Pena e Henrique A. B. Fonseca, que auxiliaram no desenvolvimento do trabalho, e de Guilherme V. Randow, que foi responsável pelo meu treinamento no pacote computacional VASP. Aqui, vale ressaltar os bons momentos proporcionados pelos meus colegas da turma da disciplina de Termodinâmica Avançada, no primeiro semestre de 2022, especialmente neste período imediatamente pós-pandemia.

*Se a aparência e a essência das coisas coincidissem, a ciência seria desnecessária.*

*Karl Marx*

# Resumo

O hidrogênio verde consiste em uma alternativa aos combustíveis fósseis, no entanto, a sua produção a partir da água ainda é onerosa, empregando catalisadores de metais nobres. Tanto o níquel como o paládio têm propriedades catalíticas reconhecidas e a mistura desses dois metais pode fornecer propriedades termodinâmicas interessantes, assim como reduzir os custos no processo de produção de hidrogênio. Dado que o desenvolvimento de novos materiais se torna urgente para viabilizar a produção em larga escala desse gás, foram estudadas propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}$ . Sabendo que tanto a composição como o tamanho podem afetar as propriedades de clusters foram utilizados valores de  $n$  de 13, 27 e 41; e composições próximas à 0,0%, 12,5%, 25,0%, 37,5%, 50,0%, 62,5%, 75,0%, 87,5%, e 100,0% de níquel. Para determinar a estrutura dos clusters unários, foram empregadas técnicas como o algoritmo genético (GA, do inglês *genetic algorithm*), e técnicas de mineração e clusterização de dados, como o *k-means*. Para a avaliação das propriedades dos clusters e nanoligas foram realizados cálculos DFT em dois níveis: um cálculo de triagem, menos preciso, e um cálculo final, mais acurado. Depois de finalizados os cálculos foram determinadas as propriedades eletrônicas e o coeficiente de Spearman foi calculado para determinar quais propriedades são responsáveis pela estabilização das ligas. Foi verificado que a formação das ligas é energeticamente favorável, ainda notamos que há variação das propriedades das partículas com o aumento do tamanho, por exemplo, o gap HOMO-LUMO tende a diminuir com o aumento do diâmetro da estrutura. Enfim, pela análise da correlação de Spearman notamos que as propriedades estruturais estão altamente correlacionadas com a estabilidade dos sistemas avaliados.

Os clusters unários e binários (nanoligas) de 13 e 27 átomos mais estáveis obtidos na primeira parte desta tese foram selecionados para avaliação como eletrocatalisadores na reação de evolução do hidrogênio (HER, do inglês *hydrogen evolution reaction*). Esses sistemas já permitem avaliar os efeitos “*core-shell*” e da elevação do número de átomos sobre a HER. As configurações formadas pelo hidrogênio adsorvido aos clusters e ligas ( $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}\text{H}$ ) foram geradas e selecionadas com base em um novo protocolo, o qual empregou um algoritmo para gerar as estruturas iniciais combinado às técnicas de clusterização de dados para selecionar as estruturas mais representativas. Nesta parte foi empregada a correção de van der Waals nos cálculos DFT para descrever as interações intermoleculares. Além disso, a variação da energia de Gibbs ( $\Delta G$ ) de cada configuração mais estável foi obtida por meio do modelo do eletrodo computacional de hidrogênio (CHE, do inglês *computational hydrogen electrode*).

Se verificou que os clusters unários de 27 átomos e a liga  $\text{Ni}_{10}\text{Pd}_3$  apresentaram os valores de  $\Delta G$  mais próximos de zero (cerca  $-0,44$  eV e  $-0,35$  eV respectivamente) e,

portanto, constituem os melhores catalizadores em reações de  $H_2$ , dado que apresentam os valores de  $\Delta G$  mais próximos de zero. Além disso, foi notado que há uma tendência de aumento em  $\Delta G$  quando o tamanho dos clusters unários aumentou de 13 para 27 átomos, havendo uma tendência para valores próximos aos calculados para a fase *bulk*. O hidrogênio atômico se adsorve em sítios *hollow* e *bridge* nos clusters unários e binários (ligas) estudados. Por meio de uma análise de cargas parciais, verificou-se que os sítios nos quais o átomo H se ligou apresentam átomos com cargas parciais negativas, ou são formados por átomos de cargas parciais próximas a zero que estão ligados a átomos com cargas fortemente negativas. Este último caso foi observado apenas em clusters de geometria altamente simétrica. O valor de  $\Delta G$  aumenta com a carga do átomo de hidrogênio, o que implica em uma melhora da atividade catalítica em clusters que cederam pouca densidade eletrônica para o átomo H. Pode-se dizer que os protocolos adotados, tanto para os clusters isolados como para as configurações adsorvidas, permitiram a obtenção de amostras representativas que possibilitaram avaliar tanto as propriedades dos clusters e ligas como seus potenciais como catalisadores na HER.

**Palavras-chave:** níquel, paládio, hidrogênio, adsorção, catalisadores.

# Abstract

Green hydrogen is an alternative to fossil fuels, but its production from water is still expensive, as it relies on noble metal catalysts. Both nickel and palladium have recognized catalytic properties, and the mixture of these two metals can provide interesting thermodynamic characteristics while also reducing costs in the hydrogen production process. Given that the development of new materials is becoming urgent to enable the large-scale production of this gas, the electronic and structural properties of  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}$  systems were studied. Keeping in mind that both composition and size can affect the properties of clusters, values of  $n$  of 13, 27, and 41 were used, along with compositions close to 0.0%, 12.5%, 25.0%, 37.5%, 50.0%, 62.5%, 75.0%, 87.5%, and 100.0% of nickel. To determine the structure of the unary clusters, a genetic algorithm (GA) and data mining and clustering techniques (such as *k-means*) were employed. To evaluate the clusters and nanoalloys properties, DFT calculations were performed at two levels: a screening calculation, which is less precise, and a final calculation, which is more accurate. After the calculations were completed, the electronic properties were determined, and the Spearman coefficient was calculated to identify which properties are responsible for the stabilization of the alloys. It was found that the formation of the alloys is energetically favorable. We also noted that there is a variation in the properties of the particles with increasing size; for example, the HOMO-LUMO gap tends to decrease with the increasing diameter of the structure. Finally, through the analysis of the Spearman correlation, we noted that the structural properties are highly correlated with the stability of the evaluated systems.

The most stable unary and binary clusters of 13 and 27 atoms obtained in the first stage of this thesis were selected for evaluation as electrocatalysts in the hydrogen evolution reaction (HER). These systems already allow for the evaluation of the “core-shell” effects and the increase in the number of atoms on the HER. The configurations formed by hydrogen adsorbed onto the clusters and alloys ( $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}\text{H}$ ) were generated and selected based on a new protocol that employed an algorithm to generate the initial structures, combined with data clustering techniques to select the most representative structures. In this step, van der Waals corrections were employed in the DFT calculations to describe the intermolecular interactions. Furthermore, the Gibbs energy variation ( $\Delta G$ ) of each most stable configuration was obtained using the computational hydrogen electrode model (CHE).

It was found that the unary clusters of 27 atoms and the  $\text{Ni}_{10}\text{Pd}_3$  alloy had  $\Delta G$  values closest to zero (around  $-0.44$  eV and  $-0.35$  eV, respectively) and, therefore, constitute the best catalysts in  $\text{H}_2$  reactions. Additionally, a tendency for  $\Delta G$  to increase was noted as the size of the unary clusters increased from 13 to 27 atoms, with values approaching

those calculated for the *bulk* phase. Atomic hydrogen adsorbs in *hollow* and *bridge* sites on the unary and binary (alloy) clusters studied. Through an analysis of partial charges, it was found that the sites where the H atom bonded have atoms with negative partial charges, or are formed by atoms with partial charges close to zero that are bonded to atoms with strongly negative charges. This latter case was observed only in clusters with a highly symmetrical geometry. The value of  $\Delta G$  increases with the charge of the hydrogen atom, which implies an improvement in catalytic activity in clusters that donated little electron density to the H atom. It can, therefore, be said that the protocols adopted for both the isolated clusters and the adsorbed configurations allowed for obtaining representative samples that made it possible to evaluate both the properties of the clusters and alloys and their potential as catalysts in the HER.

**Keywords:** nickel, palladium, hydrogen, adsorption, catalysts.

# Lista de ilustrações

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 – Gráfico <i>Volcano Plot</i> : Densidade de corrente ( $J$ ) em função da energia de livre de Gibbs. A faixa vermelha clara indica a região em que a adsorção é forte, a faixa amarela corresponde à faixa em que a adsorção do hidrogênio não ocorre espontaneamente, e a faixa azul é a região do gráfico onde podem ser encontrados bons catalisadores. A linha tracejada corresponde ao ponto em que $\Delta G = 0$ . . . . .                                                                                                                                                    | 27 |
| Figura 2 – Alguns tipos de clusters: no canto esquerdo direito, clusters de fullerenos, no canto superior dioreito, clusters metálicos, no canto inferior esquerdo, clusters iônicos e clusters moleculares (conto inferior esquerdo). Figura retirada e traduzida da Dalton Trans. 2003, 22, 4193-4207. Copyright 2022, Royal Society of Chemistry. . . . .                                                                                                                                                                                                                                   | 30 |
| Figura 3 – Variação das propriedades de clusters de níquel com o tamanho. As linhas tracejadas são referentes aos valores da fase <i>bulk</i> do níquel. Figuras retiradas e traduzidas de Grigoryan, V. G.; Springborg, M., Phys. Rev. B, 70, 205415, 2004. Copyright 2025 (< <a href="http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.205415">http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.205415</a> >). . . . .                                                                                                                                                                                             | 31 |
| Figura 4 – Padrões de mistura: Core-shell (a), subclusters segregados (b), mistura (c) e multishell (três camadas) (d). Figuras retirada de Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. Chem. Rev., 108, 1520-6890, 2008. Copyright 2025 (< <a href="https://doi.org/10.1021/cr040090g">https://doi.org/10.1021/cr040090g</a> >). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                      | 33 |
| Figura 5 – Exemplos de células unitárias bidimensionais. Em (a) células unitárias para uma rede oblíqua, imagem retirada de Rudan et al. <sup>1</sup> , 2015. Em (b) células de Wigner-Seitz, imagem retirada e adaptada de Razezghi <sup>2</sup> , 2019. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 34 |
| Figura 6 – Potenciais “muffin-tin” e funções de base APW. Figura extraída de <i>Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods</i> , Cambridge University Press, 2008. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 44 |
| Figura 7 – Análise via <i>k-means</i> de uma amostra de dados com $2,7 \times 10^5$ estruturas geradas aleatoriamente do sistema $\text{Ni}_{14}\text{Pd}_{13}$ , com $k = 10$ . Em (a), o gráfico de silhueta apresenta os clusters de dados rotulados de 0 à 10, a linha tracejada vermelha indica o coeficiente de silhueta usado como parâmetro pelo algoritmo. A largura de cada cluster está relacionada ao tamanho da amostra, enquanto os picos indicam o coeficiente de silhueta máximo de cada cluster. Em (b), cada cluster com o rótulo sobre as coordenadas do centróide. . . . . | 52 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 8 – Fluxograma descrevendo o protocolo usado para gerar e selecionar as estruturas utilizadas nos cálculos. As nanoligas são geradas a partir dos clusters unários pai. Quando $NC$ é menor que 3000 todas as configurações são geradas de cada pai e selecionadas via <i>k-means</i> para os cálculos de triagem. Para $NC$ superiores a há a geração de duas amostras distintas para cada pai: uma amostra aleatória e outra menor por <i>design principles</i> , ou seja, com orientações pré-definidas quanto aos átomos a serem substituídos (de tal forma a gerar nanoligas <i>multshell</i> , segmentadas, etc), dessas amostras serão escolhidas via <i>k-means</i> respectivamente X e Y estruturas representativas. As estruturas representativas dos dois pais são levadas aos cálculos de triagem e, depois desse cálculo, um novo <i>k-means</i> (que leva em consideração as energias DFT da triagem) é utilizado para selecionar metade das configurações para os cálculos finais. . . . . | 55 |
| Figura 9 – Fluxograma com as etapas do protocolo adotado para a geração e seleção das configurações $Ni_mPd_{n-m}H$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 57 |
| Figura 10 – Cluster $Ni_{13}$ com átomos equivalentes coloridos em mesma cor em (a) e com os átomos numerados em diferentes orientações em (b), (c) e (d). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 58 |
| Figura 11 – Energia relativa ( $\Delta E_{tot}$ em meV) para as 10 geometrias de menores energias de cada sistema. Reproduzido da Ref. 3 com a permissão da <i>Royal Society of Chemistry</i> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 67 |
| Figura 12 – Propriedades físico químicas de todas as geometrias avaliadas nos clusters unários: em (a), clusters $Pd_{27}$ , em (b), clusters $Ni_{27}$ , em (c), clusters $Pd_{41}$ e em (d), clusters $Ni_{41}$ . Os cálculos foram realizados a nível DFT, com energias de corte de 438,351 eV para os clusters de níquel, e 400,605 eV para os clusters de paládio. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 68 |
| Figura 13 – Representação dos mínimos putativos globais de cada cluster. De cima para baixo, clusters de 13, 27 e 41 átomos. Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV. Reproduzido da Ref. 3 com a permissão da <i>Royal Society of Chemistry</i> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 70 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 14 – Propriedades eletrônicas dos sistemas $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$ , $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$ e $\text{Ni}_m\text{Pd}_{41-m}$ . Os clusters bimetálicos em que todas as possíveis configurações foram geradas ou que foram geradas aleatoriamente são designados como aleatórios, enquanto configurações geradas via design principles são designadas por <i>design</i> . A linha dourada atravessa os pontos de pGMCs. Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV. . . . . | 72 |
| Figura 15 – Propriedades estruturais dos sistemas $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$ , $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$ e $\text{Ni}_m\text{Pd}_{41-m}$ . Os clusters bimetálicos em que todas as possíveis configurações foram geradas ou que foram geradas aleatoriamente são designados como aleatórios, enquanto configurações geradas via design principles são designadas por <i>design</i> . A linha dourada atravessa os pontos de pGMCs. Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV. . . . . | 74 |
| Figura 16 – Coeficientes de Spearman para as propriedades avaliadas dos sistemas $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}$ . Cores em vermelho escuro representam correlações fortemente positivas com a estabilidade (1), e a cor azul escuro representa correlações fortemente negativas com $E_{exc}$ (próximas de -1), enquanto cores claras indicam correlações fracas entre a propriedade avaliada e a energia de excesso. . . . .                                                                                                                                                 | 77 |
| Figura 17 – Configurações de adsorção de menor energia (acima de clusters e ligas de 13 átomos e abaixo os de 27 átomos). Da esquerda para a direita, da menor concentração de Ni para a maior Ni. É notável a adsorção do átomo de hidrogênio em sítios <i>bridge</i> e <i>hollow</i> nos clusters $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$ enquanto ocorre apenas adsorção em sítios <i>hollow</i> em clusters $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$ . . . . .                                                                                                                               | 79 |
| Figura 18 – Energias de adsorção para configurações finais. O painel (a) mostra as configurações de $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$ e o painel (b) mostra as de $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$ . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 81 |
| Figura 19 – Diagramas de energia livre de Gibbs para adsorção do átomo H em clusters: em sistemas $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$ no painel (a), e em sistemas $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$ no painel (b). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 82 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 20 – A figura mostra, de cima para baixo: uma representação dos clusters $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$ (onde as esferas verdes representam átomos de níquel e as esferas escuras representam átomos de paládio), seguidas pelas cargas parciais (em $e$ ) dos átomos dos clusters isolados e, por fim, pelas cargas parciais (em $e$ ) dos átomos dos clusters com o hidrogênio (configurações adsorvidas). Conforme indicado pela escala da barra de cores, os átomos com cargas líquidas mais negativas são representados em vermelho, e aqueles com cargas líquidas mais positivas são mostrados em azul. . . . .                                                                                                                                    | 83  |
| Figura 21 – A figura mostra, de cima para baixo: uma representação dos clusters $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$ (onde as esferas verdes representam átomos de níquel e as esferas escuras representam átomos de paládio), seguidas pelas cargas parciais (em $e$ ) dos átomos dos clusters isolados, por fim, pelas cargas parciais (em $e$ ) dos átomos dos clusters com o hidrogênio (configurações adsorvidas). Conforme indicado pela escala da barra de cores, os átomos com cargas líquidas mais negativas são representados em vermelho, e aqueles com cargas líquidas mais positivas são mostrados em azul. . . . .                                                                                                                                      | 84  |
| Figura 22 – $\Delta G$ em função das cargas parciais dos átomos de hidrogênio ( $Q$ ) em clusters $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$ no painel a) e em clusters $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$ no painel b). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 85  |
| Figura 23 – Geometrias dos clusters $\text{Ni}_{13}$ e suas respectivas energias relativas (em meV), calculado a nível DFT, com funcional PBE e energia de corte de 438,351 eV. Diferentes geometrias de $\text{Ni}_{13}$ avaliadas: (a) bipirâmide trigonal truncada, (b) geometria de simetria $C_2$ , (c) icosaedro, (d) romboedro encapuzado, (e) fragmento $fcc$ , (f) decaedro encapuzado, (g) trapezoide pentagonal encapuzado, (h) cuboctaedro distorcido, (i) romboedro distorcido encapuzado, (j) cuboctaedro. A estrutura (b) apresentou a mais baixa energia obtida por Chaves et al (2017) <sup>4</sup> , foram abordadas por Lu et al (2011) <sup>5</sup> . Reproduzido da Ref. 3 com a permissão da <i>Royal Society of Chemistry</i> . . . . . | 99  |
| Figura 24 – Resultados dos testes de convergência dos clusters $\text{Ni}_{13}$ , a nível DFT usando funcional PBE. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 100 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 25 – Geometrias dos clusters Pd <sub>13</sub> e suas respectivas energias relativas (em meV), calculado a nível DFT, com funcional PBE e energia de corte de 400.605 eV. Diferentes geometrias de Pd <sub>13</sub> avaliadas: (a) geometria de simetria C <sub>2</sub> , (b) fragmento fcc, (c) icosaedro, (d) icosaedro distorcido, (e) geometria de simetria C <sub>2v</sub> 3 <sub>1</sub> <sup>B</sup> , (f) decaedro truncado, (g) decaedro truncado distorcido, (h) cuboctaedro distorcido, (i) estrutura hcp e (j) cuboctaedro. A estrutura (a) foi a estrutura de mais baixa energia obtida por Chaves et al (2017), <sup>4</sup> a estrutura fcc (b) foi utilizada por Blanco-Rey et al (2016) ao trabalhar com a adsorção do hidrogênio na superfície de Pd <sub>13</sub> , <sup>6</sup> as demais foram abordadas por Nava et al (2003). <sup>7</sup> Reproduzido da Ref. 3 com a permissão da <i>Royal Society of Chemistry</i> . . . . . | 101 |
| Figura 26 – Resultados dos testes de convergência dos clusters Pd <sub>13</sub> , a nível DFT usando funcional PBE. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 102 |
| Figura 27 – Energia de ligação por átomo e momento magnético para clusters Ni <sub>27</sub> e Pd <sub>27</sub> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 103 |
| Figura 28 – Energia de ligação por átomo e momento magnético para clusters Ni <sub>41</sub> e Pd <sub>41</sub> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 104 |
| Figura 29 – Propriedades eletrônicas e estruturais do Ni <sub>27</sub> . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 105 |
| Figura 30 – Propriedades eletrônicas e estruturais do Pd <sub>27</sub> . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 400,605 eV. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 106 |
| Figura 31 – Propriedades eletrônicas e estruturais do Ni <sub>41</sub> . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 106 |
| Figura 32 – Propriedades eletrônicas e estruturais do Pd <sub>41</sub> . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 400,605 eV. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 107 |
| Figura 33 – Energias de ligação e excesso por átomo de ligas Ni <sub>m</sub> Pd <sub>n-m</sub> avaliadas. Os quadrados em laranja denotam as geometrias obtidas de maneira aleatória, enquanto os quadrados azuis representam as estruturas obtidas por <i>design principles</i> . Todas as composições em que foram geradas todas as possíveis permutações antes para seleção via <i>k-means</i> estão apenas em laranja. Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando o funcional PBE e funções de onda PAW com energia de corte de 340,939 eV. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 109 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 34 – Propriedades eletrônicas dos sistemas $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$ . Todas permutações possíveis foram geradas a partir das geometrias pais $\text{Ni}_{13}$ e $\text{Pd}_{13}$ . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV. . . . .                                                       | 110 |
| Figura 35 – Propriedades eletrônicas dos sistemas $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$ . Todas permutações possíveis foram geradas a partir das geometrias pais $\text{Ni}_{27}$ e $\text{Pd}_{27}$ . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV. . . . .                                                       | 111 |
| Figura 36 – Propriedades eletrônicas dos sistemas $\text{Ni}_m\text{Pd}_{41-m}$ . Todas permutações possíveis foram geradas a partir das geometrias pais $\text{Ni}_{41}$ e $\text{Pd}_{41}$ . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV. . . . .                                                       | 111 |
| Figura 37 – Propriedades estruturais dos sistemas $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$ . Todas permutações possíveis foram geradas a partir das geometrias pais $\text{Ni}_{13}$ e $\text{Pd}_{13}$ . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV. . . . .                                                       | 112 |
| Figura 38 – Propriedades estruturais dos sistemas $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$ . Todas permutações possíveis foram geradas a partir das geometrias pais $\text{Ni}_{27}$ e $\text{Pd}_{27}$ . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV. . . . .                                                       | 113 |
| Figura 39 – Propriedades estruturais dos sistemas $\text{Ni}_m\text{Pd}_{41-m}$ . Todas permutações possíveis foram geradas a partir das geometrias pais $\text{Ni}_{41}$ e $\text{Pd}_{41}$ . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV. . . . .                                                       | 114 |
| Figura 40 – Correlação de Spearman para propriedades eletrônicas e magnéticas abordadas neste trabalho. Pentágonos representam ligas de 41 átomos, quadrados são correlações de ligas 27 átomos e triângulos são as correlações das ligas de 13 átomos. O azul escuro tem correlações fortemente negativas, -1, e o vermelho escuro tem uma correlação fortemente positiva, 1. . . . . | 115 |
| Figura 41 – Correlação de Spearman para propriedades de ligação abordadas neste trabalho. Pentágonos representam as ligas de 41 átomos, quadrados são correlações de ligas de 27 átomos e triângulos são as correlações das ligas de 13 átomos. O azul escuro tem correlações fortemente negativas, -1, e o vermelho escuro tem uma correlação fortemente positiva, 1. . . . .         | 116 |

- Figura 42 – Correlação de Spearman para propriedades de ligação abordadas neste trabalho. Pentágonos representam as ligas de 41 átomos, quadrados são correlações de ligas de 27 átomos e triângulos são as correlações das ligas de 13 átomos. O azul escuro tem correlações fortemente negativas,  $-1$ , e o vermelho escuro tem uma correlação fortemente positiva,  $1$ . . . . . 117
- Figura 43 – Propriedades magnéticas e energéticas para sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-H}$ : momento magnético ( $m_{tot}$ ), energia de asorção ( $E_{ads}$ ) e energia relativa ( $\Delta E_{tot}$ ) representadas como funções do número de átomos de níquel Ni em (a), (b) e (c). A linha cinza em (a) indica o  $m_{tot}$  dos clusters puros. O gráfico (d) representa as configurações com  $\Delta E_{tot}$  menores que 5 meV por átomo, que serão avaliadas nos cálculos finais. . . . . 121
- Figura 44 – Propriedades magnéticas e energéticas para sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-H}$ : momento magnético ( $m_{tot}$ ), energia de asorção ( $E_{ads}$ ) e energia relativa ( $\Delta E_{tot}$ ) representadas como funções do número de átomos de níquel Ni em (a), (b) e (c). A linha cinza em (a) indica o  $m_{tot}$  dos clusters puros. O gráfico (d) representa as configurações com  $\Delta E_{tot}$  menores que 5 meV por átomo, que serão avaliadas nos cálculos finais. . . . . 122
- Figura 45 – Momentos magnéticos totais,  $m_{tot}$ , e energias relativas dos sistemas adsorvidos ( $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}\text{H}$ ),  $\Delta E_{tot}$ . (a) e (b) correspondem, respectivamente, aos gráficos de  $\Delta E_{tot}$  e  $m_{tot}$  para as configurações  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}\text{H}$ ; enquanto (c) e (d) são  $E_{tot}$  e  $m_{tot}$  dos sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}\text{H}$ . A linha cinza em (a) indica o  $m_{tot}$  dos clusters puros. . . . . 125

# Lista de tabelas

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1 – Detalhes técnicos dos projetores PAW-PBE selecionados para este estudo (ano de criação do arquivo POTCAR usado no pacote VASP 5.4.4). Energia de corte recomendada para o conjunto de base de onda plana, ENMAX (eV), número de elétrons de valência, ZVAL e configuração eletrônica de valência. . . . .                                                                                                                                                                           | 49  |
| Tabela 2 – Parâmetros do potencial Gupta empírico para interações Ni–Ni <sup>8</sup> e Pd–Pd. <sup>9</sup> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 54  |
| Tabela 3 – Simetria (grupo espacial) e número de átomos no “core” para cada cluster unário de menor energia. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 66  |
| Tabela 4 – Propriedades de adsorção de H em clusters e ligas Ni <sub>m</sub> Pd <sub>n-m</sub> (m=13 ou 27). Inclui os átomos do aglomerado onde o hidrogênio se ligou, o tipo de sítio de adsorção, a distância entre o hidrogênio e o átomo de metal ( $d_{H-atom}$ ) em Å, e a média dos números de coordenação efetivos (ECN <sub>med</sub> ) dos átomos que formaram o sítio de adsorção em Número de vizinhos mais próximos (NNN do inglês <i>Nearest Neighborhood Number</i> ). . . . . | 80  |
| Tabela 5 – Carga do parcial hidrogênio atômico adsorvido à cada um dos clusters avaliados Q em e obtida pela análise cargas DDEC6. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 86  |
| Tabela 6 – Número de coordenação efetivo (ECN) e número de coordenação local (LCN) para cada átomo rotulado para o cluster Ni <sub>13</sub> . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 118 |
| Tabela 7 – Clusters, sítios contados (CS) e números ajustados pelo fator de correção (Aj). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 118 |
| Tabela 8 – Número de configurações iniciais no <i>input</i> do programa <i>cluster-adsorption</i> para cada tamanho. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 119 |
| Tabela 9 – Distância fornecida no <i>input</i> do <i>cluster-adsorption</i> (Å) para cada cluster de 27 átomos . . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 119 |
| Tabela 10 – Número de configurações de adsorção geradas pelo <i>cluster-adsorption</i> para posterior clusterização com o programa <i>k-means</i> (NC). . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 119 |
| Tabela 11 – Número total de configurações com $\Delta E_{tot}$ menores que 70 meV e configurações não equivalentes ( $\Delta E_{tot} < 70$ meV) para sistemas Ni <sub>m</sub> Pd <sub>13-m</sub> H.121                                                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
| Tabela 12 – Número total de configurações com $\Delta E_{tot}$ menores que 140 meV e configurações não equivalentes ( $\Delta E_{tot} < 140$ meV) para sistemas Ni <sub>m</sub> Pd <sub>27-m</sub> H. . . . .                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 123 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 13 – Parâmetros estruturais das configurações adsorvidas para clusters $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$ . Distância até o átomo H ( $d_{\text{H-atom}}$ em Å), distância média ( $d_{\text{med}}$ em Å), <i>ECN</i> antes da adsorção (em número de vizinhos mais próximos, <i>NNN</i> ) e <i>ECN</i> médio, $ECN_{\text{med}}$ (em <i>NNN</i> ). . . . . | 127 |
| Tabela 14 – Parâmetros estruturais das configurações adsorvidas para clusters $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$ . Distância até o átomo H ( $d_{\text{H-atom}}$ em Å), distância média ( $d_{\text{med}}$ em Å), <i>ECN</i> antes da adsorção (em número de vizinhos mais próximos, <i>NNN</i> ) e <i>ECN</i> médio, $ECN_{\text{med}}$ (em <i>NNN</i> ). . . . . | 128 |

# Lista de abreviaturas e siglas

|             |                                                                                                                                                                                                                                            |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AIM         | do inglês <i>Atoms In Material</i> , classe dos chamados métodos Átomos em Materiais                                                                                                                                                       |
| $A_j$       | número de configurações adsorvidas corrigido pelo fator de correção.                                                                                                                                                                       |
| CAL         | Cargas Atômicas Líquidas                                                                                                                                                                                                                   |
| CM          | Matriz de Coulomb.                                                                                                                                                                                                                         |
| CS          | número de configurações adsorvidas contadas.                                                                                                                                                                                               |
| $d_{av}$    | distância média ponderada                                                                                                                                                                                                                  |
| $D_{av}$    | distância radial média                                                                                                                                                                                                                     |
| DDEC        | do inglês <i>Density Derived Electrostatic and Chemical</i>                                                                                                                                                                                |
| DFT         | do inglês <i>Density Functional Theory</i> , Teoria do Funcional de Densidade                                                                                                                                                              |
| $E_{ads}$   | energia de adsorção                                                                                                                                                                                                                        |
| $E_b$       | energia de ligação                                                                                                                                                                                                                         |
| ECN         | do inglês <i>Effective Coordination Number</i> , número de coordenação efetivo.                                                                                                                                                            |
| $E_{exc}$   | energia de excesso                                                                                                                                                                                                                         |
| $E_{gap}^i$ | gap HOMO-LUMO, $i$ designa <i>menor</i> , <i>maior</i> ou <i>global</i> . O gap <i>menor</i> corresponde ao menor gap calculado, <i>maior</i> é o gap mais elevado e <i>global</i> leva em conta o valor global do gap para cada estrutura |
| G           | energia livre de Gibbs                                                                                                                                                                                                                     |
| GA          | do inglês <i>Genetic Algorithm</i> , Algoritmo Genético                                                                                                                                                                                    |
| HER         | do inglês <i>Hydrogen Evolution Reaction</i> , reação de evolução de hidrogênio.                                                                                                                                                           |
| HOMO        | do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ; corresponde ao orbital ocupado de energia mais elevada (o mais externo).                                                                                                             |
| NC          | número de configurações.                                                                                                                                                                                                                   |

|            |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| LCAO       | do inglês <i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i> ; combinação linear de orbitais atômicos.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| LCN        | do inglês <i>Local Coordination Number</i> , número de coordenação local                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| LUMO       | do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> ; corresponde ao orbital não ocupado de mais baixa energia (mais interno).                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| $m_{tot}$  | momento magnético                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| OER        | do inglês <i>Oxygen Evolution Reaction</i> , reação de evolução de oxigênio.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| PAW        | <i>Projector augmented wave</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| PBE        | Funcional de <i>Perdew-Burke-Ernzerhof</i> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| pGMC       | do inglês <i>putative global minimum configurations</i> ; configurações putativas mínimas globais, compreende à configuração correspondente à região de mais baixa energia dentre todos os mínimos locais representativos da superfície de energia potencial. Como não é possível varrer toda essa superfície, o pGMC não é necessariamente à menor energia possível, mas é a menor dentre as geometrias selecionadas. |
| Q          | carga parcial do átomo de hidrogênio após a adsorção na superfície do cluster                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| $R_{av}$   | raio médio do cluster                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| RMSD       | do inglês <i>Root Mean Square Deviation</i> , desvio médio quadrático.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| t-SNE      | de <i>t-distributed Stochastic Neighbor Embedding</i> .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| UC         | do inglês <i>under coordination number</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| ZPE        | do inglês <i>Zero Point Energy</i> , Energia de Ponto Zero                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| $\Delta G$ | variação da energia de Gibbs                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| $\rho_s$   | coeficiente de correlação de Spearman                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| $\sigma$   | Parâmetro de ordem química                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |

# Sumário

|            |                                                              |           |
|------------|--------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>   | <b>INTRODUÇÃO</b>                                            | <b>25</b> |
| <b>2</b>   | <b>OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS</b>                        | <b>28</b> |
| <b>3</b>   | <b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>                                 | <b>29</b> |
| <b>3.1</b> | <b>O que são clusters?</b>                                   | <b>29</b> |
| 3.1.1      | Classificação dos clusters.                                  | 29        |
| 3.1.2      | Relação entre tamanho e propriedades em clusters             | 30        |
| <b>3.2</b> | <b>Nanoligas</b>                                             | <b>31</b> |
| 3.2.1      | Tipos de nanoligas e fatores que influenciam em sua formação | 32        |
| <b>3.3</b> | <b>Conceitos de redes direta e recíproca</b>                 | <b>33</b> |
| 3.3.1      | Rede de Bravais                                              | 33        |
| 3.3.2      | Rede recíproca                                               | 35        |
| <b>3.4</b> | <b>Fundamentos de Mecânica Quântica</b>                      | <b>35</b> |
| 3.4.1      | Equação de Schrödinger                                       | 36        |
| 3.4.2      | A aproximação de Born-Oppenheimer                            | 37        |
| 3.4.3      | Princípio da antissimetria                                   | 38        |
| 3.4.4      | Determinantes de Slater                                      | 39        |
| 3.4.5      | Método Hartree-Fock                                          | 40        |
| 3.4.6      | Teoria do Funcional de Densidade (DFT)                       | 41        |
| 3.4.7      | Funcionais de troca e correlação                             | 42        |
| 3.4.8      | Funções de onda de sistemas periódicos                       | 43        |
| 3.4.9      | Correção de van der Waals                                    | 43        |
| 3.4.10     | Energia de Ponto Zero                                        | 45        |
| <b>3.5</b> | <b>Teoria dos Átomos em Materiais</b>                        | <b>46</b> |
| 3.5.1      | Operadores de Partição de Carga                              | 46        |
| 3.5.2      | Fundamentos da Partição de Cargas Vetorizadas                | 47        |
| 3.5.3      | Método Density Derived Electrostatic and Chemical (DDEC)     | 48        |
| <b>4</b>   | <b>METODOLOGIA</b>                                           | <b>49</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Detalhes dos cálculos DFT</b>                             | <b>49</b> |
| <b>4.2</b> | <b>Métodos utilizados na seleção dos dados</b>               | <b>50</b> |
| 4.2.1      | Matriz de Coulomb                                            | 51        |
| 4.2.2      | Método <i>k-means</i>                                        | 51        |
| 4.2.3      | t-distributed Stochastic Neighbor Embedding                  | 52        |
| <b>4.3</b> | <b>Geração das estruturas dos clusters isolados</b>          | <b>53</b> |

|            |                                                                                                                   |           |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4.3.1      | Clusters unários . . . . .                                                                                        | 53        |
| 4.3.2      | Nanoligas . . . . .                                                                                               | 54        |
| <b>4.4</b> | <b>Protocolo de seleção e geração das configurações dos clusters adsorvidos . . . . .</b>                         | <b>56</b> |
| 4.4.1      | Contagem do número de sítios de cada cluster . . . . .                                                            | 57        |
| 4.4.2      | Algoritmo utilizado na geração e seleção inicial das configurações $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}\text{H}$ . . . . . | 59        |
| 4.4.3      | Seleção das configurações para os cálculos finais e para o cálculo de frequência . . . . .                        | 59        |
| <b>4.5</b> | <b>Propriedades Físico-Químicas . . . . .</b>                                                                     | <b>60</b> |
| 4.5.1      | Energias de Ligação e Excesso . . . . .                                                                           | 60        |
| 4.5.2      | Momento Magnético e gap HOMO-LUMO . . . . .                                                                       | 60        |
| 4.5.3      | Energia de adsorção . . . . .                                                                                     | 61        |
| 4.5.4      | Propriedades Estruturais . . . . .                                                                                | 61        |
| 4.5.4.1    | Número de coordenação efetivo e comprimento de ligação médio ponderado . . . . .                                  | 61        |
| 4.5.4.2    | Parâmetro de ordem química . . . . .                                                                              | 62        |
| 4.5.4.3    | Volume, densidade e distância radial média . . . . .                                                              | 62        |
| 4.5.4.4    | <i>Under coordination number</i> (UC) e raiz quadrada do desvio médio (RMSD) . . . . .                            | 63        |
| 4.5.5      | Correlação de Spearman . . . . .                                                                                  | 63        |
| <b>4.6</b> | <b>Energia de Gibbs . . . . .</b>                                                                                 | <b>64</b> |
| <b>4.7</b> | <b>Distribuição de cargas . . . . .</b>                                                                           | <b>65</b> |
| <b>5</b>   | <b>AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS NANOCUSTERS E NANOLIGAS . . . . .</b>                           | <b>66</b> |
| <b>5.1</b> | <b>Resultados dos Clusters Unários . . . . .</b>                                                                  | <b>66</b> |
| 5.1.1      | Resultados dos clusters de 27 e 41 átomos . . . . .                                                               | 66        |
| <b>5.2</b> | <b>Resultados para ligas . . . . .</b>                                                                            | <b>69</b> |
| 5.2.1      | Avaliação das Características Geométricas dos pGMCs . . . . .                                                     | 69        |
| 5.2.2      | Propriedades eletrônicas das nanoligas . . . . .                                                                  | 71        |
| 5.2.3      | Propriedades estruturais das nanoligas . . . . .                                                                  | 73        |
| 5.2.4      | Correlação de Spearman para os sistemas avaliados . . . . .                                                       | 75        |
| <b>6</b>   | <b>AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA EM CLUSTERS E LIGAS NIPD DE 13 E 27 ÁTOMOS . . . . .</b>                     | <b>78</b> |
| <b>6.1</b> | <b>Caracterização de sítios de adsorção em superfícies <math>\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}</math> . . . . .</b>      | <b>78</b> |
| 6.1.1      | Sítios preferenciais . . . . .                                                                                    | 78        |
| 6.1.2      | Avaliação dos parâmetros geométricos . . . . .                                                                    | 79        |
| <b>6.2</b> | <b>Energias de Adsorção . . . . .</b>                                                                             | <b>80</b> |
| <b>6.3</b> | <b>Energias Livres de Gibbs . . . . .</b>                                                                         | <b>82</b> |
| <b>6.4</b> | <b>Análise da distribuição de cargas nos clusters puros e a relação com a adsorção do átomo H . . . . .</b>       | <b>83</b> |

|     |                                                                                                                                                    |           |
|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 6.5 | Observações gerais . . . . .                                                                                                                       | 85        |
| 7   | CONCLUSÕES . . . . .                                                                                                                               | 87        |
|     | REFERÊNCIAS . . . . .                                                                                                                              | 89        |
|     | <b>APÊNDICES</b>                                                                                                                                   | <b>97</b> |
|     | APÊNDICE A – TESTE DE CONVERGÊNCIA . . . . .                                                                                                       | 98        |
| A.1 | Ni <sub>13</sub> . . . . .                                                                                                                         | 98        |
| A.2 | Pd <sub>13</sub> . . . . .                                                                                                                         | 100       |
|     | APÊNDICE B – RESULTADO DOS CÁLCULOS DE TRIAGEM<br>DOS CLUSTERS UNÁRIOS DE 27 E 41 ÁTOMOS                                                           | 103       |
| B.1 | Cálculos de triagem dos clusters de 27 átomos . . . . .                                                                                            | 103       |
| B.2 | Cálculos de triagem dos clusters de 41 átomos . . . . .                                                                                            | 104       |
|     | APÊNDICE C – GRÁFICOS COM TODAS AS PROPRIEDADES<br>AVALIADAS NOS CÁLCULOS FINAIS DOS CLUS-<br>TERS UNÁRIOS DE 27 E 41 ÁTOMOS . . . . .             | 105       |
|     | APÊNDICE D – RESULTADOS DOS CÁLCULOS DE TRIAGEM<br>DAS NANOLIGAS . . . . .                                                                         | 108       |
|     | APÊNDICE E – GRÁFICOS COM OS RESULTADOS DE TODAS<br>PROPRIEDADES AVALIADAS NAS NANOLIGAS                                                           | 110       |
|     | APÊNDICE F – GRÁFICOS DA CORRELAÇÃO DE SPEARMAN                                                                                                    | 115       |
|     | APÊNDICE G – TABELAS UTILIZADAS NO PROTOCOLO DAS<br>CONFIGURAÇÕES Ni <sub>m</sub> Pd <sub>n-m</sub> H . . . . .                                    | 118       |
| G.1 | Tabelas Utilizadas Para Estimar o Número de Sítios de Cada Cluster<br>e o Número de Estruturas Final a Serem Seleccionadas Via <i>K-means</i>      | 118       |
| G.2 | Tabela Com as Distâncias Utilizadas no <i>Input</i> e o Número Final de<br>Estruturas Obtidas por Meio do Programa <i>cluster-adsorption</i> . . . | 119       |
|     | APÊNDICE H – RESULTADOS DOS CÁLCULOS DE TRIAGEM<br>DOS SISTEMAS H/Ni <sub>m</sub> Pd <sub>N-m</sub> . . . . .                                      | 120       |
| H.1 | Sistemas H/Ni <sub>m</sub> Pd <sub>13-m</sub> . . . . .                                                                                            | 120       |
| H.2 | Sistemas H/Ni <sub>m</sub> Pd <sub>27-m</sub> . . . . .                                                                                            | 122       |

|                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| APÊNDICE I – RESULTADO DO MOMENTO MAGNÉTICO E<br>DA ENERGIA RELATIVA OBTIDOS APÓS OS<br>CÁLCULOS FINAIS DOS SISTEMAS $H/Ni_MPD_{N-M}$ | 124 |
| APÊNDICE J – GRÁFICOS COM PARÂMETROS ESTRUTURAIS<br>DOS SISTEMAS $H/Ni_MPD_{N-M}$ . . . . .                                           | 126 |

# 1 Introdução

A preocupação com a poluição ambiental oriunda da queima de combustíveis fósseis e a segurança energética têm despertado o crescente interesse por novas fontes de energia, como o hidrogênio molecular proveniente da quebra da molécula de água. Contudo, atualmente a obtenção de  $H_2$  ainda é um processo muito caro, empregando metais nobres, como Pt e óxidos de Ru e Ir, o que restringe a sua produção em larga escala a partir da água.<sup>10, 11</sup> Desse modo, o uso de nanoligas pode constituir uma possível solução, uma vez que a utilização de metais abundantes poderia ajudar a diminuir os custos dos catalisadores e melhorar o processo catalítico.<sup>10, 11</sup> Nanoligas são constituídas por mistura de átomos a nível nanométrico que possuem características distintas dos clusters puros (ou unários).<sup>12</sup> A mistura de átomos distintos permite controlar as propriedades do sistema, apresentando algumas características interessantes do ponto de vista eletrônico e estrutural. Essas características singulares podem melhorar a atividade catalítica.<sup>13</sup>

Materiais em escala finita (nanomateriais) tendem a apresentar uma atividade catalítica muito superior aos materiais em escala *bulk* (com um número incontável de átomos), por exemplo, a velocidade de propagação de chamas em nanopartículas metálicas em meios oxidantes é cerca de  $1 \times 10^5$  vezes superior à das micropartículas em ambiente similar.<sup>14</sup> Ademais, em uma dinâmica molecular, nanoclusters  $Al_n$  ( $n = 12$  e  $17$ ) apresentaram uma alta taxa de produção de  $H_2$  a partir da água em uma temperatura de 300 K.<sup>14</sup> Além disso, diversos compostos à base de Ni e nanoclusters Pd apresentaram considerável atividade catalítica para reação de evolução de oxigênio (OER do inglês *oxygen evolution reaction*).<sup>15</sup> Foi verificada alta atividade das reações HER (do inglês *hydrogen evolution reaction*) e OER em superfícies de nanopartículas FeNi dopadas com N encapsuladas em nanotubos de carbono dopados com N e  $NiCo_2Te_2$ .<sup>16, 17</sup> Desse modo, a mistura de diferentes metais pode ajudar a superar os obstáculos à eletrólise da água, permitindo, por exemplo, que esse processo seja realizado tanto em meios ácidos como em meios básicos sem eventuais danos aos catalisadores utilizados.<sup>15, 17</sup>

A atividade catalítica de materiais à base de níquel em reações HER já é bastante conhecida. Por exemplo,  $NiN_x$  sob uma matriz de carbono poroso (Ni-NC) com nanopartículas de Ni incorporadas exibe alta atividade em HER. Esse catalisador apresenta área superficial de cerca de  $140 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , um sobrepotencial ( $\eta$ ) de 147 mV e uma densidade de corrente ( $J$ ) de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . Além disso, apresenta um baixo *Tafel slope* ( $b$ ) de  $114 \text{ mV dec}^{-1}$ .<sup>18</sup> O valor de  $b$  é obtido pela equação de Tafel em  $\eta = a + b \log J$ , sendo  $a$  uma constante empírica. Quanto menores forem os módulos desses parâmetros, menor será a energia necessária para a reação acontecer, dado que quanto mais próximo o

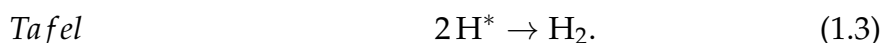
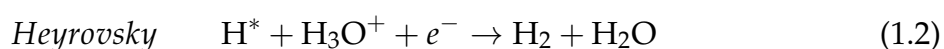
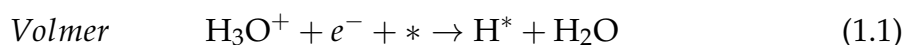
sobrepotencial estiver de 0 eV, menor será a energia extra a ser fornecida ao sistema para que a reação ocorra.<sup>19, 20</sup>

Nanopartículas de Pd suportadas em camadas de VS<sub>2</sub> também mostraram grande potencial na catálise em reações HER em ambientes ácidos. Por meio de Voltametria de Varredura Linear, LSV (do inglês *Linear-Sweep Voltammetry*), foi medido um sobrepotencial de 157 mV em uma densidade de corrente de 20 mAcm<sup>-2</sup> para que a reação do H<sub>2</sub> ocorresse, ademais, cálculos DFT demonstraram que a adsorção do átomo de hidrogênio na superfície de clusters unários Pd<sub>4</sub> é energeticamente favorável com uma energia livre de adsorção do átomo H de -0,48 eV.<sup>21</sup>

É notado que ligas metálicas podem ter tolerância ao envenenamento e a ambientes altamente ácidos, o que permite uma melhora do processo eletrolítico, uma vez que se pode trabalhar com faixas de pH mais amplas.<sup>22</sup> Há nos nanomateriais uma grande variedade de propriedades que os materiais *bulk* não possuem, como características ópticas e magnéticas singulares, além disso, em ligas é possível modificar essas propriedades com alteração de seu tamanho, estrutura e composições.<sup>15, 12, 23, 24</sup> Por exemplo, foi observado que há um aumento expressivo da energia de ligação ao aumentar o número de átomos até determinado ponto, depois do qual essa energia eleva-se lentamente até atingir o seu valor na fase *bulk*.<sup>25, 26, 27</sup>

Tendo em vista que a água pode apresentar relevante dissociação em superfícies de níquel,<sup>28</sup> nanoligas (clusters binários) deste metal abundante na crosta terrestre com o Pd, um metal de transição nobre que é utilizado em catalisadores automotivos,<sup>15</sup> poderiam ser aplicáveis na produção de hidrogênio gasoso em larga escala. Além disso, na fase *bulk* o Ni e o Pd são miscíveis para grandes faixas de concentração,<sup>29, 30</sup> apesar de que, em nanopartículas, a solubilidade pode variar muito com o tamanho das ligas.<sup>30</sup>

A HER na superfície do cátodo pode proceder em três etapas, primeiramente há adsorção de protons ao sítio ativo do catalisador, esta etapa é designada por Volmer (1.1), depois dessa etapa inicial, a reação pode proceder em duas etapas diferentes: Heyrovsky (1.2), onde o átomo de H adsorvido reage com um próton livre (com a transferência de elétrons diretamente do hidrogênio para o H<sup>+</sup>), ou pela etapa de Tafel (1.3), onde há a reação química entre dois átomos de hidrogênio adsorvidos formando o gás hidrogênio.<sup>31, 32</sup> Como apresentado a seguir:



em que \* é um sítio ativo e  $e^-$  corresponde ao elétron. Uma das etapas acima limita a velocidade de reação, impondo limites cinéticos e é chamada de etapa determinante da taxa (*rds* do inglês *rate determining step*).<sup>31</sup> Além disso, a cinética da HER está fortemente

relacionada com o material usado como eletrodo,<sup>31</sup> dessa forma, grandes esforços são dispensados para melhorar os eletrodos básicos para HER.<sup>18</sup>

Com a energia livre de adsorção de hidrogênio ( $\Delta G$ ) pode-se construir um gráfico denominado *Volcano Plot*, como o da Figura 1, em que o eixo ordenadas representa a atividade (que pode ser medida em densidade de corrente ou sobrepotencial como na figura) e o eixo das abcissas corresponde à variação da energia de Gibbs. Nesse gráfico os melhores materiais para a realização da reação de evolução do hidrogênio estão situados próximos ao “topo” da curva, em que o  $\Delta G$  é próximo à 0 eV.<sup>33,32</sup> Esse ponto máximo divide a curva em duas: à direita a adsorção é não espontânea, enquanto à esquerda a adsorção do H é muito forte, dificultando a dessorção na forma de H<sub>2</sub>.<sup>34</sup> Portanto, em regiões próximas a esse ponto o sobrepotencial (e a densidade de corrente) aplicado para adsorver próton ou dessorver o H<sub>2</sub> é menor possível.<sup>32,34</sup>

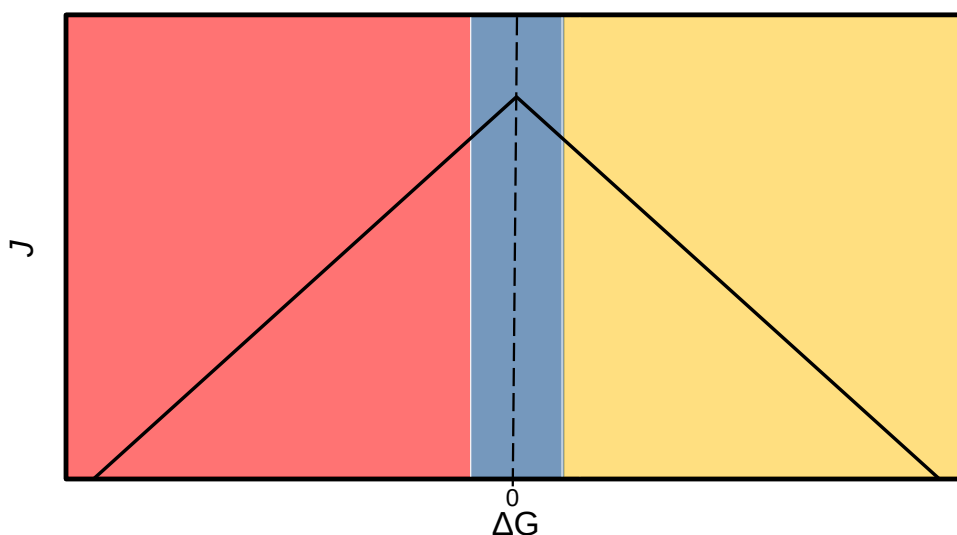


Figura 1 – Gráfico *Volcano Plot*: Densidade de corrente ( $J$ ) em função da energia de livre de Gibbs. A faixa vermelha clara indica a região em que a adsorção é forte, a faixa amarela corresponde à faixa em que a adsorção do hidrogênio não ocorre espontaneamente, e a faixa azul é a região do gráfico onde podem ser encontrados bons catalisadores. A linha tracejada corresponde ao ponto em que  $\Delta G = 0$ .

O estudo computacional das propriedades físico-químicas de ligas e clusters de níquel-paládio (NiPd), seguido da aplicação do método CHE para avaliar a atividade catalítica desses materiais, permite identificar as composições e tamanhos ideais. Essas descobertas podem servir de base para futuras investigações experimentais. Em outras palavras, a pesquisa computacional permite apontar tendências específicas, o que reduz os custos associados às investigações experimentais.

## 2 Objetivos Gerais e específicos

Este trabalho tem como objetivos gerais avaliar a estabilidade de clusters e nanoligas e os efeitos relativos à mudança da composição nas propriedades físico-químicas do cluster, além de avaliar o potencial de uso desses materiais como eletrodos na reação de evolução de hidrogênio, e fornecer uma compreensão acerca do mecanismo pelo qual a reação de divisão da molécula de água poderia ocorrer sobre a superfície desses materiais.

### Objetivos específicos

1. Avaliar as características eletrônicas e estruturais com a mudança no tamanho em sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}$ , com  $m + n = 13, 27, 41$ .
2. Avaliar as características eletrônicas e estruturais com a alteração da composição em sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}$ . Foram escolhidos nove sistemas de tal modo que a quantidade de níquel em cada se aproximasse das concentrações: 0,0%, 12,5%, 25,0%, 37,5%, 50,0%, 62,5%, 75,0%, 87,5% e 100,0%.
3. Avaliar a adsorção de espécies químicas decorrentes da reação da eletrólise da água em superfície das ligas de  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}$ .
4. Avaliar os efeitos da alteração da composição e do tamanho da partícula na adsorção.
5. Prever as melhores composições e tamanhos de partículas capazes de promover a HER.
6. Elucidar os mecanismos pelos quais diferentes nanoclusters catalisam a HER de diferentes maneiras.

## 3 Revisão Bibliográfica

### 3.1 O que são clusters?

Clusters são agregados de átomos ou moléculas que podem variar de poucas unidades a até vários milhares de partículas. Esses materiais possuem propriedades distintas das observadas na fase *bulk* (materiais constituídos por um número praticamente “infinito” de partículas), apresentando variação na geometria e estabilidade com o seu tamanho.<sup>12</sup> Devido às suas propriedades, como alguns efeitos de superfície e propriedades eletrônicas interessantes, nanoclusters vêm sendo estudados em larga escala, com vista em aplicação em campos como eletrônica e catálise por exemplo.<sup>35, 12, 23</sup> Desse modo, essa seção será dedicada a esses materiais, assim, serão apresentadas algumas formas como esses materiais são classificados e a relação de suas propriedades com o seu tamanho.

#### 3.1.1 Classificação dos clusters.

Segundo Johnston (2002),<sup>23</sup> clusters podem ser classificados (Figura 2):

1. Clusters metálicos: formados por metais, possuem ligações metálicas, podendo apresentar algum caráter covalente (o que ocorre nos metais como o alumínio) e serem ou não direcionais (ou seja, o compartilhamento de elétrons entre dois átomos se dá em apenas uma direção).
2. Clusters semicondutores: formados por elementos que em fase *bulk* são semicondutores como o  $\text{Ga}_x\text{As}_y$ , apresentam fortes ligações covalentes. Os fulerenos, representados na Figura 2, que apresentam ligações covalentes entre carbonos, podem ser considerados de semicondutores.
3. Clusters iônicos: são formados por ânions e cátions (como os clusters de NaCl).
4. Clusters de gases nobres: são clusters que apresentam interações muito fracas entre os átomos que os constituem, se mantendo unidos apenas por fracas forças de dispersão, como os clusters de hélio.
5. Clusters moleculares: as suas ligações dependem da natureza das moléculas que os constituem: podem ser ligações fortes e altamente direcionais como as de hidrogênio até fracas interações de dispersão de van der Waals.<sup>35</sup>

6. Moléculas-clusters: Ao longo do século XX uma rica química de clusters inorgânicos e organometálicos foi desenvolvida, obtendo espécies que apresentam certa estabilidade cinética e termodinâmica tais como  $P_4$ , o  $[B_{12}H_{12}]^{-2}$  e o  $Os_{18}CO_{18}$ .<sup>23</sup>

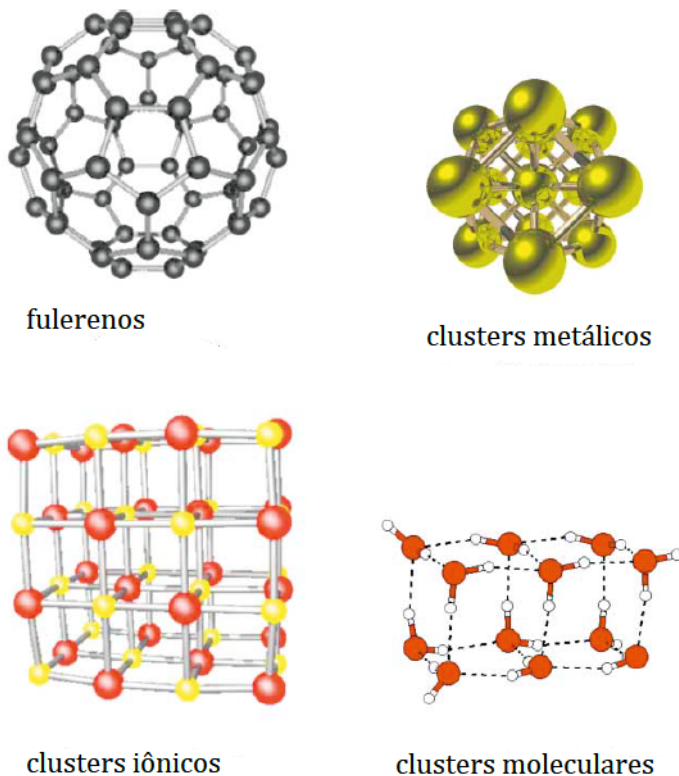


Figura 2 – Alguns tipos de clusters: no canto esquerdo direito, clusters de fulerenos, no canto superior dioreito, clusters metálicos, no canto inferior esquerdo, clusters iônicos e clusters moleculares (conto inferior esquerdo). Figura retirada e traduzida da Dalton Trans. 2003, 22, 4193-4207. Copyright 2022, Royal Society of Chemistry.

### 3.1.2 Relação entre tamanho e propriedades em clusters

Em diversos trabalhos é possível notar a tendência das propriedades eletrônicas e estruturais dos clusters em atingirem as da fase *bulk* com o aumento do número de átomos que constituem o sistema.<sup>7, 25, 26, 36, 37, 38</sup> De fato, é comum a variação das propriedades de clusters com seu tamanho; como pode ser visto na variação da energia de ligação (Figura 3 (a)), e nas distâncias médias de ligação e nos números de coordenação médios com o número de átomos de níquel, como pode ser visto em Figura 3 (b).<sup>23</sup>

É possível notar que, para clusters suficientemente grandes as suas propriedades podem ser estimadas por meio de equação de interpolação (leis de escala), enquanto não é possível estimar com exatidão as propriedades de clusters pequenos, uma vez que não há um padrão de comportamento bem definido para essas estruturas.<sup>23</sup>

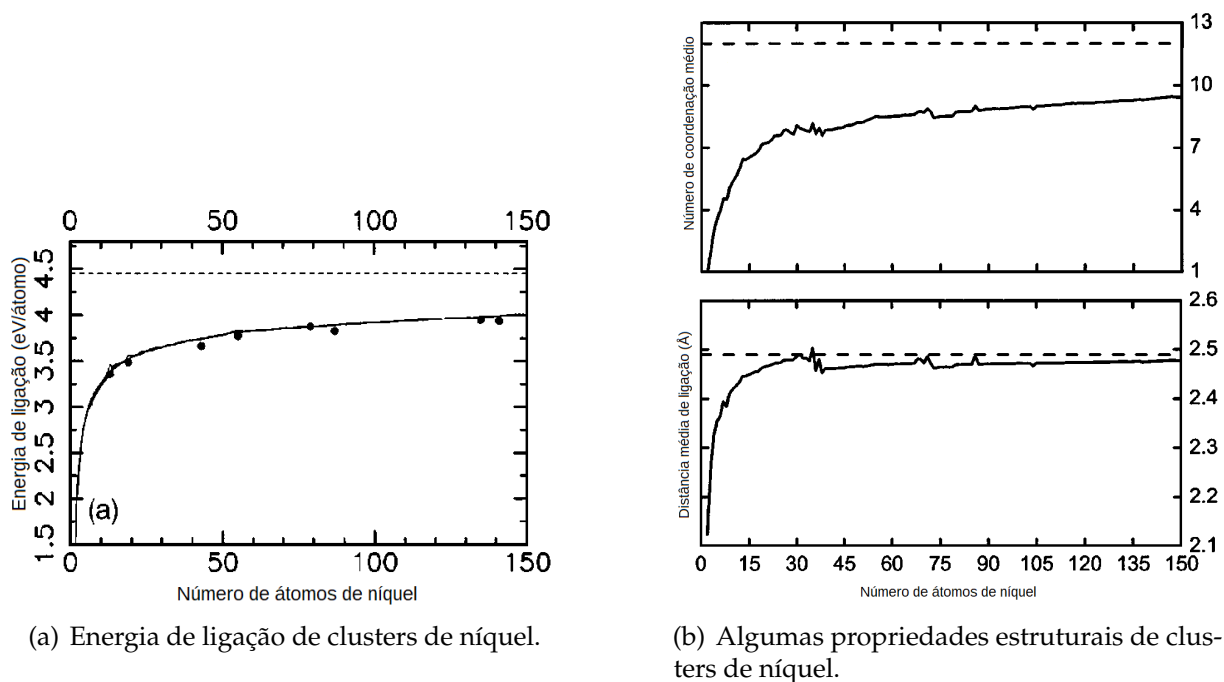


Figura 3 – Variação das propriedades de clusters de níquel com o tamanho. As linhas tracejadas são referentes aos valores da fase *bulk* do níquel. Figuras retiradas e traduzidas de Grigoryan, V. G.; Springborg, M., Phys. Rev. B, 70, 205415, 2004. Copyright 2025 (<<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.205415>>).

Além disso, certos tamanhos de clusters possuem uma estabilidade adicional, uma vez que apresentam uma distribuição eletrônica semelhante à apresentada em gases nobres. Tais clusters, segundo o modelo *Jellium*, possuem “números mágicos”, que são dados números de elétrons que podem conferir estabilidade aos clusters, devido à sua estrutura eletrônica de camada fechada. De fato essas estruturas podem se comportar como um super-átomo, com características singulares comparadas aos demais tamanhos. Contudo, se determinado cluster for constituído por mais que um elemento, ele poderá apresentar, também, uma “composição mágica”, que confere essa estabilidade “extra” às estruturas, como é o caso das chamadas ligas metálicas.<sup>12, 39</sup>

## 3.2 Nanoligas

Ligas são conhecidas desde muito tempo. De fato, a mistura de diferentes elementos metálicos podem fornecer propriedades interessantes. Assim, nanomateriais também podem apresentar uma significativa melhora em algumas de suas propriedades devido a efeitos sinérgicos causados pela inserção de outro elemento.<sup>12</sup> Desse modo, as propriedades de nanoligas podem ser modificadas e ajustadas não apenas variando o seu tamanho e estrutura, como também alterando a sua composição atômica.<sup>24</sup>

Por exemplo, a inserção de átomos metálicos no centro do cluster no Ge<sub>12</sub> pro-

move a deslocalização das cargas e as ligações  $\pi$  e  $\sigma$  podem contribuir para a estabilização do  $MGe_{12}$  (em que  $M = Co, Pd, Tc, e Zr$ ).<sup>40</sup> De fato, foi observado um aumento na estabilidade de clusters com mais de 8 átomos de germânio quando houve a inserção de átomos de Pt ou Pd.<sup>41</sup> Além disso, ligas de metais de transição como o estanho e o níquel vêm sendo estudadas como possíveis catalisadores devido à sua resistência à corrosão, além de suas propriedades magnéticas e catalíticas.<sup>42</sup>

Ademais, a utilização de ligas pode diminuir o custo de catalisadores. Assim, a mistura de metais como o Ni com metais nobres como paládio, pode fornecer alguns materiais com propriedades interessantes para a catálise. Em análise experimental de nanomateriais  $Ni_{1-x}Pd_x$  (onde  $x = 0,2$  à  $0,9$ ), foi verificado que a composição  $Ni_{0,6}Pd_{0,4}$  exibiu alto desempenho catalítico para decomposição de hidrazina hidratada em hidrogênio.<sup>24</sup>

### 3.2.1 Tipos de nanoligas e fatores que influenciam em sua formação

Nanoligas são classificadas quanto a sua estrutura e ordenamento químico em: *Core-shell* (Figura 4 (a)), em que um elemento que forma o núcleo é revestido por uma camada de um segundo elemento; Nanoligas formadas por *subclusters segregados* (Figura 4 (b)), em que há a segregação dos diferentes átomos que compõem o sistema em subclusters ligados por uma interface; *Misturas* (Figura 4 (c)), que são agregados em que as espécies constituintes estão distribuídos de forma ordenada ou aleatória por toda a extensão da estrutura; e *multishell*, em que há uma organização em múltiplas camadas dos elementos que constituem a liga, como pode ser visto na Figura 4 (d).<sup>12</sup>

Dentre os fatores que influenciam na segregação, mistura e ordenamento de uma liga AB, podem ser citados: a força relativa das ligações, caso as ligações A–B sejam mais fortes a mistura é favorecida; a energia de superfície dos elementos, sendo que o elemento de menor energia de superfície tende a ir para a camada mais superficial; o elemento de menor raio atômico tende a ir para posições endoédricas (posições mais próximas ou no core da liga); a transferência de carga entre elementos favorece a mistura; a força de ligação dos elementos com as substâncias em contato com a superfície do cluster, os elementos que interagem mais fortemente com esses compostos tendem a assumir uma posição mais superficial; e fatores eletrônicos e magnéticos, uma vez que determinados arranjos estruturais ou eletrônicos (ou ambos) podem favorecer ou não a segregação e a mistura em nanoligas.<sup>12</sup> Esses fatores não ocorrem isoladamente, assim, a segregação ou mistura depende do equilíbrio de mais de um deles.<sup>12</sup>

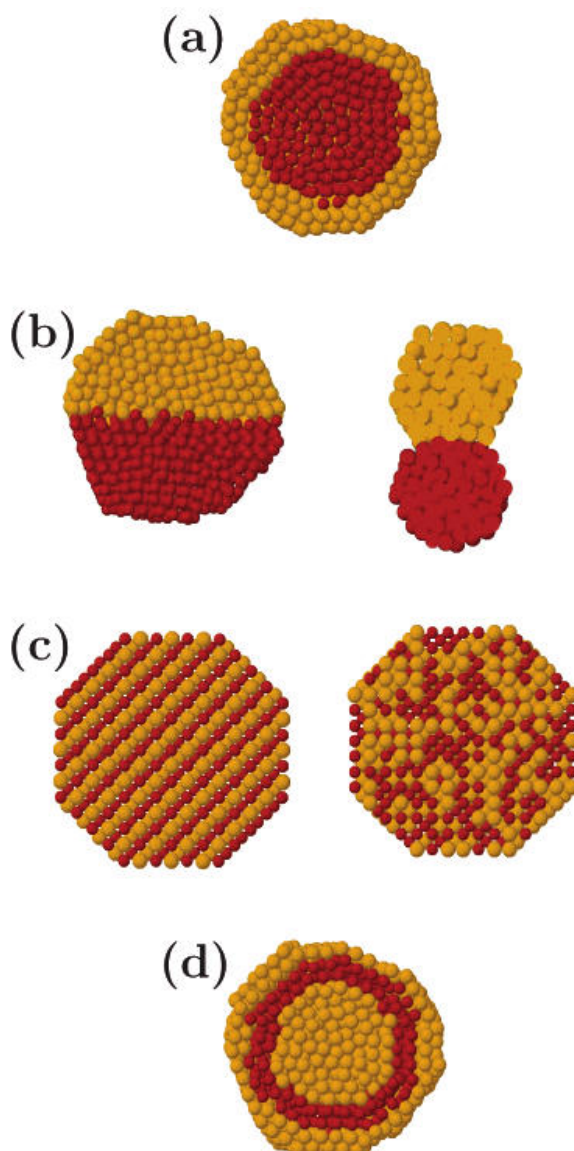


Figura 4 – Padrões de mistura: Core-shell (a), subclusters segregados (b), mistura (c) e multishell (três camadas) (d). Figuras retirada de Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L. Chem. Rev., 108, 1520-6890, 2008. Copyright 2025 (<<https://doi.org/10.1021/cr040090g>>).

### 3.3 Conceitos de redes direta e recíproca

Esta seção é dedicada a alguns conceitos importantes de física do estado sólido que são implementados no pacote computacional *Vienna ab initio package* (VASP), e por essa razão são apresentados aqui.

#### 3.3.1 Rede de Bravais

Para compreender alguns dos termos empregados em cálculos que utilizam condições periódicas, é necessário entender um pouco sobre os cristais. Um cristal é um

arranjo periódico de unidades de repetição que são denominadas base, que podem ser constituídas por um ou mais átomos.<sup>1</sup> Para o estudo das propriedades desses materiais aplica-se a hipótese de que a estrutura periódica se estende ao infinito em todas as direções, para, posteriormente descrever um cristal finito. As propriedades de um cristal são convenientemente descritas associando-se sua unidade de repetição a uma rede de Bravais apropriada. Essa rede é formada por um arranjo infinito de pontos discretos gerados por meio de operações de translação do seguinte modo:<sup>1</sup>

$$\vec{I} = m_1\vec{a} + m_2\vec{b} + m_3\vec{c}, \quad (3.1)$$

em que os valores  $m_1, m_2, m_3$ , são números inteiros quaisquer,  $I$  é o vetor de translação, os vetores  $\vec{a}, \vec{b}$  e  $\vec{c}$  são denominados característicos e os pontos discretos gerados pela equação 3.1 são chamados de nós. Mesmo que os vetores característicos não tenham norma de igual valor ou sejam ortogonais entre si, formam um conjunto completo, assim, temos um vetor  $\vec{R}$  qualquer no espaço tridimensional:<sup>1</sup>

$$\vec{R} = \mu_1\vec{a} + \mu_2\vec{b} + \mu_3\vec{c}, \quad (3.2)$$

onde  $\mu_1, \mu_2$  e  $\mu_3$  são números reais.

Além disso, considerando uma rede bidimensional, pode-se definir uma célula unitária associada a cada nó da rede como uma superfície bidimensional, que, no seu conjunto, cobrem toda a rede, como pode ser visto na Figura 5 (a).<sup>1</sup> A representação da célula de Wigner-Seitz, que corresponde a um tipo especial de célula unitária primitiva (que apresenta apenas um ponto da rede), é mostrada na Figura 5 (b). Elas são formadas a partir da divisão das linhas de Bravais entre os pontos mais próximos por planos ortogonais construindo, desse modo, o menor poliedro possível.<sup>2</sup>

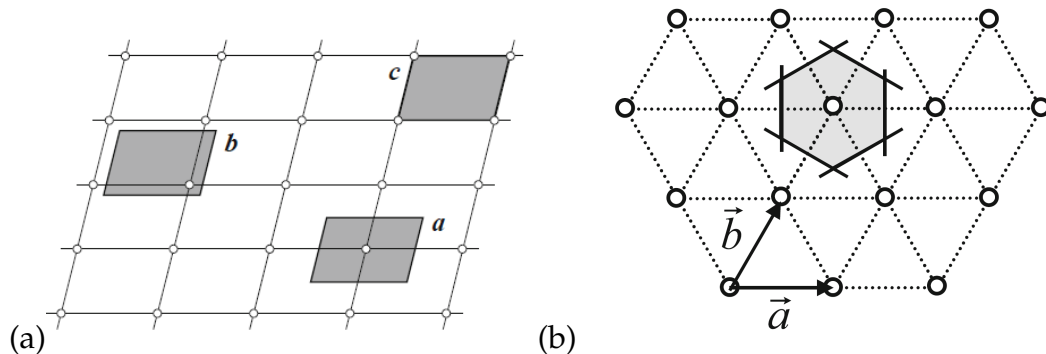


Figura 5 – Exemplos de células unitárias bidimensionais. Em (a) células unitárias para uma rede oblíqua, imagem retirada de [Rudan et al.<sup>1</sup>, 2015](#). Em (b) células de Wigner-Seitz, imagem retirada e adaptada de [Razeghi<sup>2</sup>, 2019](#).

### 3.3.2 Rede recíproca

Outro importante conceito que auxilia na compreensão de estruturas cristalinas é o de redes recíprocas.<sup>1,2</sup> Uma rede direta é formada por um conjunto completo de vetores  $\vec{R}$ , com vetores característicos  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  e  $\vec{c}$ ; possui rede recíproca de  $\vec{K}$  vetores, com  $\vec{A}$ ,  $\vec{B}$  e  $\vec{C}$ , que satisfazem a expressão:<sup>2</sup>

$$\vec{K} \cdot \vec{R} = 2\pi m \quad (3.3)$$

em que  $m = 0, \pm 1, \dots$  é um número inteiro. Então, como:

$$\vec{K} \cdot \mu_1 \vec{a} + \vec{K} \cdot \mu_2 \vec{b} + \vec{K} \cdot \mu_3 \vec{c} = 2\pi m. \quad (3.4)$$

E  $\vec{K} = h_1 \vec{A} + h_2 \vec{B} + h_3 \vec{C}$ , podemos obter as dimensões dos vetores característicos da rede recíproca:

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (3.5)$$

$$\vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (3.6)$$

$$\vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}. \quad (3.7)$$

O volume de rede recíproca é dado por:<sup>2</sup>

$$\vec{A} \cdot (\vec{B} \times \vec{C}) = \frac{8\pi^3}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})}. \quad (3.8)$$

Notamos que o recíproco da rede recíproca corresponde à rede direta e, além disso, os vetores do espaço recíproco têm as mesmas dimensões que os números de onda e os momentos das ondas eletromagnéticas.<sup>2</sup> Ademais, em redes recíprocas, a primeira Zona de Brillouin é o equivalente à célula de Wigner-Seitz construída na rede recíproca, a segunda Zona de Brillouin está relacionada à uma célula vizinha à célula Wigner-Seitz e assim por diante.<sup>2,1</sup>

## 3.4 Fundamentos de Mecânica Quântica

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) surgiu como resultado do desenvolvimento da Mecânica Quântica no início do século XX, e como o próprio nome diz, ela utiliza um “funcional” para descrever uma “densidade eletrônica” e, com isso, obter as propriedades de uma molécula ou mesmo de um sólido. Assim, essa seção é dedicada aos fundamentos necessários para a compreensão da metodologia abordada neste trabalho.

### 3.4.1 Equação de Schrödinger

No início do século XX, foi descoberto que a nível submicroscópico a matéria apresentava comportamento tanto de onda como de partícula e que quanto menor for a massa da partícula mais relevante será seu comportamento ondulatório.<sup>43, 44</sup> Desse modo, o físico austríaco Erwin Schrödinger descreveu a variação de sistemas quânticos com a posição e o tempo por meio de funções de onda,  $\Psi(x, t)$ , cuja equação, no caso de uma única partícula confinada em um espaço unidimensional, apresenta a forma:<sup>44, 45</sup>

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x, t) \Psi(x, t) \quad (3.9)$$

$$\hbar \simeq 1,055 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$$

Assim, a partir de uma função de onda  $\Psi(x, t)$  conhecida para um dado tempo inicial,  $t_0$ , seria possível descrever o comportamento dessa função em qualquer período de tempo. Conhecendo  $\Psi(x, t)$  em um tempo  $t_0$ , pode-se encontrar a densidade de probabilidade,  $|\Psi(x, t)|^2$ , que pode ser usada para calcular a probabilidade de encontrar essa partícula em um determinado intervalo de espaço, considerando-se o problema de natureza estritamente eletrônica.

Em sistemas em que a energia potencial,  $V$ , é mantida constante no tempo, a equação fica<sup>44</sup>:

$$-\frac{\hbar}{i} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V(x) \Psi, \quad (3.10)$$

portanto,  $\Psi$  é separável<sup>45</sup>:

$$\Psi(x, t) = \psi(x) f(t), \quad (3.11)$$

onde  $f(t)$  corresponde ao fator de fase dinâmica ( $f(t) = e^{-iE(t-t_0)}$ ). Ao considerar  $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = f(t) \frac{d^2 \psi}{dx^2}$  e  $\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \psi(x) \frac{df(t)}{dt}$ , substituir em (3.10) e dividir por  $f\psi(x) = \Psi$ , a equação fica:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\psi(x)} \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + V(x) = -\frac{\hbar}{i} \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} = E. \quad (3.12)$$

Dessa maneira, é possível rearranjar a equação acima para obter:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x) \right) \psi(x) = E \psi(x). \quad (3.13)$$

O primeiro termo à esquerda é o Hamiltoniano  $\hat{H}$ , o que fornece a equação de Schrödinger independente do tempo:<sup>45</sup>

$$\hat{H} \psi = E \psi. \quad (3.14)$$

### 3.4.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

Se as interações magnéticas e os efeitos relativísticos forem inicialmente desconsiderados, ao se considerar as cargas nucleares e eletrônicas como cargas pontuais, o Hamiltoniano toma a forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{1}{m_A} (\nabla_A)^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i (\nabla_i)^2 + \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B (e')^2}{r_{AB}} - \sum_A \sum_i \frac{Z_A (e')^2}{r_{iA}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{(e')^2}{r_{ij}}, \quad (3.15)$$

em que  $e' = \frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}}$ ;  $m_A$  corresponde à massa do núcleo  $A$ ,  $m_e$  e  $e$  são respectivamente a massa e a carga do elétron, e  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo. Enquanto  $i$  e  $j$  indicam os elétrons,  $A$  e  $B$  os núcleos; o primeiro termo é o operador da energia cinética dos núcleos (com os números atômicos  $Z_A$  e  $Z_B$ ), o segundo é o operador da energia cinética dos elétrons, o terceiro é a energia potencial de repulsão entre núcleos,  $r_{AB}$  corresponde à distancia entre os núcleos; o quarto é a energia potencial de atração entre os elétrons e os núcleos,  $r_{iA}$  é a distancia entre o elétron  $i$  e o núcleo  $A$ ; o último representa a energia potencial de repulsão entre os elétrons,  $r_{ij}$  é a distância entre os dois elétrons. <sup>44</sup>

Se considerarmos que a massa dos elétrons é muito inferior à dos núcleos, a energia cinética nuclear é desprezível quando comparada à eletrônica, dado que a velocidade dos elétrons é muito superior, e que qualquer mudança, mesmo que mínima, na posição dos núcleos promove uma alteração significativa na energia dos elétrons. A equação de Schrödinger de um sistema com  $A$  núcleos e  $i$  elétrons, com respectivas coordenadas  $q_A$  e  $q_i$ ,  $\hat{H}\psi(q_A, q_i) = E\psi(q_A, q_i)$ , pode ser aproximada considerando a componente eletrônica e nuclear de formas separadas. <sup>43, 44, 46</sup> É possível então separar o Hamiltoniano total em um Hamiltoniano eletrônico ( $\hat{H}_{el}$ ), e um Hamiltoniano nuclear ( $\hat{H}_N$ ), onde o potencial  $V_{NN}$  representa a repulsão nuclear constante (já que a contribuição cinética para os núcleos é desprezível). Então:

$$(\hat{H}_{el} + V_{NN}) \psi_{el} = U \psi_{el}, \quad (3.16)$$

em que  $U$  é a energia eletrônica incluindo a repulsão nuclear, e  $\hat{H}_{el}$  e  $V_{NN}$  são dados por:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A e'^2}{r_{iA}} - \sum_B \sum_i \frac{Z_B e'^2}{r_{iB}} + \sum_i \sum_{i>j} \frac{(e')^2}{r_{ij}} \quad (3.17)$$

$$V_{NN} = \sum_A \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B e'^2}{r_{AB}}. \quad (3.18)$$

Como a contribuição cinética dos núcleos é muito baixa, o problema pode ser aproximado como se os mesmos não se movessem, ou seja, mantendo-os estáticos, o que facilita na resolução da equação 3.20.

Os autovalores  $U$  dependem apenas das coordenadas nucleares, assim a equação fica:<sup>44</sup>

$$\hat{H}_{el}\psi_{el} = E_{el}\psi_{el} , \quad (3.19)$$

$U$  e  $E_{el}$  estão relacionados por:

$$U = E_{el} + V_{NN} . \quad (3.20)$$

Como os elétrons se ajustam rapidamente a cada mudança mínima da posição do núcleo, e há uma variação relativamente grande de energia eletrônica com esse deslocamento, tem-se que  $U$  é uma função do movimento nuclear ( $U(q_A)$ ), então a equação de Schrödinger para o movimento nuclear e o hamiltoniano nuclear são dados por:<sup>44, 46</sup>

$$\hat{H}_N\psi_N = E_N\psi_N \quad (3.21)$$

$$\hat{H}_N = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_A \frac{1}{m_A} \nabla_{A^2} + U(q_A) , \quad (3.22)$$

essa equação descreve a dinâmica dos núcleos por meio dos autofunções (função de onda nuclear) e seus níveis energéticos (autovalores) em que  $H_N$  e  $\psi_N$  são, respectivamente o hamiltoniano e a função de onda nuclear,  $m_A$  a massa do núcleo.<sup>46, 43</sup>

Considerando apenas moléculas diatômicas, se as distâncias internucleares,  $R$ , tendem a zero,  $U$  tende ao infinito. A distância internuclear na qual  $U$  apresenta um mínimo é denominada distância de equilíbrio,  $R_e$ , e a energia de dissociação,  $D_e$ , é dado por:<sup>44</sup>

$$D_e = U(\infty) - U(R_e) . \quad (3.23)$$

$D_e$  não leva em conta a energia vibracional que, diferentemente da rotacional, não é nula, mesmo à 0 K os átomos possuem uma frequência  $\nu$  associada à vibração. Desse modo, ao considerar aproximação do oscilador harmônico, temos que a energia de dissociação do estado fundamental de uma molécula diatômica,  $D_0$ , é dada por:<sup>46</sup>

$$D_0 = D_e - \frac{h\nu}{2} . \quad (3.24)$$

A separação dos movimentos eletrônico e nuclear introduz baixo erro no cálculo das energias em sistemas em que  $\left(\frac{m_e}{m_\alpha}\right)^{\frac{1}{4}} \ll 1$ . Esse tratamento é chamado de aproximação de Born-Oppenheimer.<sup>44</sup>

### 3.4.3 Princípio da antissimetria

Elétrons são férmions, e possuem apenas um spin de valor 1/2, que possui componente do momento angular, representada pelo número quântico magnético de

spin ( $m_s$ ) com dois possíveis valores:  $+1/2$ , também denominado spin  $\alpha$  (*spin up*), e  $-1/2$ , designado por  $\beta$  (*spin down*). Pelo princípio da antissimetria, a função de onda de um sistema multieletrônico deve ser antissimétrica quanto à permutação de elétrons. Em consequência da aproximação orbital, que aproxima a função de onda total como produtos de orbitais (um orbital corresponde à função de onda espacial de um elétron), o princípio da antissimetria seria satisfeito somente se dois férmions de mesmo componente de spin não ocuparem um mesmo orbital, o que garante a antissimetria da função com a permutação dessas partículas. Assim, em um mesmo nível de energia (orbital), podem haver apenas dois elétrons com  $m_s$  de sinais opostos, caso contrário o princípio de exclusão de Pauli seria violado, dado que, por este princípio, dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico. Ou seja, a função de onda total pode até ser espacialmente simétrica, no entanto, deve ser antissimétrica com relação ao spin. Portanto, cada orbital é capaz de suportar apenas dois elétrons, um com spin  $\alpha$  e outro de spin  $\beta$ , de tal modo a não violar o princípio da exclusão de Pauli.<sup>43, 44, 46</sup>

### 3.4.4 Determinantes de Slater

A representação da antissimetria de uma função de onda  $\psi$  pode ser realizada de forma mais conveniente na forma matricial, que é o produto de uma função orbital espacial para um elétron por uma função de spin, na qual a mudança da posição das linhas ou colunas faz com que a função mude de sinal. A seguir está uma matriz para a função de onda do lítio dentro da aproximação orbital, como pode ser visto na equação 3.25:<sup>45</sup>

$$\psi_{Li} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1)\alpha(1) & 1s(1)\beta(1) & 2s(1)\alpha(1) \\ 1s(2)\alpha(2) & 1s(2)\beta(2) & 2s(2)\alpha(2) \\ 1s(3)\alpha(3) & 1s(3)\beta(3) & 2s(3)\alpha(3) \end{vmatrix}, \quad (3.25)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  correspondem aos spins dos elétrons. Se tivermos duas colunas iguais, o determinante seria igual a zero, assim, não é possível encontrar três elétrons em um mesmo orbital.  $\frac{1}{\sqrt{6}}$  corresponde à constante de normalização para determinante de Slater de terceira ordem. Em determinantes de ordem  $n$ , essa constante é  $\frac{1}{\sqrt{n!}}$ .<sup>44</sup>

Os determinantes de tais matrizes são chamados de determinantes de Slater. O spin  $\beta$  também pode ser representado por uma barra acima do símbolo do orbital:

$$\psi_{Li} = \frac{1}{\sqrt{6}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 1\bar{s}(1) & 2s(1) \\ 1s(2) & 1\bar{s}(2) & 2s(2) \\ 1s(3) & 1\bar{s}(3) & 2s(3) \end{vmatrix}. \quad (3.26)$$

Ou para moléculas diatômicas homonucleares, como o  $H_2$ .<sup>45</sup>

$$\psi_{H_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \sigma 1s(1)\alpha(1) & \sigma 1s(1)\alpha(1) \\ \sigma 1s(2)\alpha(2) & \sigma 1s(2)\alpha(2) \end{vmatrix}, \quad (3.27)$$

onde  $\sigma$  corresponde ao orbital molecular.

### 3.4.5 Método Hartree-Fock

O método Hartree-Fock foi um dos primeiros métodos numéricos para a determinação de propriedades mecânico-quânticas. Ele é um aperfeiçoamento do método de Hartree. Em cálculos Hartree-Fock, a repulsão eletrônica, que seria desprezada na “aproximação orbital”, é aproximada por meio de um campo gerado por uma distribuição contínua da carga. Os autovalores dessa função são encontrados por meio da convergência de um processo iterativo denominado campo autoconsistente de Hartree-Fock (HF-SCF, de Hartree-Fock *Self-Consistent Field*). Nesse modelo não só é possível estimar o potencial de repulsão eletrônica como também os efeitos de blindagem, sendo que os elétrons mais internos sofrem mais atração nuclear que os externos que estão “blindados” pelos elétrons interiores.<sup>45</sup> Por esse método, a função de onda foi tratada como um determinante de Slater, e é possível calcular a energia de cada orbital de forma separada. Assim, a forma da equação de Hartree-Fock(HF) é:

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i, \quad (3.28)$$

em que os orbitais  $\phi_i$  não possuem a mesma forma que os orbitais do hidrogênio atômico. Uma vez que apenas as formas dos orbitais de átomos hidrogenóides são conhecidos, as funções de onda  $\phi_i$  moleculares correspondem à aproximações, obtidas pela combinação linear de um conjunto de orbitais atômicos (funções de base). Quanto maior for esse conjunto, melhor será o resultado obtido quando comparado ao experimental.<sup>45, 43</sup> O autovalor  $\varepsilon_i$  é a energia total de cada orbital  $i$ .<sup>45</sup>

Já o termo  $\hat{F}$  é o operador de Fock e leva em conta o potencial de repulsão de um elétron qualquer em um dado ponto do espaço, assim como os termos referentes à energia cinética do elétron, de energia potencial de atração entre o elétron e o núcleo e um termo denominado operador de troca.<sup>44</sup>

O método HF ainda apresenta limitações quanto à correlação eletrônica, pois considera um potencial médio ao longo do espaço. Esse método descreve bem a repulsão média; contudo, não contempla a repulsão instantânea entre pares de elétrons. Esse fato impõe certos limites ao cálculo HF e, com o tempo, foram desenvolvidos outros métodos, tais como a teoria do funcional da densidade (*density functional theory*,<sup>44</sup>) que será abordada a seguir.

### 3.4.6 Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A densidade eletrônica  $\rho$  pode ser obtida teoricamente a partir da função de onda  $\psi_{el}$ , por meio da integração de  $|\psi_{el}|^2$ , como foi dito quando tratamos da equação de Schrödinger. O termo  $\rho(x, y, z)dxdydz$  corresponde à probabilidade de encontrar um elétron na região compreendida entre as distâncias  $dx$ ,  $dy$  e  $dz$  de um espaço tridimensional de coordenadas  $x, y, z$ . Além disso,  $\rho$  é uma variável observável e poder ser obtida experimentalmente a partir da difração de raios X.<sup>45</sup> Pela Teoria do Funcional de Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) a energia  $E_0$  é expressa como funcional da densidade  $\rho_0$ , ou  $E_0 = E_0[\rho_0]$ . Isso tornaria o método DFT mais intuitivo, dado se correlacionar diretamente à variáveis observáveis, além de reduzir significativamente o número de integrais, uma vez que trataria diretamente da densidade de probabilidade eletrônica em um espaço tridimensional, sem a necessidade do uso de funções de onda para obter a energia.<sup>44, 45</sup>

Contudo, como o funcional  $E_0[\rho_0]$  é desconhecido, pelo teorema de Hohenberg–Kohn não é possível aproximar  $E_0$  ou  $\rho_0$  sem conhecer as funções de onda eletrônica do estado fundamental. Em 1965, Kohn e Sham desenvolveram um método prático para encontrar  $\rho_0$  e calcular  $E_0$ . Foram desenvolvidas aproximações para o funcional desconhecido nas equações de Kohn–Sham, que permitiram a realização de cálculos das propriedades moleculares utilizando DFT.<sup>45</sup>

O método Kohn-Sham utiliza um sistema de referência fictício (denotado pelo subscrito s) que possui o mesmo número de elétrons,  $n$ , do sistema real, mas em que não há interações entre os elétrons e há um mesmo potencial  $v_s$  atuando sobre cada elétron desse sistema de tal forma que a densidade de probabilidade desse sistema  $\rho_{s0}$  seja igual a  $\rho_0$ . Entretanto, a forma de  $v_s$  é desconhecida, dado que esse sistema de referência ainda não considera os potenciais de atração entre núcleos e elétrons, que existem em moléculas reais.<sup>45</sup>

Como os elétrons do sistema fictício não interagem entre si, o Hamiltoniano do sistema de referência  $\hat{H}_s$  é o somatório da contribuição do Hamiltoniano de cada elétron  $i$  é:<sup>45</sup>

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v_s(x_i, y_i, z_i) = \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{KS}, \\ \hat{h}_i^{KS} &= -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + v_s(x_i, y_i, z_i).\end{aligned}\quad (3.29)$$

$\hat{h}_i^{KS}$  é o hamiltoniano Kohn-Sham de um elétron. Como o sistema de referência considera elétrons individuais que não interagem, caso forem desconsiderados o spin dos elétrons e o requisito de antissimetria, sua função de onda seria o produto das funções de onda individuais de cada elétron. Desse modo, para que o spin e a exigência de antissimetria sejam considerados, a função de onda do sistema de referência é um determinante de

Slater de spin-orbitais. Cada spin-orbital é um produto de um orbital espacial  $\theta_i^{KS}$  e de uma função de spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ),  $\theta_i^{KS}$  é uma autofunção de  $\hat{h}_i^{KS}$ :<sup>45</sup>

$$\hat{h}_i^{KS} \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}, \quad (3.30)$$

onde  $\varepsilon_i^{KS}$  corresponde à energia de um orbital  $\theta_i^{KS}$  (cada orbital pode conter até dois elétrons de spins com sinais opostos).<sup>45</sup>

Como a densidade de probabilidade de uma função de onda que é um determinante de Slater é o soma das densidades de probabilidades dos orbitais individuais, temos:<sup>45</sup>

$$\rho_0 = \rho_s = \sum_{i=1}^n |\theta_i^{KS}|^2. \quad (3.31)$$

### 3.4.7 Funcionais de troca e correlação

O sistema de referência e a molécula possuem a mesma densidade de probabilidade, mas não possuem as mesmas energias no estado fundamental. A equação do estado fundamental molecular,  $E_{el}$ , pode ser dado por:<sup>45</sup>

$$E_{el} = \langle K_{e,s} \rangle + \langle V_{Ne} \rangle + J + V_{NN} + E_{xc} [\rho]. \quad (3.32)$$

Nesta equação  $\langle K_{e,s} \rangle$  corresponde à energia cinética média do sistema de referência. Esse valor pode ser obtido dos orbitais de Kohn–Sham  $\theta_i^{KS}$  do sistema de referência.  $\langle V_{Ne} \rangle$  é a energia de atração entre elétrons e núcleos na molécula (que é calculado da densidade de probabilidade  $\rho(x, y, z)$ ).  $J$  corresponde à energia de repulsão clássica, também derivada da densidade de probabilidade  $\rho(x, y, z)$ . Por fim,  $V_{NN}$  é o potencial de repulsão entre os diferentes núcleos da molécula.<sup>45</sup>

O termo  $E_{xc} [\rho]$ , é denominado funcional de troca e correlação, e é um funcional de  $\rho$  dado por:

$$E_{xc} [\rho] = \langle K_e \rangle - \langle K_{e,s} \rangle + \langle V_{ee} \rangle - J; \quad (3.33)$$

em que  $\langle K_e \rangle - \langle K_{e,s} \rangle$  corresponde à diferença entre a energia cinética eletrônica média da molécula e do sistema de referência, e  $\langle V_{ee} \rangle - J$  é a diferença entre os potenciais de repulsão intereletrônica média e a repulsão clássica. Como os valores dessas propriedades são próximos, a soma dessas duas diferenças é pequena, contudo, esse valor nunca é zero, dado que a função de onda antissimétrica com relação ao spin eletrônico provoca um termo de troca, e devido aos movimentos dos elétrons estarem correlacionados no sistema real. Daí vem o nome de troca e correlação ( $E_{xc}$ ).<sup>45</sup>

A equação 3.33 é uma equação exata para a energia eletrônica molecular. Contudo, a expressão matemática exata de  $E_{xc}$  não é conhecida, desse modo emprega-se aproximações. Portanto, aqui será assumido que uma boa aproximação para  $E_{xc}$  é conhecida.<sup>45</sup>

### 3.4.8 Funções de onda de sistemas periódicos

O método *projector augmented wave*, (PAW), consiste em uma abordagem geral para a solução do problema da estrutura eletrônica adaptado às técnicas modernas de cálculo de energia total, forças e tensões. É útil para aproximar a região do núcleo e elétrons do core como um íon através de um pseudopotencial. Nesse método, tal como o APW *augmented plane wave*, utiliza funções de base planas que interdependem da posição dos átomos e das espécies químicas e a possibilidade de utilização de algoritmos eficientes tais como o FFT *fast Fourier transformation*. Em métodos como o APW, é considerado um potencial efetivo ( $V_{ef}$ ) constante na região internuclear,  $V_{ef} \rightarrow V_0$ , enquanto  $V_{ef}$  é aproximado como  $V_{ef} \rightarrow V_{ef}(r)$  numa região esférica ao redor do núcleo, tais potenciais são denominados de potencial “*muffin-tin*” devido à sua forma semelhante à “bolinhos”. Esses potenciais são bons na descrição do “core”, mas não descrevem bem a região intersticial como pode ser visto na Figura 6.<sup>47</sup>

No método PAW há o emprego de funções de onda auxiliares localizadas e projeções na descrição de um sistema. Esse método mantém uma função de onda completa para descrever os elétrons, dado que essas funções variam rapidamente em regiões próximas ao “core” (de modo similar ao APW)<sup>47</sup> enquanto funções de onda plana são utilizadas para descrever os elétrons de valência ao invés de apenas considerar um potencial médio. Essa metodologia é capaz de fornecer uma boa descrição tanto para os elétrons mais centrais como para os elétrons de valência e, por isso, ela é atualmente amplamente empregada na investigação computacional de sistemas periódicos, vindo implementada em diversos pacotes computacionais como o VASP e o Quantum ESPRESSO.

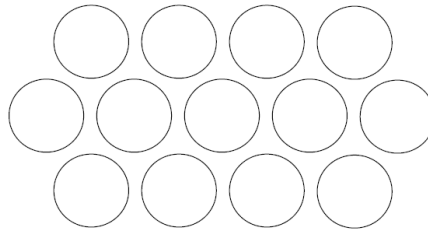
### 3.4.9 Correção de van der Waals

As interações intermoleculares como as forças de dispersão de London são fundamentais para a estabilidade das moléculas.<sup>48,49</sup> Contudo, é muito difícil obter as contribuições de “van der Waals” (vdW) próximas às observadas em sistemas reais em cálculos DFT, dado que mesmo funcionais semilocalizados falham na descrição de interações de longa distância como as de vdW.<sup>50,48</sup> Portanto, é necessário o emprego de um método para a descrição das energias de dispersão.<sup>50,49</sup>

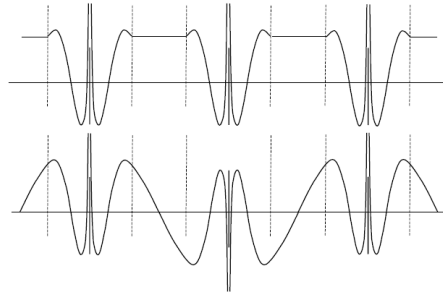
Neste trabalho a contribuição energética das forças de dispersão foram obtidas pelo método descrito por Grimme et al.<sup>49</sup> (2010), a energia DFT corrigida,  $E_{DFT-cor}$  é então:

$$E_{DFT-cor} = E_{KS-DFT} - E_{disp}, \quad (3.34)$$

onde  $E_{KS-DFT}$  é a energia DFT de Kohn-Sham e  $E_{disp}$  à contribuição correspondente à



(a) Divisão do espaço em esferas “muffin-tin” de raio  $S$  e o espaço intersticial. O potencial “muffin tin” se aproxima do potencial nas duas regiões.



(b) Representação das funções de base APW e, abaixo o potencial real da reação de fronteira. As linhas Tracejadas representam os limites das esferas. Observe que método APW aproxima o potencial da região intersticial como potencial constante, contudo, esse potencial varia com a distância.

Figura 6 – Potenciais “muffin-tin” e funções de base APW. Figura extraída de *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*, Cambridge University Press, 2008.

dispersão, e é dada pela soma das energias relativas a dois ( $E^{(2)}$ ) e três ( $E^{(3)}$ ) corpos:<sup>49</sup>

$$E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)}. \quad (3.35)$$

Na equação anterior, o termo de dois corpos é o mais relevante, para um dado par de átomos  $A$  e  $B$ , este termo é obtido pela seguinte equação:

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{y=6,8,\dots} s_y \frac{C_y^{AB}}{r_{AB}^y} f_{d,y}(r_{AB}). \quad (3.36)$$

Em que o termo  $C_y^{\alpha\beta}$  corresponde ao coeficiente de dispersão isotrópica média de ordem  $y$  para o par atômico  $A$  e  $B$ ,  $r_{AB}$  é a distância entre os átomos. Enquanto,  $s_y$  denota fatores de escala globais que, com o intuito de garantir a exatidão assintótica, são ajustados para  $y > 6$ . O termo  $f_{d,y}$  corresponde às funções de “amortecimento” (“damping”), que

são utilizadas para determinar o intervalo da correção de dispersão. As funções  $f_{d,y}$  evitam o surgimento de baixos valores de  $r_{AB}$  e a dupla contagem de correlação em médias distâncias.<sup>49</sup>

No presente trabalho, esse método foi utilizado para avaliar as energias da adsorção do hidrogênio, onde a desconsideração dos efeitos das interações intermoleculares poderiam acarretar em erros significativos.

### 3.4.10 Energia de Ponto Zero

A otimização não leva em conta a contribuição vibracional. Para encontrar a energia que considera a vibração dos núcleos em torno da posição de equilíbrio no estado fundamental é necessário encontrar a Energia de Ponto Zero (ZPE, do inglês *Zero Point Energy*). Para determinar essa energia é necessário calcular as frequências vibracionais.<sup>45, 51</sup>

Caso se tome a aproximação do oscilador harmônico, a energia vibracional de uma molécula com  $n$  átomos é a soma das energias de  $3n - 6$  modos vibracionais para uma molécula não linear, e  $3n - 5$  para uma molécula linear:<sup>45</sup>

$$E_{vib} \approx \sum_{k=1}^{3n-6} \left( v_k + \frac{1}{2} \right) h\nu_k, \quad (3.37)$$

onde  $\nu_k$  é a frequência vibracional harmônica (ou fundamental) para cada modo  $k$  e o número quântico vibracional  $v_k$  possui valores inteiros, independentemente dos valores dos outros números quânticos vibracionais. No estado vibracional fundamental, todos os números quânticos vibracionais são zero, e a energia de ponto zero é dada por  $E_{ZPE} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3n-6} h\nu_k$ .<sup>45</sup>

Em sistemas periódicos, a energia vibracional ( $E_{vib}$ ) em uma dada temperatura ( $T$ ) é dada por:<sup>51</sup>

$$E_{vib} = \hbar\nu(T) \left[ \frac{1}{2} + n(\nu(T), T) \right], \quad (3.38)$$

em que  $\nu(T)$  e  $n(\nu(T), T)$  são, respectivamente, a frequência e o número de fônons em uma dada temperatura  $T$ .<sup>51</sup>

No VASP, as energia vibracionais podem ser obtidas fazendo com que os íons se desloquem utilizando os métodos **NFREE=2**, para promover pequenos deslocamentos positivos ou negativos dos íons em relação a um ponto central, e **IBRION=5**, utiliza fônons fixos para calcular as frequências vibracionais do centro de um sistema,<sup>52</sup> como foi realizado no presente trabalho. Essa energia é utilizada para determinar a energia de Gibbs da reação de hidrogênio.

### 3.5 Teoria dos Átomos em Materiais

Nesta seção serão abordados laconicamente a Teoria dos Átomos em Materiais ou AIM (do inglês *atoms in materials*), fundamental para a compreensão dos cálculos de distribuição de cargas realizados neste trabalho. Em muitos tópicos os assuntos serão abordados apenas de forma qualitativa, dado que este estudo não tem por objetivo desenvolver um novo método de calcular as cargas atômicas líquidas, apenas apresentar uma visão geral sobre o assunto que é descrito mais detalhadamente por Manz e Limas(2016).<sup>53</sup>

#### 3.5.1 Operadores de Partição de Carga

As Cargas atômicas líquidas (CAL), ou cargas atômicas de população ( $q_A$ ) de um átomo  $A$  são calculadas subtração da sua carga nuclear  $Z_A$  pelo número de elétrons  $N_A$  a ele ligados:<sup>53</sup>

$$q_A = Z_A - N_A. \quad (3.39)$$

Define-se um conjunto de átomos  $A$  localizados em posições  $\vec{R}_A$  dentro de uma célula unitária de referência  $\mathbf{U}$ . Em sistemas não periódicos,  $\mathbf{U}$  tem a forma de um paralelepípedo que contém todos os elétrons do sistema. Ao considerar  $(L_1, L_2, L_3)$  a imagem transladada do átomo  $A$ , em sistemas não periódicos, como as moléculas,  $\mathbf{U}$  possui dimensão  $L_1 = L_2 = L_3 = 0$ . Nesses casos, a soma sobre  $A$  corresponde ao somatório de todos os átomos do sistema.<sup>53</sup>

Em sistemas periódicos,  $L_i = 0$  assume valores inteiros, que estão associados às translações do vetor de rede  $\vec{v}_i$  na direção  $i$ .

O vetor posição relativa de um átomo  $A$  em relação a um ponto  $r$  é:<sup>53</sup>

$$\vec{r}_A = \vec{r} - L_1\vec{v}_1 - L_2\vec{v}_2 - L_3\vec{v}_3 - \vec{R}_A, \quad (3.40)$$

e a distância relativa é  $r_A = \|\vec{r}_A\|$ .<sup>53</sup>

Para sistemas com distribuição eletrônica independente do tempo, a densidade eletrônica  $\rho(\vec{r})$  é dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi_{el} \parallel \hat{\rho}(\vec{r}) \parallel \psi_{el} \rangle, \quad (3.41)$$

onde  $\psi_{el}$  é função de onda eletrônica e  $\hat{\rho}(\vec{r})$  corresponde ao operador densidade eletrônica.<sup>53</sup>

Métodos AIM (do inglês *Atoms In Material*) impõem as seguintes restrições na partição da distribuição dos elétrons:

$$\Theta(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \sum_{A,L} \rho_A(\vec{r}_A) \longrightarrow 0 \quad (3.42)$$

e

$$\rho_A(\vec{r}_A) \geq 0, \quad (3.43)$$

onde  $\sum_{A,L} \rho_A(\vec{r}_A)$  corresponde à soma distribuições eletrônicas sobre todos os átomos no material, e  $\rho_A(\vec{r}_A)$  é corresponde à contribuição eletrônica  $A$  (a forma como esse termo é obtido é tratada no início da subseção seguinte). Como  $\rho_A(\vec{r}_A) \geq 0$ , segue-se:<sup>53</sup>

$$f_A(\vec{r}_A) = \frac{\rho_A(\vec{r}_A)}{\rho(\vec{r})}. \quad (3.44)$$

O termo  $f_A(\vec{r}_A)$  é definido como a probabilidade de se encontrar um elétron no átomo  $A$ .<sup>53</sup>

### 3.5.2 Fundamentos da Partição de Cargas Vetorizadas

A partição de cargas vetorizadas corresponde a uma classe de métodos AIM em que um termo de ponderação atômica esfericamente simétrico ( $W_A(r_A)$ ) pode ser utilizado para representar a probabilidade de encontrar elétrons em uma posição  $\vec{r}_A$  correspondente a um átomo  $A$ , desse modo:

$$\frac{\rho_A(\vec{r}_A)}{\rho(\vec{r})} = \frac{W_A(r_A)}{W(\vec{r})} \quad (3.45)$$

em que  $W(\vec{r}) = \sum_{A,L} W_A(r_A)$  (o termo  $\sum_{A,L}$  corresponde ao somatório de todos os átomos do material). Os valores de  $W_A$  correspondentes a cada posição  $\vec{r}_A$  produzem uma matriz unidimensional. Esse método reduz o problema de uma matriz tridimensional  $f_A(\vec{r}_A)$  para uma matriz unidimensional, tornando o processo computacionalmente mais eficiente uma vez que há redução da dimensionalidade das matrizes a serem computadas e armazenadas para cada átomo.<sup>53</sup>

Como pela de Lei de Gauss o potencial eletrostático exercido por uma distribuição de carga esfericamente simétrica é igual ao de uma carga pontual equivalente situada no centro da esfera. Assim, é sensato aproximar  $\rho_A(\vec{r}_A)$  por uma carga pontual média

$$\rho_A(\vec{r}_A) \approx \rho_A^{avg}(r_A), \quad (3.46)$$

de tal forma que esse modelo de CAL pontual fornecerá uma boa aproximação quanto ao potencial eletrostático envolta do material. O que alcançado fazendo:

$$W(\vec{r}) \approx \rho(\vec{r}) \quad (3.47)$$

o que leva a:

$$\rho_A(\vec{r}_A) \approx W_A(r_A). \quad (3.48)$$

Se a equação (3.47) for verdadeira, as equações (3.46) e (3.48) também são válidas e o modelo de cargas pontuais CAL descreve bem o potencial eletrostático nas vizinhanças do material.<sup>53</sup>

Com o intuito de maximizar a transferência eletrônica, é oportuno que cada átomo que forma o material seja semelhante a um íons de referência com CAL semelhante, mas não necessariamente idêntica. Os íons  $\text{Na}^{+1}$ , por exemplo, em um material devem ser semelhantes a um íon de referência Na com carga de aproximadamente +1. Desse modo, íons de referência são utilizados na construção de parte dos fatores de ponderação atômica,  $W_A(r_A)$ .<sup>53</sup>

### 3.5.3 Método Density Derived Electrostatic and Chemical (DDEC)

No método *Density Derived Electrostatic and Chemical* (DDEC) os fatores de ponderação atômica ( $W_A(r_A)$ ) são otimizados de forma que sejam simultaneamente semelhantes aos estados dos íons de referência e o conjunto de valores de CAL pontuais ( $\rho_A^{avg}(r_A)$ ). Tornando os  $W_A(r_A)$  semelhantes aos estados dos íons de referência há uma maximização da transferibilidade química à  $\rho_A(\vec{r}_A)$  e aos CALs atribuídos, e, por outro lado, se  $W_A(r_A)$  é semelhante à  $\rho_A^{avg}(r_A)$ , os CALs reproduzem de forma aproximada o potencial eletrostático ao redor do material.<sup>53</sup>

Existem várias variantes dos métodos DDEC na literatura, como o DDEC/c1 e o DDEC/c2. No DDEC6 são utilizados a densidade eletrônica de todos os elétrons do material. Ao utilizar pseudopotenciais, os elétrons do “core” substituídos pelos potenciais efetivos são colocados de volta antes da realização da partição das cargas pelo DDEC6. Além disso, há tolerância zero em todos os estágios de partição de cargas, evitando, deste modo, erros de divisão zero. O que é especialmente útil, ao lidar com *loops* que realizam tentativas de divisão por números muito baixos (da ordem de  $10^{-10}$ ).<sup>53</sup>

## 4 Metodologia

### 4.1 Detalhes dos cálculos DFT

O *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP)<sup>54</sup> foi utilizado para realizar os cálculos DFT<sup>55, 56</sup> apresentados neste trabalho. Neste estudo, foi empregado o funcional *Perdew-Burke-Ernzerhof*, PBE,<sup>57</sup> em conjunto com funções de base do tipo PAW disponibilizados no [Portal do VASP](#). Os PAW utilizados bem como informações sobre o número de elétrons de valência (ZVAL), configuração eletrônica e energia as energias máximas das ondas planas (ENMAX) disponibilizadas no POTCAR (arquivos do VASP que contém as informações das funções de base utilizadas) de cada elemento podem ser vistos na Tabela 1. No presente trabalho, foram empregados dois níveis de cálculo, um

Tabela 1 – Detalhes técnicos dos projetores PAW-PBE selecionados para este estudo (ano de criação do arquivo POTCAR usado no pacote VASP 5.4.4). Energia de corte recomendada para o conjunto de base de onda plana, ENMAX (eV), número de elétrons de valência, ZVAL e configuração eletrônica de valência.

| Elemento | Ano do POTCAR | ENMAX   | ZVAL | Config. de Valência                                  |
|----------|---------------|---------|------|------------------------------------------------------|
| H        | 2008          | 300,000 | 1    | 1s <sup>1</sup>                                      |
| Pd       | 2013          | 356,093 | 18   | [Ni]4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>10</sup> |
| Ni       | 2013          | 389,645 | 18   | [Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>10</sup> |

para uma parte exploratória inicial (aqui denominada como cálculos de triagem) e os finais e mais robustos. Para a triagem, foi utilizada uma diferença de  $10^{-4}$  eV entre um passo eletrônico e o anterior para o encerramento do ciclo autoconsistente enquanto, em cálculos finais, foi considerada uma variação de no mínimo  $10^{-5}$  eV. Neste trabalho foram utilizadas funções Gaussianas, com parâmetro  $\sigma$  para descrever as ocupações parciais de 0, 100 eV para cálculos de triagem que, via de regra, não necessitam apresentar uma descrição precisa do ocupação eletrônica, e de 0,010 eV para os cálculos finais que devem descrever melhor a natureza dos sistemas. As estruturas de equilíbrio foram obtidas por meio de otimizações geométricas até que as forças atômicas atingissem valores menores que  $0,250 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$  para todos os átomos nos cálculos de triagem e  $0,050 \text{ eV } \text{\AA}^{-1}$  nos finais. Para evitar a interação entre as imagens periódicas, o tamanho da célula unitária foi escolhido para garantir um vácuo (distância entre clusters) de no mínimo de  $10 \text{ \AA}$  em cálculos de triagem e  $15 \text{ \AA}$  em cálculos finais. A integração da zona de Brillouin empregou um único ponto  $\mathbf{k}$ , o ponto  $\Gamma$ . As energias de corte para os cálculos de otimização da estrutura foram escolhidos segundo os cálculos de convergência dos clusters de 13 átomos que podem ser vistos no Apêndice A, desse

modo foram utilizadas energias de corte de 340,939 eV, para os cálculos iniciais, e 438,351 eV para os finais, a utilização dessas energias garantem uma boa descrição dos sistemas avaliados.

Os cálculos da adsorção do hidrogênio, também foram separados entre triagem e finais. Como os clusters já haviam sido otimizados anteriormente, eles foram mantidos “congelados” nos cálculos de triagem, enquanto o átomo de hidrogênio era deixado livre para se movimentar. Nesses cálculos de triagem foram empregados energia de corte de 340,939 eV. Como as interações intermoleculares são importantes na avaliação da estabilidade desses sistemas foi introduzida a correção D3,<sup>49</sup> para descrever as interações de van der Waals. Enquanto todos os demais parâmetros foram mantidos como nos cálculos de triagem dos clusters e ligas isolados, inclusive o espaço vazio (vácuo) na caixa.

Os cálculos finais da adsorção do hidrogênio foram executados apenas em sistemas (configurações) não equivalentes com energias inferiores a 5 meV por átomo, diminuindo dessa maneira o tempo computacional demandado. Ademais, nesse nível de cálculo, todos os átomos foram mantidos livres para se movimentar dessa forma a contribuição da energia do átomos do cluster foi considerada. A energia de corte utilizadas no cálculo de todas as configurações foi de 438,351 eV, e os demais parâmetros (a exceção das correção para consideração das forças intermoleculares) são semelhantes aos cálculos finais de clusters isolados.

Após os cálculos finais, as configurações que apresentaram as menores energias foram submetidas a cálculos de frequência, para, posteriormente determinar as energias de Gibbs. Para a obtenção da frequência foi considerada apenas a vibração do hidrogênio, dado que os modos vibracionais do cluster tendem a não se alterar devido a presença desse átomo e, portanto, não devem contribuir para as energias livres de adsorção. Desse modo, os átomos dos clusters foram mantidos “congelados”, enquanto o adsorvato era livre no cálculo de frequência. Nos cálculos vibracionais foi utilizada uma diferença de  $10^{-6}$  eV entre os passos eletrônicos para o encerramento do ciclo autoconsistente.

Para obtenção das energias do átomo de hidrogênio isolado, por uma questão de praticidade, os cálculos de triagem e finais foram realizados em caixas de tamanhos semelhantes aos utilizados para os sistemas adsorvidos.

## 4.2 Métodos utilizados na seleção dos dados

Nesta seção será fornecida uma breve descrição dos métodos empregados na seleção das estruturas para a realização dos cálculos: a matriz de Coulomb, CM (do inglês *Coulomb Matrix*), o *t-distributed Stochastic Neighbor Embedding* (t-SNE),<sup>58</sup> e o que

é o *k-means*. No caso dos cálculos das reações HER, os métodos descritos a seguir foram utilizados apenas na seleção das estruturas de triagem, enquanto, em clusters e nanoligas isolados houve o emprego desses métodos para seleção das estruturas finais.

#### 4.2.1 Matriz de Coulomb

Apesar de as coordenadas Cartesianas serem comumente empregadas para representação de estruturas químicas, uma mesma molécula pode ser descrita por diferentes valores, uma vez que as coordenadas Cartesianas não são invariantes em relação à translação e rotação da molécula. Um descritor da geometria molecular que possui tal invariância, é a matriz de Coulomb (CM, do inglês *Coulomb Matrix*). Esta matriz descreve a repulsão entre dois átomos  $I$  e  $J$ . Para a descrição da repulsão nuclear, são usadas coordenadas Cartesianas nucleares,  $R$ , e as cargas nucleares desses átomos,  $Z_I$  e  $Z_J$ .<sup>59, 60</sup> Assim, os elementos da matriz de Coulomb ( $M_{IJ}$ ) para um sistema é obtida da seguinte forma:<sup>60</sup>

$$M_{IJ} = \begin{cases} 0.5Z_I^{2.4} & \forall I = J, \\ \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} & \forall I \neq J. \end{cases} \quad (4.1)$$

A energia de repulsão nuclear entre os núcleos  $I$  e  $J$  é representada por elementos fora da diagonal de  $M$ , enquanto os elementos diagonais  $I = J$  são referentes a um ajuste para a energia potencial de cada átomo isoladamente.<sup>60, 59</sup> Uma vez que as estruturas não mudam com relação às rotações e translações, moléculas simetricamente equivalentes têm a mesma contribuição quanto à diagonalização da CM, retornando os mesmos autovalores. Portanto, os autovalores da CM são usados para representar as estruturas, e as distâncias Euclidianas entre esses vetores,  $d(\epsilon, \epsilon')$ , são utilizadas para comparar as características dos clusters. Elas são dadas por:<sup>59</sup>

$$d(\epsilon, \epsilon') = \sqrt{\sum_i |\epsilon_i - \epsilon'_i|^2}, \quad (4.2)$$

Onde  $\epsilon$  e  $\epsilon'$  são os autovalores ordenados de  $i$  de diferentes nanoclusters. Cada estrutura é convertida em um vetor característico com os autovalores de CM. Devido à diagonalização da matriz, os custos computacionais aumentam com o aumento do número de átomos no sistema. Após a obtenção da CM, utiliza-se o método t-SNE para a redução das dimensões do sistema e, então, aplicar o *k-means*.<sup>59</sup>

#### 4.2.2 Método *k-means*

O método *k-means* é uma ferramenta importante para agrupar grandes bancos de dados, dividindo-os em grupos de acordo com as semelhanças entre seus membros. Esses grupos são chamados de clusters. O centro geométrico, conhecido por centróide, é o dado mais representativo de cada grupo. Para definir se um dado é semelhante ao

outro, precisamos fornecer os parâmetros pré-determinados que permitem a diferenciação entre cada ponto para o sistema abordado. No início do processo fornecemos um número  $k$  de clusters, à medida que o algoritmo é executado, a posição do centróide muda. Ao terminar a execução, temos apenas as estruturas mais representativas de cada cluster.<sup>61</sup>

As Figuras 7 (a) e (b) mostram o resultado final da análise de uma amostra de dados de um sistema de 27 átomos realizada pelo *k-means*. Em (a), é possível verificar quanto um cluster se distingue do outro pelo coeficiente de silhueta, quanto maior for esse coeficiente maior será a diferença entre os conjuntos de dados agrupados. Pela Figura 7 (b), observa-se que o centróide ocupa aproximadamente o centro geométrico de cada cluster.

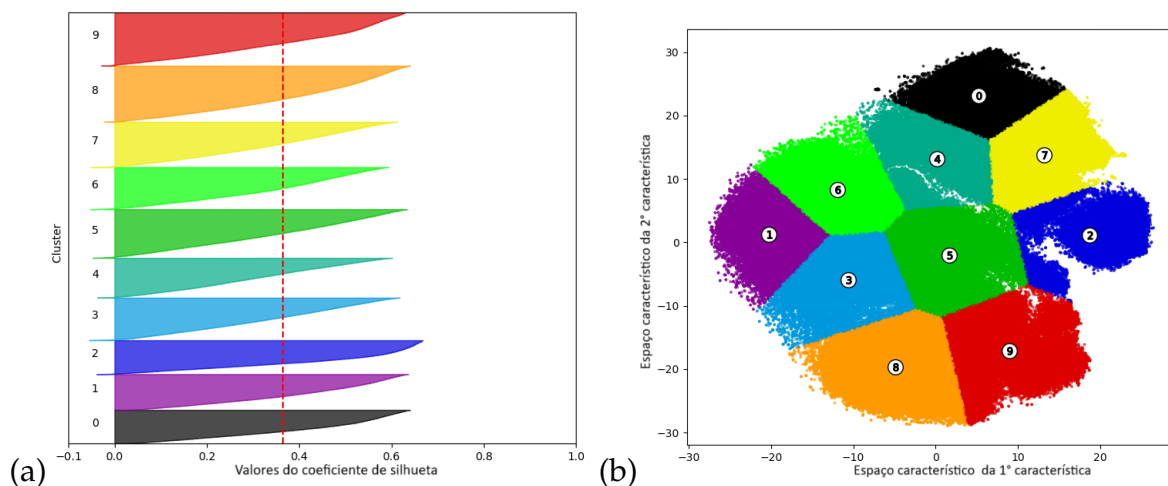


Figura 7 – Análise via *k-means* de uma amostra de dados com  $2,7 \times 10^5$  estruturas geradas aleatoriamente do sistema  $\text{Ni}_{14}\text{Pd}_{13}$ , com  $k = 10$ . Em (a), o gráfico de silhueta apresenta os clusters de dados rotulados de 0 à 10, a linha tracejada vermelha indica o coeficiente de silhueta usado como parâmetro pelo algoritmo. A largura de cada cluster está relacionada ao tamanho da amostra, enquanto os picos indicam o coeficiente de silhueta máximo de cada cluster. Em (b), cada cluster com o rótulo sobre as coordenadas do centróide.

#### 4.2.3 t-distributed Stochastic Neighbor Embedding

Tendo em vista a minimização dos custos decorrentes da combinação de *k-means* com a representação da Matriz de Coulomb e para evitar os problemas de dados de alta dimensão, empregamos o *t-distributed Stochastic Neighbor Embedding*, t-SNE, para redução da dimensionalidade do vetor característico CM para representações em duas dimensões.<sup>59, 62</sup> O método t-SNE usa a distribuição estatística de Student para determinar a similaridade entre pares de pontos de um espaço com muitas dimensões, proporcionando a otimização da posição de seus pontos em pequenas representações dimensionais, de modo que esta representação reflita os dados originais.<sup>62</sup> Assim, o

t-SNE tende a manter pontos semelhantes próximos em um espaço com um baixo número de dimensões.<sup>59</sup>

Na Figura 7 (b), é possível verificar que aplicação do t-SNE sobre um sistema de 27 átomos possibilitou a redução da dimensionalidade do: as 27 dimensões da matriz de Coulomb foram reduzidas aos dois espaços característicos. Isso possibilita a visualização de todos os clusters de dados em um gráfico de duas dimensões.

### 4.3 Geração das estruturas dos clusters isolados

Os métodos descritos nesta seção foram utilizados para a geração apenas das estruturas correspondentes aos clusters não adsorvidos, ou seja, serão abordados as técnicas de produção das estruturas utilizadas tanto para clusters unários como binários (nanoligas) não ligadas ao átomo de hidrogênio. Por questão de organização e para facilitar a compreensão, o protocolo adotado para a seleção e geração das configurações formadas pelos clusters ligados ao átomo H foi colocado na seção 4.4.

#### 4.3.1 Clusters unários

Clusters unários formados por metais de transição, com tamanho de 13 átomos são bem estudados e documentados na literatura, desse modo, para partículas dessa dimensão, foram utilizadas as geometrias extraídas das Refs. 5, 4, 7, 63. No entanto, os clusters de 13 átomos escolhidos não apresentavam um núcleo, assim, também foram abordados clusters de 27 e 41 átomos com intuito de avaliar os efeitos “core-shell”, a partir do tamanho 27 já é possível notar a presença de um “core” e no caso dos sistemas de 41 átomos já existe um núcleo bem definido, o que já permite avaliar o efeito dos átomos internos nas propriedades dos clusters. Como não há um número relevante de estruturas de 27 e 41 átomos descritas na literatura, as configurações utilizadas foram geradas empregando um algoritmo genético, GA (do inglês *Genetic Algorithm*), modificado com procedimento evolucionário padrão e com uso de dois operadores, o histórico e o aniquilador.<sup>64</sup> Estes operadores são úteis para buscar não apenas o mínimo global, mas também para fornecer estruturas não idênticas de mais baixas energias dentro de cada execução subsequente do GA (o que é permitido pelo uso do operador histórico). Para uma exploração rápida das principais estruturas, este GA foi acoplado ao potencial empírico Gupta<sup>65, 66</sup> (ao invés da otimização por meio do método DFT), que é expresso como:

$$E_i = E_i^{band} + E_i^{rep}, \quad (4.3)$$

$$E_i^{band} = - \left[ \sum_{j \neq i}^N \zeta^2 \exp \left[ -2q \left( \frac{r_{ij}}{r^0} - 1 \right) \right] \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4.4)$$

$$E_i^{rep} = \sum_{j \neq i}^N A \exp \left[ -p \left( \frac{r_{ij}}{r^0} - 1 \right) \right]. \quad (4.5)$$

Onde  $E_i^{band}$  representa a parte atrativa da energia que representa o caráter de banda dos metais e  $E_i^{rep}$  é o termo de repulsão par a par. Os parâmetros  $r_{ij}$  são a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ ,  $N$  é o número de átomos, enquanto  $r^0$  é a distância do vizinho mais próximo na fase *bulk*.<sup>65</sup> Os parâmetros  $\xi$ ,  $p$ ,  $q$  e  $A$  para os pares de interação Ni–Ni e Pd–Pd são retirados de Refs.<sup>8, 9</sup> e estão reunidos na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros do potencial Gupta empírico para interações Ni–Ni<sup>8</sup> e Pd–Pd.<sup>9</sup>

| Parâmetro         | Ligações Ni–Ni | Ligações Pd–Pd |
|-------------------|----------------|----------------|
| $r^0(\text{\AA})$ | 2,4911         | 2,7485         |
| $A(\text{eV})$    | 0,0376         | 0,1746         |
| $\xi(\text{eV})$  | 1,070          | 1,7180         |
| $p$               | 16,999         | 10,867         |
| $q$               | 1,189          | 3,742          |

#### 4.3.2 Nanoligas

A partir das estruturas de energia mais baixas dos clusters unários  $\text{Ni}_n$  e  $\text{Pd}_n$  (referidas daqui em diante como estruturas-pai ou mãe), sendo  $n$  o número total de átomos, foram geradas as ligas estudadas neste trabalho. Para uma dada estrutura rígida de um pai  $\text{Pd}_n$ , existe um número muito grande de maneiras de se obter uma nanoliga pela substituição de  $m$  átomos de Pd por  $m$  átomos de Ni e gerar o cluster  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}$  (o mesmo vale para a substituição de átomos de Pd em uma estrutura  $\text{Ni}_n$ ). O número de combinações possíveis, NC, presentes no sistema binário  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}$  é dado por:

$$NC = \frac{n!}{m!(n-m)!}. \quad (4.6)$$

Portanto, dependendo do tamanho e da composição da liga, haverá um enorme valor de NC. Desse modo, o número de possibilidades de seleção é muito grande. Empregou-se o esquema mostrado na Figura 8, no qual todos os clusters de composições com  $NC < 3000$  foram gerados, enquanto uma amostragem para valores de NC maiores (geralmente superiores à 100000 de configurações) foi realizada utilizando algoritmos de *design principles* (que segue determinadas orientações previamente definidas para montar o sistema, por exemplo, gerando apenas clusters do tipo *core-shell* ou subclusters), e via seleção aleatória para gerar as estruturas iniciais.

Embora um número muito grande de estruturas de liga possa ser gerado, nem todas podem ser calculadas a nível DFT. Para selecionar estruturas diversas e representativas, o algoritmo k-means foi empregado.

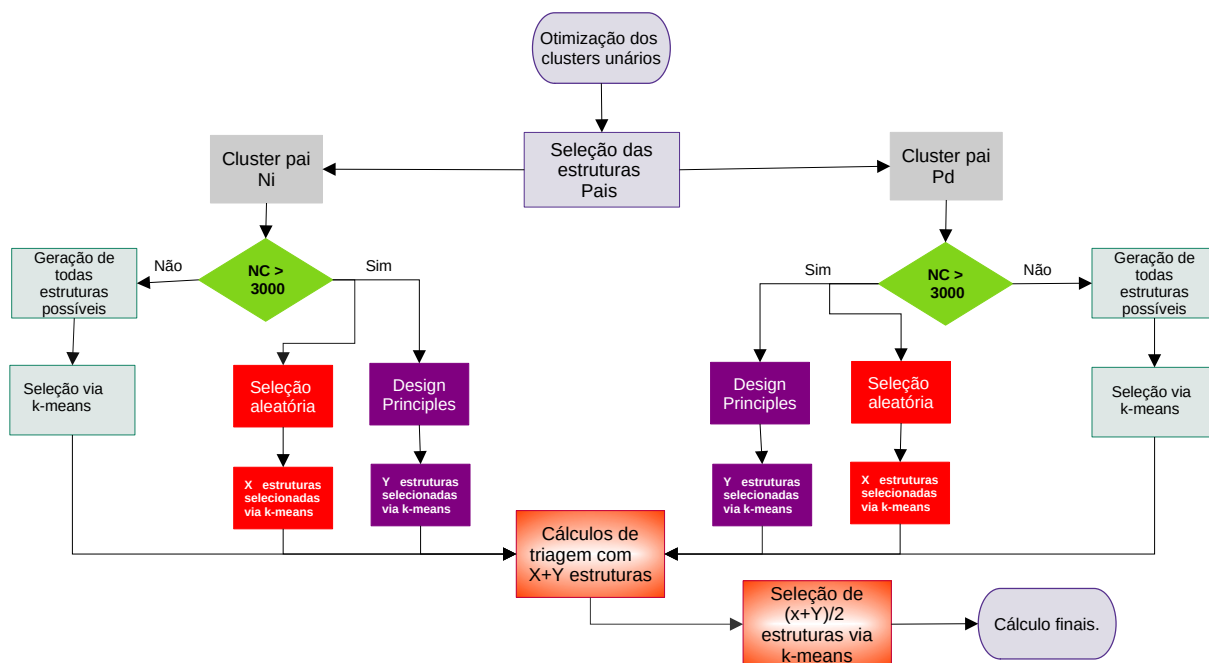


Figura 8 – Fluxograma descrevendo o protocolo usado para gerar e selecionar as estruturas utilizadas nos cálculos. As nanoligas são geradas a partir dos clusters unários pai. Quando  $NC$  é menor que 3000 todas as configurações são geradas de cada pai e selecionadas via *k-means* para os cálculos de triagem. Para  $NC$  superiores a há a geração de duas amostras distintas para cada pai: uma amostra aleatória e outra menor por *design principles*, ou seja, com orientações pré-definidas quanto aos átomos a serem substituídos (de tal forma a gerar nanoligas *multishell*, segmentadas, etc), dessas amostras serão escolhas via *k-means* respectivamente  $X$  e  $Y$  estruturas representativas. As estruturas representativas dos dois pais são levadas aos cálculos de triagem e, depois desse cálculo, um novo *k-means* (que leva em consideração as energias DFT da triagem) é utilizado para selecionar metade das configurações para os cálculos finais.

Neste trabalho foi utilizada a representação da matriz de Coulomb (CM), para transformar as coordenadas Cartesianas em um vetor, e mensurar o potencial de Coulomb entre os núcleos e diferenciar cada estrutura (cluster atômico). Isso é feito com a incorporação do t-SNE, para reduzir a dimensionalidade da amostra, e com o emprego do método *k-means* para fazer a seleção de estruturas representativas para cada liga. Desta forma, há uma redução de custos computacionais com cálculos DFT realizados apenas para as estruturas mais representativas de cada composição.<sup>59</sup> Para gerar todas as geometrias sujeitas ao processo de agrupamento inicial, usamos um algoritmo similar empregado por Da Silva et al (2022).<sup>59</sup>

Para clusters de 13 átomos, todas as permutações possíveis são geradas para as ligas  $Ni_mPd_{13-m}$  uma vez que seu número é relativamente baixo, todas possuem menos de 3000 permutações possíveis. Após a geração, foram escolhidos 15 estruturas por cada cluster pai puro via *k-means*. Neste ponto, realizamos aproximadamente 30

cálculos de triagem, depois excluimos metade dessas geometrias via *k-means* incluindo a energia como critério para, então, executar os cálculos finais. Um processo semelhante foi executado para as ligas de 27 átomos contendo apenas três dopantes ( $\text{Ni}_{24}\text{Pd}_3$  e  $\text{Ni}_3\text{Pd}_{24}$ ); dado que apresentam um baixo número de permutações, 2925, no entanto, escolhemos 20 geometrias para cada pai.

Para  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$  com composições intermediárias, geramos aleatoriamente  $2,7 \times 10^5$  permutações e outros  $1,3 \times 10^5$  foram obtidos por *design principles*.<sup>58</sup> Foram selecionados pelo método k-means 10 estruturas aleatórias e outras 10 obtidas por *design principles* para cada estrutura pai por composição. Assim, foram realizados 40 cálculos de triagem e, posteriormente, da mesma forma que para ligas de 13 átomos, selecionou-se a metade delas via *k-means* considerando a energia como critério, para então realizar os cálculos finais mais acurados (e computacionalmente mais caros). Para  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{41-m}$ , foram criadas aleatoriamente  $3 \times 10^5$  estruturas e  $2 \times 10^5$  foram geradas por *design principles*; para os cálculos de triagem, foram selecionados 13 clusters gerados aleatoriamente e outros 12 gerados por *design principles* cada estrutura pai, totalizando 50 cálculos de triagem por composição e, do mesmo modo que nos clusters  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$ , metade das estruturas foram selecionadas com via *k-means* com uso da energia total como parâmetro de seleção.

#### 4.4 Protocolo de seleção e geração das configurações dos clusters adsorvidos

A Figura 9 mostra as etapas adotadas na geração e seleção das estruturas adsorvidas adotadas neste trabalho. A primeira etapa foi a contagem do número de sítios de adsorção possíveis, seguida pela geração automática e pré-seleção das estruturas e, por fim a seleção via *K-means* do número de configurações utilizado nos cálculos de triagem. Após os cálculos de triagem as estruturas não equivalentes de mais baixas energias relativas (menor que 5 meV/átomo) foram selecionadas para os cálculos finais e, terminados esses cálculos de otimização da geometria, houve a seleção da geometria de menor energia para cada sistema tratado para o cálculo de frequência. Este último é importante dado que as frequências vibracionais são necessárias para obter  $\Delta G$  das estruturas, fornecendo, dessa maneira, um parâmetro que permite avaliar o potencial de cada um dos clusters avaliados no emprego como possíveis catalisadores em reações HER. Os métodos empregados neste protocolo serão descritos de maneira pormenorizada nas próximas subseções.

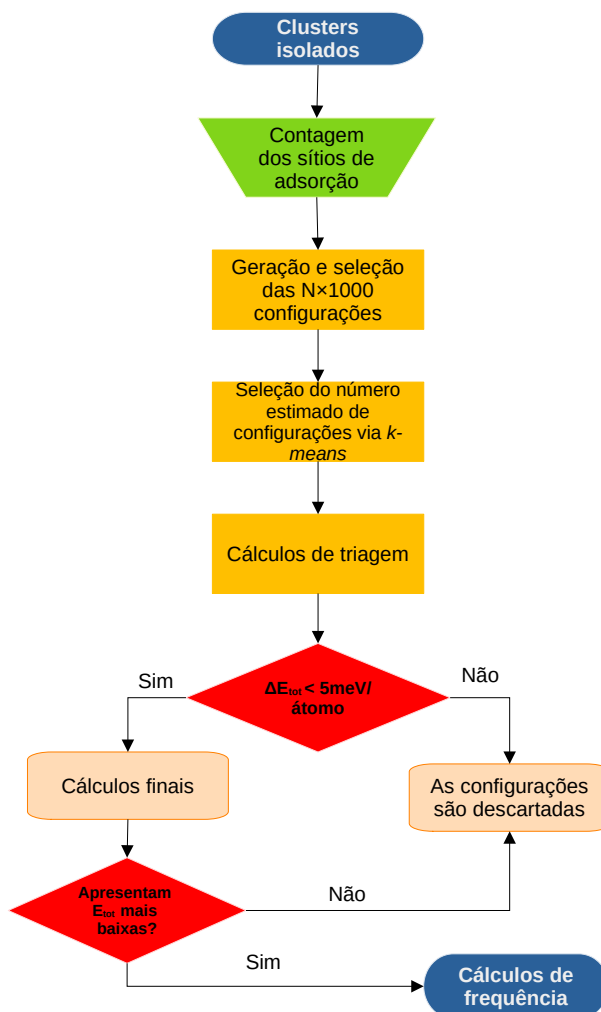


Figura 9 – Fluxograma com as etapas do protocolo adotado para a geração e seleção das configurações  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}\text{H}$ .

#### 4.4.1 Contagem do número de sítios de cada cluster

Para encontrar os sítios não equivalentes, foi utilizado o *ECN* (do inglês *effective coordination number*) e o número de coordenação local (*LCN*, do inglês *local coordination number*). Diferentemente do *ECN*, que é o número de coordenação obtido de forma autoconsistente considerando todos os átomos do cluster, o *LCN* considera o número de coordenação de cada átomo. O *LCN* seria análogo a contagem do número de átomos que se ligam a determinado átomo. Após encontrar os *LCN* de todos os átomos de cada cluster, cada átomo equivalente foi rotulado numericamente e colorido com uma cor escolhida para um determinado grupo de átomos que fossem simetricamente equivalentes, como pode ser visto na Tabela 6 da seção 1 do Apêndice G e na Figura 10 (a). Também foram considerados os valores de *LCN* dos átomos vizinhos. Desse modo, mesmo que um determinado átomo tivesse um valor de *LCN* que o colocasse, por exemplo, no grupo dos átomos vermelhos, sua ligação com átomos que não compartilhassem os mesmos valores de *LCN* poderia implicar no reagrupamento desse átomo

em outro grupo.

Ao ter todos os átomos geometricamente equivalentes coloridos na mesma cor é possível realizar a contagem do número de possíveis sítios ativos não equivalentes em cada cluster. Esse procedimento é feito de forma manual modificando a orientação do cluster, como exemplificado nas Figuras 10 (a), (b), (c) e (d).

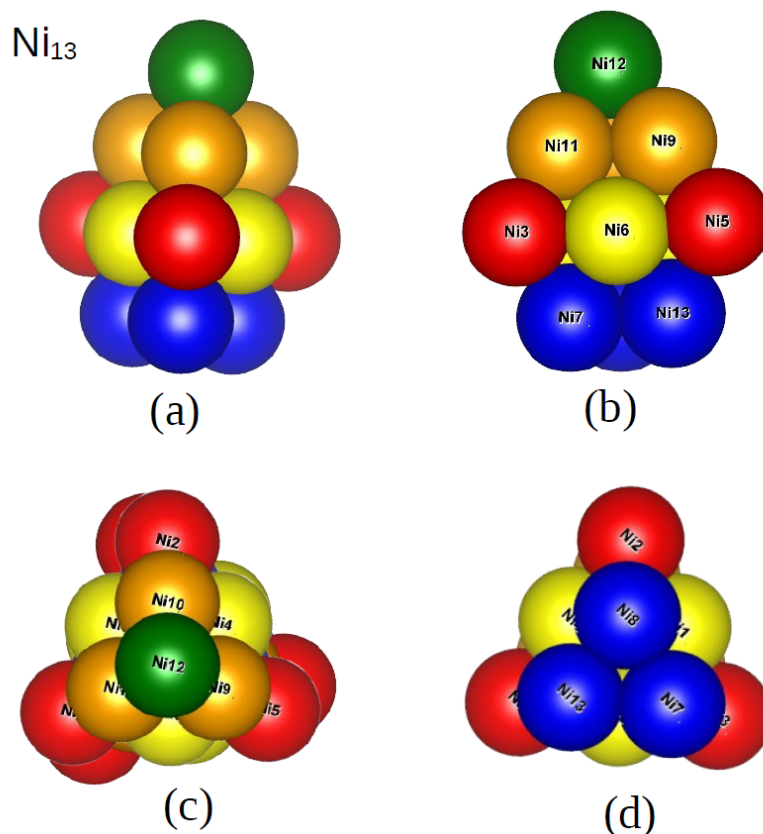


Figura 10 – Cluster  $\text{Ni}_{13}$  com átomos equivalentes coloridos em mesma cor em (a) e com os átomos numerados em diferentes orientações em (b), (c) e (d).

Todavia, essa forma de determinar o número total de sítios não equivalentes podem incorrer em erros, principalmente quando as estruturas não são muito simétricas e/ou são muito grandes. Para superar esse obstáculo e garantir a confiabilidade da amostragem, ou seja, que tenha configurações de todos os sítios não equivalentes, o número de sítios contados, CS, foi multiplicado por um fator de correção de 1,25, fornecendo um novo número de configurações a serem selecionados via *k-means*. Essa quantidade de estruturas também pode incluir algumas configurações equivalentes uma vez que, em determinadas condições (quando há um grupo *K* muito grande), o *k-means* pode selecionar configurações com pouca diferença estrutural. A Tabela 6 apresenta o número de configurações contadas e o número ajustado segundo o fator de correção de cada sistema  $\text{Ni}_n\text{Pd}_{n-m}$  abordado. Devido ao elevado tempo computacional demandado pelos cálculos, não foi possível avaliar as reações HER em superfícies de

clusters de 41 átomos.

#### 4.4.2 Algoritmo utilizado na geração e seleção inicial das configurações $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}\text{H}$

Foi empregado um algoritmo descrito por Zibordi-Besse et al. (2016) para gerar as estruturas de adsorção. E esse programa gera um número muito grande de estruturas com base em distâncias cluster-átomo previamente definidas no arquivo de entrada do algoritmo. Em seguida, o script utiliza métricas Euclidianas para remover estruturas similares. Cada configuração é convertida em um vetor que tem as distâncias  $x$  de cada átomo em relação ao centro de gravidade da partícula,  $R = x_1, x_2, \dots, x_N$ , onde  $N$  são os átomos na partícula. Então, a distância normalizada de dois vetores (um com as coordenadas dos átomos do cluster e o outro com as coordenadas do átomo de hidrogênio),  $S(\alpha, \beta)$ , é dada pela seguinte equação:<sup>67</sup>

$$S(\alpha, \beta) = \frac{\sum_{i=1}^N (x_{i,\alpha} - x_{i,\beta})^2}{\sum_{i=1}^N (x_{i,\alpha}^2 + x_{i,\beta}^2)}. \quad (4.7)$$

Caso a distância entre duas estruturas seja menor que um valor escolhido, uma delas é removida. Nesse arquivo de “entrada”, o parâmetro  $S(\alpha, \beta)$ , que corresponde às métricas euclidianas, pode ser ajustado de tal forma a selecionar um determinado número de estruturas.<sup>67</sup>

Como o uso de métricas euclidianas não permite muita acurácia, uma vez que permitem apenas a comparação entre vetores com as distâncias entre os centros geométricos para realizar a seleção das configurações, esse programa foi utilizado apenas para gerar e fazer uma pré-seleção das estruturas. Isso diminui o tempo computacional empregado pelo *k-means* para gerar as estruturas finais.

O número de configurações iniciais geradas para cada sistema abordado pode ser visto na Tabela 8. Os valores de  $S(\alpha, \beta)$  foram ajustados até atingir o número de configurações mostrado na Tabela 10 da seção 2 do Apêndice G.

#### 4.4.3 Seleção das configurações para os cálculos finais e para o cálculo de frequência

Após os cálculos de triagem (ver Figura 9), todas as configurações não equivalentes com energias relativas inferiores a 5 meV por átomo foram selecionadas para os cálculos finais. No caso dos clusters de 13 átomos, essa seleção foi realizada diretamente pela comparação das estruturas com o uso do programa **VESTA**, dado o limitado número de configurações, com energias relativas inferiores a 70 meV ( $5 \text{ meV} \times 14 \text{ átomos} = 70 \text{ meV}$ , sendo que o hidrogênio também foi considerado). No entanto, no caso dos sistemas

$\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}\text{H}$ , o número de estruturas é muito grande, então foi empregado o RMSD para comparar e selecionar automaticamente as configurações não equivalentes para clusters com 27 átomos. O programa utilizado<sup>68</sup> calcula o RMSD e usa esse parâmetro para comparar a similaridade entre as configurações. Se o RMSD de duas estruturas tiver valores muito próximos (na ordem de 0,2 Å), significa que essas estruturas são equivalentes e, portanto, uma delas é excluída.

Após os cálculos finais, apenas a configuração de mais baixa energia de cada composição de todos os tamanhos abordados (13 e 27 átomos) foram utilizadas nos cálculos de frequência. Dessa forma, apenas as estruturas termodinamicamente mais estáveis foram avaliadas, o que, por sua vez colaborou na redução do custo computacional.

## 4.5 Propriedades Físico-Químicas

### 4.5.1 Energias de Ligação e Excesso

A energia de excesso por átomo,  $E_{exc}$ , mede a estabilidade de uma liga em relação aos clusters puros usados para gerá-los.  $E_{exc}$  das ligas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}$  é dado por:

$$E_{exc}(\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}) = \frac{1}{n} \left[ E(\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}) - m \frac{E(\text{Ni}_n)}{n} - (n-m) \frac{E(\text{Pd}_n)}{n} \right]. \quad (4.8)$$

Nesta equação  $E(\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m})$  é a energia total da liga, enquanto  $E(\text{Ni}_n)$  e  $E(\text{Pd}_n)$  é a energia total dos clusters unários.

A energia de ligação por átomo,  $E_b$ , é a energia necessária para quebrar as ligações da estrutura.  $E_b$  foi obtida a partir da seguinte equação:

$$E_b = \frac{1}{n} [E(\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}) - mE(\text{Ni}) - (n-m)E(\text{Pd})], \quad (4.9)$$

onde  $E(\text{Ni})$  e  $E(\text{Pd})$  são, respectivamente, as energias totais dos átomos de Ni e Pd.

### 4.5.2 Momento Magnético e gap HOMO-LUMO

Para caracterizar o sistema  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}$ , calculamos o momento magnético total  $m_{tot}$  para entender como o magnetismo se comporta quando o tamanho e as composições mudam. Outra propriedade conveniente para avaliar um sistema é o gap HOMO-LUMO, uma vez que clusters com um pequeno gap tendem a ter uma alta reatividade química. Em moléculas, o orbital HOMO (do inglês *highest occupied molecular orbital*), corresponde ao orbital ocupado de energia mais elevada enquanto o LUMO (do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*) se trata do orbital desocupado de mais baixa energia, a diferença entre as energias desses dois orbitais fornece a facilidade com que os elétrons poderiam ser transferidos entre esses dois orbitais. Contudo, como o pacote computacional VASP é destinado à cálculos do estado sólido, o arquivo OUTCAR,

que contém as informações eletrônicas e energéticas das estruturas, fornece as bandas de condução e valência, que aqui serão tratadas, respetivamente, como os orbitais LUMO e HOMO. Esses dois orbitais apresentam as energias  $E_{LUMO}^i$  e  $E_{HOMO}^i$ . O gap HOMO-LUMO é obtido por:

$$E_{gap}^i = E_{LUMO}^i - E_{HOMO}^i. \quad (4.10)$$

Como no VASP os componentes de spin são encontrados de maneira separada, foi utilizado o índice  $i$  para representar o gap de cada componente e o gap *global*. Desse modo, para o gap da componente de spin de maior valor,  $i = maior$ , já no caso do gap da componente de spin de menor valor,  $i$  é denotado como *menor*. Ao considerar os dois valores anteriores na contribuição global para o gap, é obtido o  $E_{gap}^{global}$ . Esse último, fornece uma ideia genérica sobre a estrutura eletrônica e corresponde ao valor que de fato seria encontrado experimentalmente.

### 4.5.3 Energia de adsorção

A energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) é parâmetro importante ao avaliar a adsorção de uma espécie química a uma superfície, fornecendo uma medida quantitativa a cerca das interações entre adsorvato e adsorvente. Portanto, é uma propriedade muito importante na avaliação da HER com catalisadores sólidos, como é o caso deste trabalho. A energia de adsorção entre o cluster e o átomo de hidrogênio foi obtida por meio da seguinte equação:

$$E_{ads} = E_{tot}^{cluster-H} - \left( E_{tot}^{cluster} + E_{tot}^H \right), \quad (4.11)$$

$E_{tot}^{cluster-H}$  é a energia total da configuração formada pelo sistema adsorvente-adsorvato (cluster-átomo de hidrogênio),  $E_{tot}^{cluster}$  é a energia total do cluster isolado e  $E_{tot}^H$  é a energia total do átomo H.

### 4.5.4 Propriedades Estruturais

#### 4.5.4.1 Número de coordenação efetivo e comprimento de ligação médio ponderado

Neste trabalho, foi usado o número de coordenação efetivo ( $ECN_i$ , do inglês *Effective Coordination Number*), e o comprimento de ligação médio ponderado,  $d_{av}^i$ , para fornecer informações sobre o ambiente químico em torno de qualquer átomo  $i$ . O  $ECN_i$  é calculado como:<sup>69, 70, 71, 59</sup>

$$ECN_i = \sum_j \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right], \quad (4.12)$$

onde  $d_{ij}$  é a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ , a  $d_{av}^i$  é obtida da seguinte forma:<sup>71</sup>

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}. \quad (4.13)$$

Portanto, um método auto-consistente pode ser empregado para atingir os valores finais de  $d_{av}^i$  após algumas iterações e, então, é utilizado para atingir o  $ECN_i$ .<sup>70, 71</sup> Também foram calculados os valores médios de  $ECN_{av}$  e  $d_{av}$  para todos os átomos:<sup>70</sup>

$$ECN_{av} = \frac{1}{n} \sum_i ECN_i \quad (4.14)$$

e

$$d_{av} = \frac{1}{n} \sum_i d_{av}^i, \quad (4.15)$$

com  $n$  sendo o número de átomos no cluster.

#### 4.5.4.2 Parâmetro de ordem química

Apesar de  $ECN_{av}$  e  $d_{av}$  serem muito úteis para entender a característica de um cluster, esses parâmetros não podem fornecer informações sobre como os diferentes átomos estão ligados em uma liga metálica.<sup>69, 70</sup> Por isso utilizamos o parâmetro de ordem química ( $\sigma$ ) para caracterizar o grau de miscibilidade, que é calculado como:<sup>70, 72</sup>

$$\sigma = \frac{N_b^{\text{Ni-Ni}} + N_b^{\text{Pd-Pd}} - N_b^{\text{Ni-Pd}}}{N_b}, \quad (4.16)$$

onde  $N_b^{\text{Ni-Ni}}$  e  $N_b^{\text{Pd-Pd}}$  são, respectivamente, o número de ligações que os átomos de níquel e paládio fazem consigo mesmos, e  $N_b^{\text{Ni-Pd}}$  são ligações heterogêneas. Aqui, o número total de ligações do cluster é  $N_b = N_b^{\text{Ni-Ni}} + N_b^{\text{Pd-Pd}} + N_b^{\text{Ni-Pd}}$ . Se os valores de  $\sigma$  estiverem próximos de 1, indica uma tendência de segregação de determinado elemento, enquanto  $\sigma = -1$  indica a distribuição homogênea ideal.

#### 4.5.4.3 Volume, densidade e distância radial média

Para obter a densidade e o volume do cluster, aplicamos a mesma metodologia que foi descrita por Mendonça et al (2021),<sup>73</sup> onde os volumes totais são estimados com uma integração numérica do volume interno da superfície covalente do nano-cluster usando integração de *Monte Carlo*.<sup>73</sup> A densidade é posteriormente calculada simplesmente como a razão entre a massa e o volume da estrutura.<sup>73</sup>

A distância radial média  $D_{av}$  é a média das distâncias atômicas de cada átomo em relação ao centro geométrico do cluster. Se vários átomos estiverem distantes do

centro,  $D_{av}$  é grande, enquanto que se os átomos estiverem concentrados próximos ao centro geométrico,  $D_{av}$  apresentará um valor pequeno.

Outra variável relacionada ao tamanho do clusters é o raio médio,  $R_{av}$ , que é dado como:

$$R_{av} = \frac{1}{2} (R_{GRAV} + R_{esf}), \quad (4.17)$$

onde  $R_{GRAV}$  é a maior distância entre um átomo e o centro de gravidade do aglomerado.  $R_{esf}$  é metade da maior distância entre dois átomos no cluster.

#### 4.5.4.4 Under coordination number (UC) e raiz quadrada do desvio médio (RMSD)

O parâmetro *under coordination number* é a razão entre o número de átomos de um elemento na superfície do cluster e o número total de átomos deste elemento no cluster.<sup>59, 74</sup> Esta propriedade indica a tendência de um dado elemento ocupar a superfície<sup>59</sup> da estrutura. Se  $UC$  estiver próximo de 1, esta espécie tende a ocupar a superfície, enquanto se o valor for próximo de zero a maioria destes átomos estão em posições centrais.

A raiz quadrada do desvio médio ( $RMSD$ , do inglês *Root Mean Square Deviation*) das posições atômicas é outra propriedade relevante para ajudar a explicar o comportamento das nanoligas; dado que o  $RMSD$  pode medir o quanto uma liga muda quando são comparadas as suas geometrias com as das suas estruturas pai. Análises  $RMSD$  foram realizadas usando algoritmo de sobreposição obtido de modo semelhante ao utilizado por Marques et al (2010).<sup>68</sup>

#### 4.5.5 Correlação de Spearman

O coeficiente de correlação de Spearman,  $\rho_s$ , é um parâmetro estatístico para avaliar correlações entre duas ou mais variáveis. Este método não se restringe a relações lineares entre as variáveis, mas sim a relações monotônicas. O  $\rho_s$  avalia quão bem uma função monotônica arbitrária é capaz de descrever a relação entre parâmetros distintos, sem inferir sobre a distribuição de frequência destes. Se a relação entre as variáveis exibe características não lineares, o  $\rho_s$  pode descrevê-la com precisão.<sup>75, 76</sup>

Se tivermos dois vetores  $x$  e  $y$ , a força da associação dessas variáveis pode ser medida usando o  $\rho_s$ .<sup>75, 76</sup> O coeficiente de correlação de Spearman da amostra é calculado após ambos  $x$  e  $y$  serem transformados em valores entre 1 e  $N$  ( $N$  é o número de elementos na amostra).<sup>76</sup> Desta forma, o  $\rho_s$  é definido pela razão entre a covariância de  $x$  e  $y$  e o produto de seus desvios padrões ( $\sigma_x \sigma_y$ ), da seguinte forma:

$$\rho_s = \frac{cov(x, y)}{\sigma_x \sigma_y}. \quad (4.18)$$

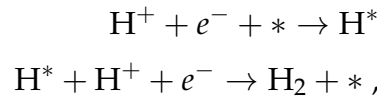
O  $\rho_s$  varia de  $-1$  a  $1$ , então é possível inferir se existe uma relação direta ou inversa pelo sinal do coeficiente. Os resultados próximos a esses dois extremos indicam que há altas correlações entre as propriedades.

## 4.6 Energia de Gibbs

A energia de Gibbs ( $G$ ) é um parâmetro importante ao se avaliar um processo. No presente trabalho para a descrição das reações HER nos clusters por meio de cálculos DFT, foi empregado o modelo do Eletrodo Computacional de Hidrogênio (CHE, do inglês *Computational Hydrogen Electrode*) proposto por Nørskov et al.<sup>77</sup> em 2005. Este modelo consegue descrever a mudança da densidade de corrente em condição de equilíbrio, assumindo que a transferência de elétrons entre a superfície do catalisador e a molécula é instantânea e, conseqüentemente, não influencia na cinética da reação. Assim, dado que o próton se difunde muito rapidamente em solução, apenas as etapas de adsorção e dessorção poderiam atuar como determinantes na cinética da reação.<sup>77, 33</sup>

Para obter  $G$ , o eletrodo reversível de hidrogênio (RHE, do inglês *reversible hydrogen electrode*) foi empregado como referência. Em potencial zero, a reação  $1/2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + e^-$  é considerada em equilíbrio ( $\Delta G = 0$ ).<sup>78, 79</sup>

No CHE cada etapa elementar é representada pela adição ou remoção de um par próton-elétron,<sup>80</sup> temos, por exemplo a seguintes etapas para a HER:



Então o  $\Delta G$  de cada etapa seria dado por:<sup>80</sup>

$$\Delta G_1 = G^{*-H} - G^* - [\mu(\text{H}^+) + \mu(e^-)] \quad (4.19)$$

e

$$\Delta G_2 = G^* + G^{\text{H}_2} - G^{*-H} - [\mu(\text{H}^+) + \mu(e^-)], \quad (4.20)$$

em que  $G^*$  corresponde à energia de Gibbs do adsorvente,  $G^{\text{H}_2}$ , a do adsorvato,  $G^{*-H}$  é a energia do adsorvato e adsorvente ligados,  $\mu(\text{H}^+)$  e  $\mu(e^-)$  são os potenciais químicos do próton e do elétron.<sup>80</sup> A energia livre da molécula  $\text{H}_2$  pode ser obtida por:<sup>81, 80</sup>

$$\mu(\text{H}^+) + \mu(e^-) = \frac{1}{2}G^{\text{H}_2}. \quad (4.21)$$

Como a reação global é equivalente a do RHE, temos que  $\Delta G = 0$ , e pelas equações acima, pode-se notar que  $\Delta G_1$  e  $\Delta G_2$  possuem o mesmo módulo e sinais opostos. Por esse motivo, o módulo de uma dessas etapas corresponde à “barreira” de reação, ou energia mínima necessária para que a reação ocorra.

De modo geral, a energia livre de Gibbs de uma espécie química pode ser calculada como:<sup>82, 79</sup>

$$G = E_{tot} + ZPE + \int C_p dT - TS, \quad (4.22)$$

onde  $E_{tot}$  é a energia total alcançada pelos cálculos DFT,  $\int C_p dT$  é a contribuição entálpica,  $-TS$  correspondem aos efeitos entrópicos ( $T$  corresponde à temperatura e  $S$  à entropia).<sup>82, 79</sup> O  $ZPE$  é a energia de ponto zero (abordada na seção 3.4.10). Para obter os valores de  $-TS$  e  $\int C_p dT$  foi utilizado o Ambiente de Simulação Atômica (ASE, do inglês *atomic simulation environment*)<sup>83</sup> a uma temperatura de 298,15 K. O termo  $\int C_p dT$  é dado por:<sup>79</sup>

$$\int C_p dT = \sum_i \frac{E_{vib}^i}{e^{\frac{E_{vib}^i}{k_B T}} - 1}, \quad (4.23)$$

enquanto  $S$  é obtida por meio da equação:

$$S = k_B \sum_i \frac{E_{vib}^i}{k_B T \left( e^{\frac{E_{vib}^i}{k_B T}} - 1 \right)} - \ln \left( 1 - e^{\frac{-E_{vib}^i}{k_B T}} \right), \quad (4.24)$$

em que  $E_{vib}^i$  e  $k_B$  correspondem, respectivamente, à energia do modo vibracional  $i$  e à constante de Boltzmann.<sup>79</sup> E o  $\Delta G$  é obtido pela expressão:

$$\Delta G = G^{cluster-H} - \left( G^{cluster} + \frac{1}{2} G^{H_2} \right), \quad (4.25)$$

em que  $G^{cluster-H}$  corresponde à energia livre de Gibbs da configuração com hidrogênio adsorvido e  $G^{cluster}$  é o valor de  $G$  do cluster isolado. A pressão de  $H_2$  foi mantida em condição padrão de 1 bar para o cálculo de  $G$  em todos os sistemas avaliados (clusters e ligas de 13 e 27 átomos).

## 4.7 Distribuição de cargas

Com o intuito de avaliar os sítios de adsorção, foram obtidas as cargas parciais dos átomos dos clusters isolados por meio do método **DDEC6**<sup>53, 84</sup> para os clusters puros. Também foram calculadas as cargas das configurações adsorvidas para mensurar a transferência de carga na adsorção de hidrogênio atômico. A transferência de carga do cluster para o átomo de hidrogênio pode ser dada por:

$$\Delta Q = Q^{cluster-H} - Q^{cluster}, \quad (4.26)$$

onde  $Q^{cluster-H}$  é a carga do *cluster* ligado ao átomo H, e  $Q^{cluster}$  é a carga do cluster isolado. No entanto, como o somatório das cargas dos átomos do adsorvato e as dos átomos do cluster são iguais a zero, a carga transferida é aproximadamente igual em módulo à carga do átomo H adsorvido ( $Q$ ), portanto, a variação da carga dos clusters é negativa e  $\Delta Q \simeq Q$ .

## 5 Avaliação das Propriedades Físico-Químicas dos Nanoclusters e Nanoligas

### 5.1 Resultados dos Clusters Unários

Todos os resultados relativos aos cálculos de convergência dos clusters de 13 átomos e os cálculos de triagem dos clusters unários de 27 e 41 átomos podem ser verificados, respectivamente, nos Apêndices A e B (seções B.1 e B.2). Com base nos resultados do teste de convergência foram escolhidas as estruturas de menores energias totais, que foram utilizadas como referências no cálculo das energias relativas, do Ni (seção A.1 do anexo A) e do Pd (seção A.2 do anexo A) para a geração das ligas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$ . Desse modo, nas próximas seções trataremos dos resultados obtidos após os cálculos finais correspondente às estruturas selecionadas após a triagem vista no Apêndice B.

#### 5.1.1 Resultados dos clusters de 27 e 41 átomos

Após os cálculos finais mais acurados, foram avaliadas as propriedades físico-químicas dos clusters de 27 e 41 átomos, estes dados estão disponíveis de forma mais detalhada no Apêndice C que apresenta as propriedades de todos os clusters unários de 27 e 41 átomos. As figuras 29, 30, 31 e 32, demonstram que há uma grande variabilidade dentre as estruturas abordadas apesar de haver agrupamento de pontos em determinadas regiões do gráfico em algumas propriedades como a densidade e o RMSD.

Tabela 3 – Simetria (grupo espacial) e número de átomos no “core” para cada cluster unário de menor energia.

| Cluster          | Simetria | Core |
|------------------|----------|------|
| Ni <sub>13</sub> | $C_{3v}$ | 0    |
| Ni <sub>27</sub> | $C_1$    | 3    |
| Ni <sub>41</sub> | $C_s$    | 7    |
| Pd <sub>13</sub> | $C_2$    | 0    |
| Pd <sub>27</sub> | $C_1$    | 2    |
| Pd <sub>41</sub> | $C_{3v}$ | 7    |

É notado em clusters de 27 átomos, que estruturas de Ni apresentam maior variação de  $\Delta E_{tot}$  entre si, enquanto em clusters de 41 átomos, são as estruturas de Pd que apresentaram a maior variação de  $\Delta E_{tot}$  (Figura 11). Há um aumento expressivo do

tamanho do “core” ao elevar o tamanho das estruturas de 27 para 41 átomos, como pode ser visto tanto na Figura 11 como na Tabela 3. Além disso, os clusters maiores tendem a ser mais simétricos que os menores (Figura 11 e Tabela 3). O cluster  $\text{Pd}_{41}$  de mais baixa energia (com  $\Delta E_{tot} = 0$ ), por exemplo, possui uma geometria muito similar ao de um fragmento *fcc* (do inglês *face-centered cubic*), o que pode ser visto na Figura 11.

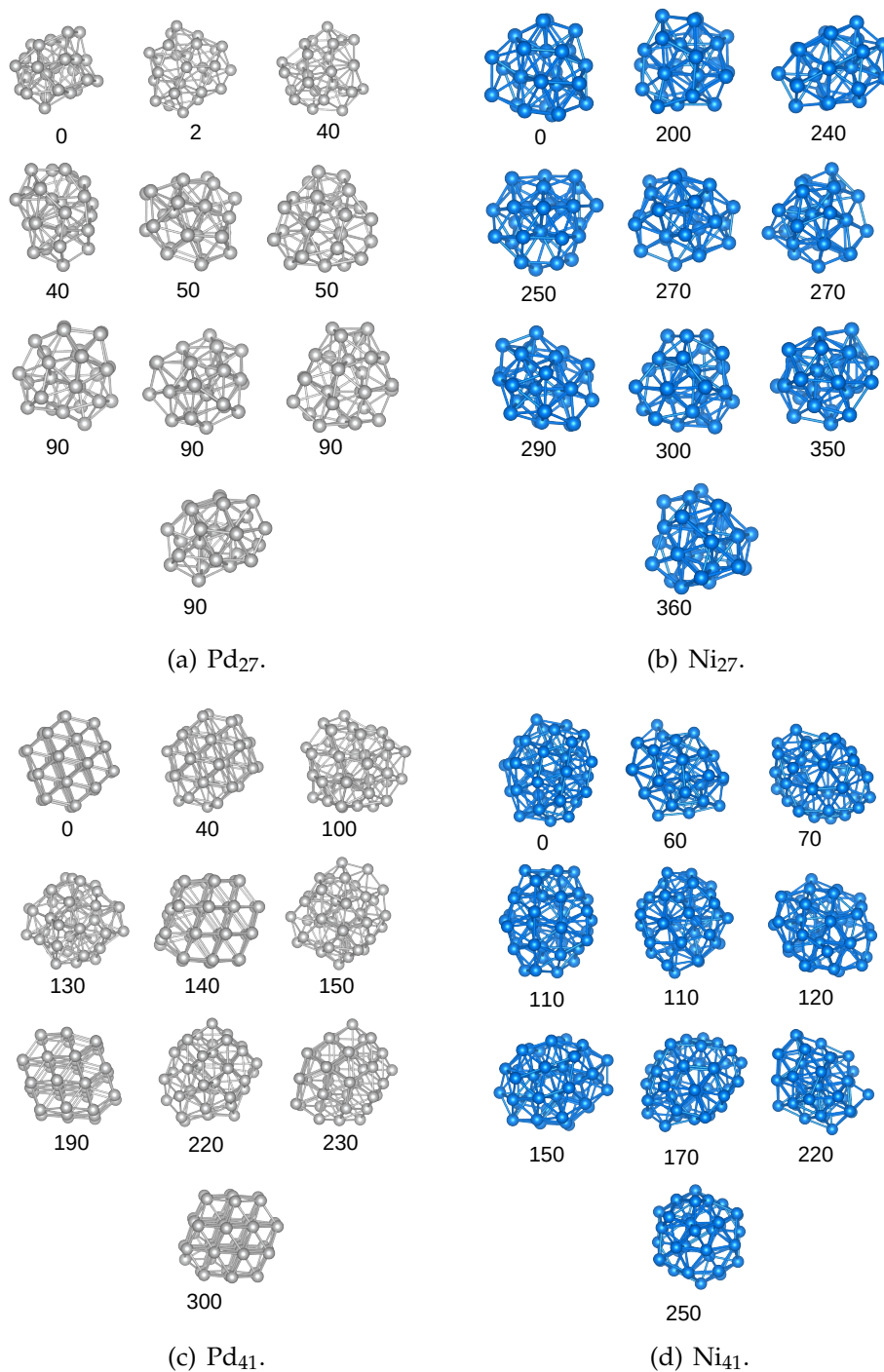


Figura 11 – Energia relativa ( $\Delta E_{tot}$  em meV) para as 10 geometrias de menores energias de cada sistema. Reproduzido da Ref. 3 com a permissão da *Royal Society of Chemistry*.

A Figura 12 apresenta a energia de ligação ( $E_b$ ) para cada sistema. Foi observado, em estruturas de mesmo tamanho, que clusters de Ni tendem a apresentar  $E_b$  mais baixas que os de Pd, e que, considerando a mesma espécie, ao aumentar o tamanho, há uma elevação da  $E_b$ , como pode ser visualizado na Figura 12.

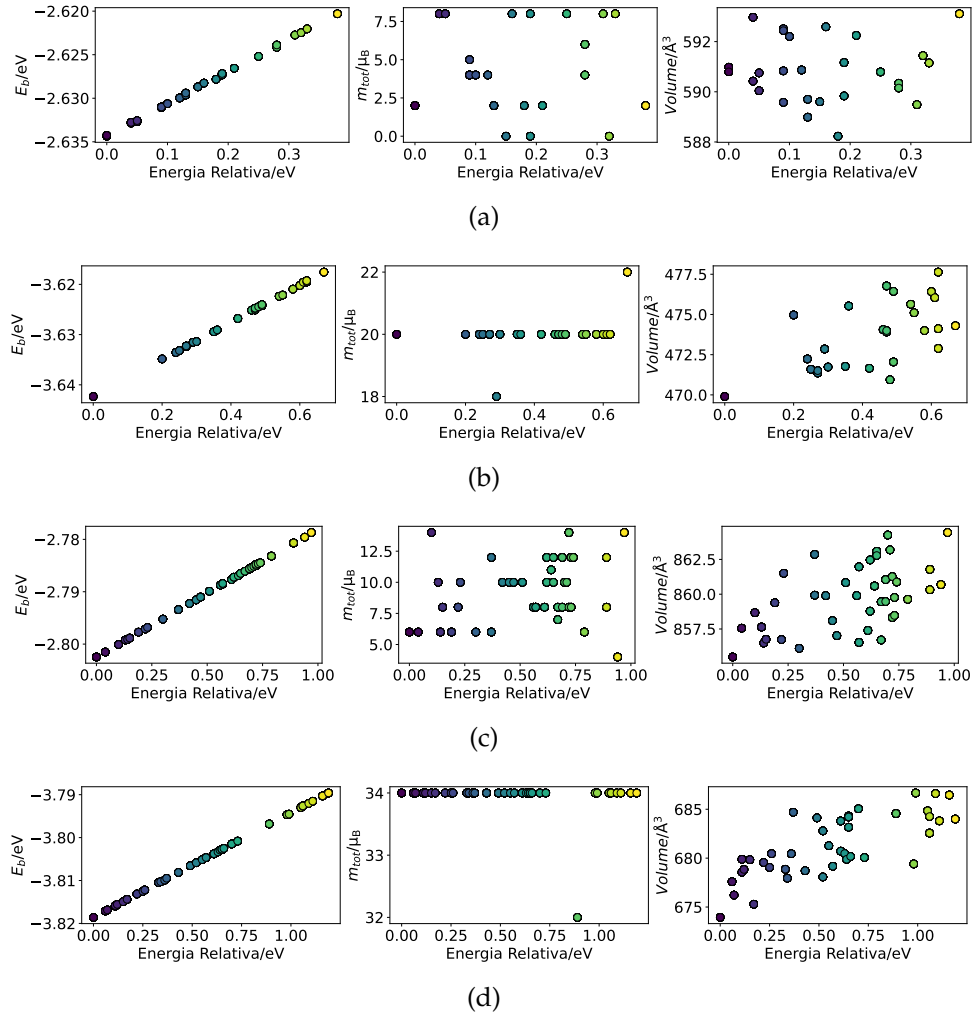


Figura 12 – Propriedades físico químicas de todas as geometrias avaliadas nos clusters unários: em (a), clusters Pd<sub>27</sub>, em (b), clusters Ni<sub>27</sub>, em (c), clusters Pd<sub>41</sub> e em (d), clusters Ni<sub>41</sub>. Os cálculos foram realizados a nível DFT, com energias de corte de 438, 351 eV para os clusters de níquel, e 400, 605 eV para os clusters de paládio.

Essa diminuição da  $E_b$  com o aumento do tamanho em clusters metálicos não é novo, e já foi notada por muitos autores.<sup>36, 27, 25, 26, 37</sup> É sabido que o aumento do tamanho dos clusters faz com que as propriedades dos mesmos tendam às observadas na fase *bulk* (quando há um número incontável de átomos),<sup>85</sup> o que explica essa diminuição de  $E_b$ .

Pela Figura 12, nota-se que  $m_{tot}$  varia mais em clusters de Pd do que em Ni. É importante ressaltar que apenas o átomo de níquel apresenta um momento magnético

considerável. Os resultados dos cálculos mostram que os valores de  $m_{tot}$  variam muito para clusters de paládio, na verdade, pode-se observar que a variação de  $m_{tot}$  possui correlação com a variação do volume desses materiais. Uma mudança da geometria pode promover alteração em  $m_{tot}$  como pode ser visto nas linhas (a) e (c) da Figura 12. Além disso, verifica-se que o aumento do tamanho dos clusters de níquel de 27 para 41 provoca uma elevação considerável em  $m_{tot}$ , como se verifica nas Figuras 12 (b) e 12 (d), o mesmo não é observado no caso dos clusters de Pd.

A partir da análise do volume em função da energia relativa, Figura 12, constata-se que as geometrias de menor energia relativa possuem os menores volumes (e, consequentemente, as densidades mais elevadas, como mostrado no Apêndice C), sendo portanto mais estáveis que as estruturas menos compactas, de maior volume. Desse modo, com exceção do sistema de paládio de 27 átomos, foi selecionada a geometria de menor volume de cada sistema unário para gerar as nanoligas.

No caso do Pd<sub>27</sub>, a estrutura mais estável possui um volume intermediário, como pode ser visto na Figura 12 (a). Essa geometria possui um “core” menor que a do Ni<sub>27</sub>, como mostrado na Tabela 3, o que provavelmente diminui a tensão exercida pelos átomos do core sobre os átomos da superfície, o que deve contribuir para estabilizar a estrutura.

## 5.2 Resultados para ligas

Os resultados dos cálculos de triagem das ligas NiPd abordadas no presente trabalho podem ser vistos no Apêndice D. Conforme mostrado na figura 33, o comportamento observado para a energia ligação foi muito similar em todos os tamanhos observados, enquanto, no caso da  $E_{exc}$  há um achatamento da curva com o aumento do tamanho. Após a realização dos cálculos de triagem das ligas, houve a seleção das estruturas para realização de cálculos finais, os resultados para todas as propriedades avaliadas podem ser vistos no Apêndice E (Figuras 34, 35, 36, 37, 38 e 39). Na próxima seção serão abordadas as características geométricas das configurações putativas mínimas globais (pGMCs, do inglês *putative global minimum configurations*) encontrados neste trabalho e as principais propriedades estruturais e eletrônicas avaliadas.

### 5.2.1 Avaliação das Características Geométricas dos pGMCs

Como pode ser constatado ao observar a Figura 13, e como demonstrado no Apêndice A, neste trabalho os clusters de 13 átomos de níquel e paládio de mais baixa energia não apresentam geometria icosaédrica, o que pode ser visto na Figura 13. Este resultado é diferente dos resultados encontrados nas Refs. 25, 86, 87, 27, 36, 7, 88, 89, 90 que apresentaram a geometria icosaédrica como a mais favorável no caso de clusters

de Ni e Pd de treze átomos. Desse modo, como as nanoligas foram geradas a partir dos pais mais estáveis de cada cluster unário, essas ligas não apresentaram um *core*, dado que as estruturas unárias também não o possuem. Como mostrado na Figura 13, somente a partir dos clusters de 27 átomos há átomos mais internos, enquanto um núcleo bem definido é visto apenas em clusters e nanoligas de 41 átomos. Desse modo, os fenômenos “*core-shell*” só podem ser avaliados nos clusters maiores.

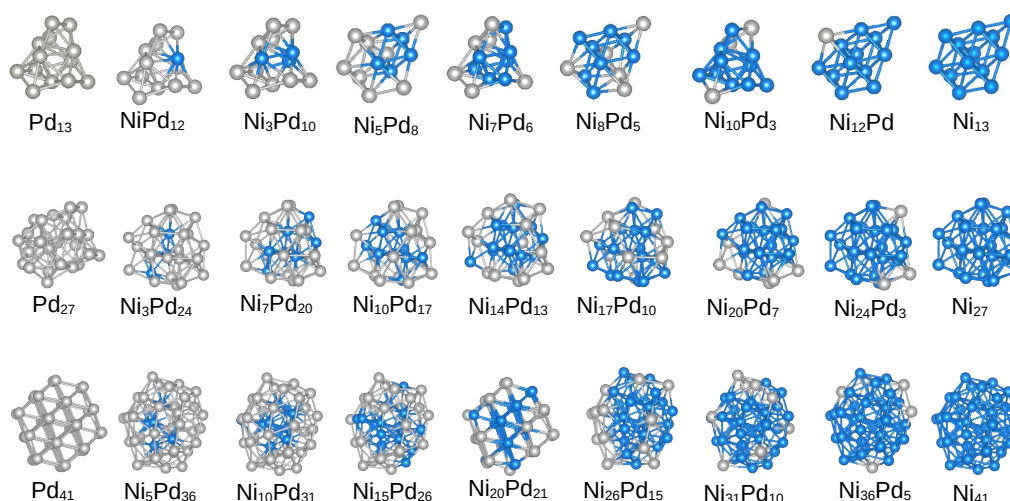


Figura 13 – Representação dos mínimos putativos globais de cada cluster. De cima para baixo, clusters de 13, 27 e 41 átomos. Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438, 351 eV. Reproduzido da Ref. 3 com a permissão da *Royal Society of Chemistry*.

Enquanto na fase *bulk* o níquel e o paládio são miscíveis em uma grande variedade de composições,<sup>29, 30</sup> em nanopartículas a solubilidade pode variar muito com tamanho,<sup>30</sup> contudo, em nanoligas, há uma notável segregação entre os metais como observado pela Ref. 91 em simulações de Monte Carlo (MC) com o método *embedded atom* de nanoligas NiPd com 100 átomos em diferentes temperaturas.<sup>91</sup> Pela Figura 13, verifica-se que o Ni tende a ocupar o “*core*” do cluster enquanto o Pd ocupa preferencialmente o “*shell*” como descrito por Ref. 24.

O comportamento observado nas ligas NiPd se deve ao fato de os átomos pequenos tendem a posições intersticiais, e o elemento com energia de superfície mais baixa têm uma propensão para segregar para a superfície.<sup>12</sup> Como o átomo de níquel, além de ser menor que o de paládio,<sup>92, 93, 94</sup> apresenta uma energia superficial superior ao Pd.<sup>95, 96</sup> O que facilita a segregação dessa espécie para o “*core*”.

Há ainda uma clara tendência dos átomos de níquel se manterem juntos ao diminuir a quantidade dos mesmos no cluster, enquanto no caso do Pd ocorre uma

situação inversa, o paládio tende a segregar para a superfície em pequenas “ilhas”, de tal forma que à medida que o número desse átomo diminui, pode ser visto até mesmo um átomo isolado na superfície do cluster. Esse fenômeno confere, portanto, uma maior estabilidade à liga.

Além disso, é observado que as ligas de 27 e 41 átomos adotaram preferencialmente as configurações mais esféricas atribuídas dos clusters  $\text{Ni}_{27}$  e  $\text{Ni}_{41}$ , em detrimento das geometrias dos clusters de Pd. Dado que as estruturas de 27 e 41 átomos possuem núcleos, a adoção de geometrias mais esféricas pode auxiliar na redução da tensão exercida pelos átomos do núcleo sobre os da superfície, o que estabiliza essas estruturas. Assim, as ligas de 13 átomos, que não apresentam “core”, não seguem a mesma tendência observada nos clusters maiores, dado que não haveria nenhum incremento na estabilidade dessa liga ao adotar a forma mais esférica, no caso das ligas de 13 átomos há 4 ligas geometricamente semelhantes ao  $\text{Pd}_{13}$  e outras 3 adotam geometria do  $\text{Ni}_{13}$ , uma distribuição muito mais equilibrada entre os dois pais que no caso dos demais tamanhos.

### 5.2.2 Propriedades eletrônicas das nanoligas

A energia de excesso e a energia de ligação exibem padrão semelhante ao mostrado pelos cálculos de triagem, com diminuição de  $E_b$  com o aumento da quantidade de Ni e  $E_{exc}$  apresentando a forma semelhante a uma parábola, como mostrado na Figura 14. Assim como nos cálculos anteriores é perceptível um achatamento da curva de  $E_{exc}$  e aumento do módulo de  $E_b$  com a elevação do tamanho dos clusters. Ademais, mostrado na Figura 14, os clusters de com composições de Ni entre 37 % e 39 % foram os que as pGMCs com as menores energias de excesso, o que explica o deslocamento de  $E_{exc}$  para a esquerda.

A geometria das estruturas pode influenciar na propriedades estruturais e eletrônicas dos clusters, por exemplo, ao comparar o momento magnético,  $m_{tot}$  do  $\text{Pd}_{13}$  observado por Xing et al (2016) (em torno de  $6 \mu_b$ )<sup>38</sup> com os resultados que obtidos neste trabalho, há uma notável discrepância entre os resultados, dado que o  $m_{tot}$  atingiu  $8 \mu_b$  e o módulo da energia de ligação se situa entre 2,0 eV e 2,5 eV ( ver Figura 14 e a 34 do Apêndice E). Enquanto a  $E_b$  do cluster de níquel de tamanho similar apresenta valores próximos aos encontrados pelas Refs. 25 e 86, de 3 e 3,5 eV.

Além disso, o aumento do tamanho proporciona mudanças nas propriedades eletrônicas, energéticas e estruturais, dos clusters.<sup>36, 27, 87, 86, 25, 85, 7, 38</sup> O que pode ser verificado, pela diminuição da  $E_b$ , e do  $E_{gap}^{global}$  com a elevação do tamanho, o que é percebido tanto em clusters unários como nas nanoligas (clusters binários).

Há uma alteração nas propriedades físico-químicas das nanoligas ao mudar a

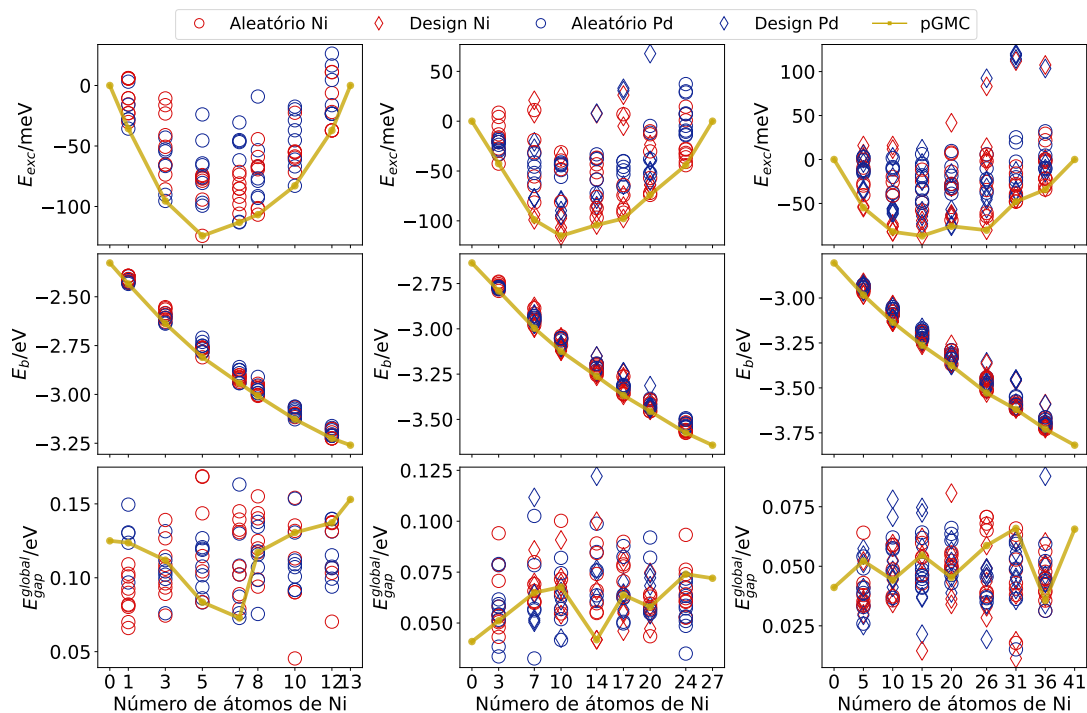


Figura 14 – Propriedades eletrônicas dos sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$ ,  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$  e  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{41-m}$ . Os clusters bimetálicos em que todas as possíveis configurações foram geradas ou que foram geradas aleatoriamente são designados como aleatórios, enquanto configurações geradas via design principles são designadas por *design*. A linha dourada atravessa os pontos de pGMCs. Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV.

sua composição o que permite, assim como em ligas *bulk*, um maior controle quanto às características desejadas de cada nanoliga,<sup>12</sup> como observado na Figura 14, foi notado que as nanoligas tendem a ter propriedades eletrônicas com valores intermediários aos apresentados pelos clusters unários. Caso se verifique clusters binários ricos em Pd, vemos que suas propriedades eletrônicas são mais próximas aos dos clusters de paládio, já em nanoligas ricas em Ni, suas propriedades são próximas às dos clusters de Ni, em composições intermediárias, as propriedades são também intermediárias.

Os valores de gap HOMO-LUMO são importantes descritores da reatividade de uma molécula. Moléculas os clusters com altos valores de  $E_{\text{gap}}^{\text{global}}$  são pouco polarizáveis, e, por isso, são denominados de espécies químicas “duras”. Espécies químicas de “moles”, ou seja, altamente polarizáveis apresentam baixos valores de  $E_{\text{gap}}^{\text{global}}$ . Desse modo, altos valores de  $E_{\text{gap}}^{\text{global}}$  são implicam em alta estabilidade enquanto baixos valores implicam em uma maior reatividade dessa molécula. Baixos valores de gap implicam em uma maior facilidade de transferência de eletrônica do doar para oceptor de elétrons.<sup>97</sup> Grande parte das ligas avaliados apresentaram baixos  $E_{\text{gap}}^{\text{global}}$  (inferiores à 0,10 eV) sugerem uma elevada reatividade. Esses baixos valores de  $E_{\text{gap}}^{\text{global}}$  podem

facilitar a transferência de elétrons para o átomo de H em HER, o que constitui numa melhora catalítica quando se compara aos unários de Pd, principalmente no caso dos sistemas de 13 átomos.

Há uma diminuição de  $E_{gap}^{global}$  com o aumento do tamanho dos clusters. Esse comportamento é mais perceptível em clusters unários (principalmente quando o tamanho variou de 13 para 27 átomos). Dessa maneira, os clusters de paládio e níquel de 27 e 41 átomos devem ser mais reativos que os de seus análogos de 13 átomos.

Foi notado que as ligas mais estáveis (as de menor  $E_{exc}$ ) tendem a ser as que apresentam os menores  $E_{gap}^{global}$ . Como mostrado na Figura 14, apenas as ligas de 13 átomos constituem uma exceção, nesse tamanho as ligas Ni<sub>7</sub>Pd<sub>6</sub> apresentaram os menores gaps enquanto as nanoligas Ni<sub>5</sub>Pd<sub>8</sub> apresentam as energias de excesso mais baixas.

### 5.2.3 Propriedades estruturais das nanoligas

Assim como as propriedades eletrônicas, as propriedades estruturais dos sistemas Ni<sub>m</sub>Pd<sub>n-m</sub> também tendem a apresentar características próximas às da fase *bulk* quando seu tamanho aumenta, como mostrado na Figura 15. Isso foi observado por Johnston et al. <sup>23</sup> e Ferrando et al. <sup>12</sup> ao tratar de clusters e nanoligas. Desta forma, verifica-se que após certo número de átomos, as propriedades das ligas NiPd também tendem a se tornarem mais previsíveis, assim como já foi demonstrado em clusters puros <sup>23</sup>, inclusive em estudos com Ni e Pd. <sup>36, 86, 27, 87, 25, 7</sup> As propriedades estruturais variaram com a alteração da composição, conforme pode ser visto na Figura 15.

Desse modo, como observado na Figura 15, há uma diminuição consistente do volume, com consequente aumento da densidade (ver Figuras 37, 38 e 39 do Apêndice E), com o aumento da quantidade de átomos de Ni na estrutura. Em todos os tamanhos avaliados, nota-se que as estruturas de maior e menor volume correspondem, respectivamente, aos clusters de paládio e de níquel puros, o que é esperado, dado que o Ni possui raio atômico menor que o paládio.

Há um comportamento parabólico na curva do parâmetro de ordem química ( $\sigma$ ), mostrado na Figura 15, muito parecido aos verificados pelas Refs. <sup>58</sup>, em ligas Au<sub>n</sub>TM<sub>55-n</sub> (em que TM corresponde aos metais dopantes Cu, Pd, Ag, Pt), e <sup>59</sup>, ao estudar nanoligas de Al, Zn, Cu e Ag. Esse comportamento indica que até composições próximas a 50 % há um crescimento das ligações entre espécies diferentes, o que provoca uma diminuição de  $\sigma$ , enquanto o aumento da quantidade de níquel promove a elevação das ligações homonucleares, elevando o valor do parâmetro de ordem química novamente.

O  $ECN_{av}$ , dado em número de vizinhos mais próximos (NNN, do inglês *number of nearest neighbors*), apresentou uma variação relativamente alta em nanoligas de 13 e

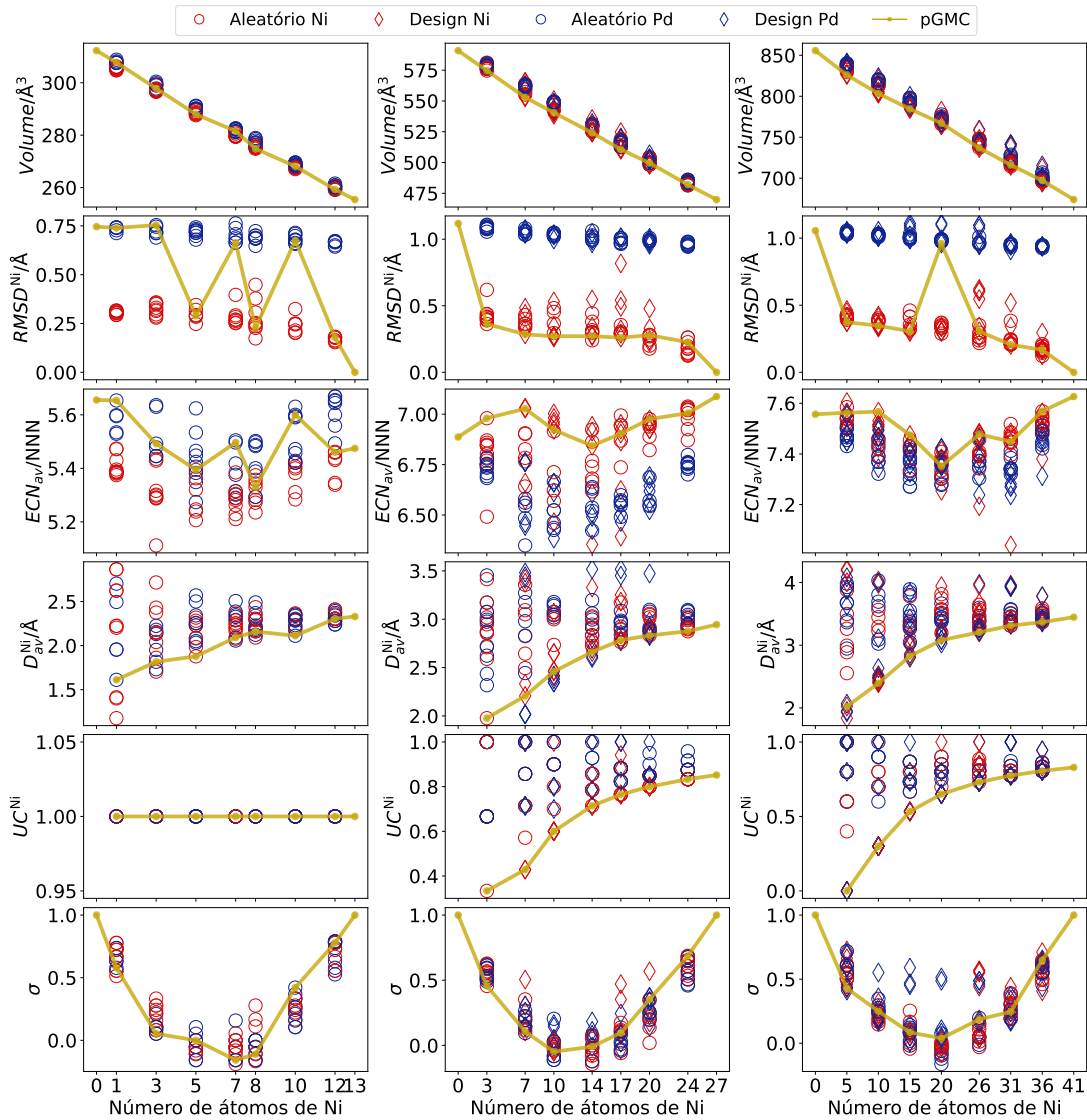


Figura 15 – Propriedades estruturais dos sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$ ,  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$  e  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{41-m}$ . Os clusters bimetálicos em que todas as possíveis configurações foram geradas ou que foram geradas aleatoriamente são designados como aleatórios, enquanto configurações geradas via design principles são designadas por *design*. A linha dourada atravessa os pontos de pGMCs. Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV.

27 átomos, de mais de 0,5 NNN, quando comparadas às ligas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{41-m}$  (Figura 37). Além disso, em sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$ , os clusters gerados a partir do  $\text{Pd}_{13}$  tenderam a apresentar o  $\text{ECN}_{av}$  mais elevado, e as estruturas semelhantes às do  $\text{Ni}_{13}$  apresentaram os menores valores. Nos demais sistemas, nota-se uma inversão dessa tendência, com as nanoligas originadas dos clusters unários apresentando os  $\text{ECN}_{av}$  mais elevados. Há uma elevação do  $\text{ECN}_{av}$  com o tamanho dos sistemas: enquanto clusters  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$  apresentam  $\text{ECN}_{av}$  entre 5 NNN e 6 NNN, em clusters  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{41-m}$  o  $\text{ECN}_{av}$  varia de cerca de 7,0 NNN até mais de 7,6 NNN.

Ao analisar  $D_{av}^{Ni}$  e  $D_{av}^{Pd}$ ,  $UC^{Ni}$  na Figura 15, observa-se que o átomo de níquel tende a assumir valores menores que os do átomo de paládio, o que indica a tendência do Ni a ir para o *core* da nanoliga. Essa afirmação é corroborada pelos  $UC$  dos respectivos átomos: o  $UC^{Ni}$  é inferior a 1 em todas as ligas de 27 e 41 átomos (que possuem  $UC$ ), enquanto o  $UC^{Pd}$  é próximo de 1 em todas as ligas com esses tamanhos (Figuras 37, 38 e 39 do Apêndice E). Como as ligas de 13 átomos não apresentam núcleo, o valor do  $UC^{Ni}$  é 1.

Ao considerar o  $RMSD^{Ni}$ , percebemos uma tendência clara de favorecimento das geometrias das estruturas pais de níquel em ligas 41 e 27 átomos; onde os baixos valores de  $RMSD^{Ni}$  para geometrias de pais Ni evidenciam essa preferência (a única exceção foram os clusters  $Ni_{20}Pd_{21}$ , onde a estrutura de mais baixa energia apresentou geometria próxima ao  $Pd_{41}$ ). Esse mesmo comportamento não é notado em nanoligas de 13 átomos como mostrado na Figura 15, onde há uma melhor distribuição dos clusters que adotam as geometrias do Ni e do Pd (o que também pode ser visto claramente na Figura 13, ao abordar o pGMCs).

O fato de o átomo de níquel apresentar  $ECN_{av}$  mais elevado, indicando a que esta espécie química tende a realizar um número maior de ligações que o Pd, e apresentar  $D_{av}$  e  $UC$  inferiores aos notados para o paládio, contribui para que os átomos de Ni ocupem posições mais próximas ao centro geométrico das ligas (o que pode ser visto nos pGMCs avaliados na seção 5.2.1). Além disso, esses resultados esclarecem ajudar a explicar o porquê de as ligas de 13 átomos seguirem padrões distintos de  $RMSD^{Ni}$  quando comparados aos demais sistemas abordados, essas ligas não possuem núcleo, e portanto, além de não apresentarem os efeitos explanados na seção 5.2.1 (quanto ao tamanho do átomo e a tensão provocada pelos átomos do núcleo sobre a superfície), também não ganhariam nenhuma estabilidade extra se adotassem uma geometria particular. Dessa forma, esses dados corroboram o que foi observado nos pGMCs, onde houve um favorecimento das geometrias mais esféricas dos clusters unários de níquel em detrimento das geometrias dos clusters de Pd em ligas  $Ni_mPd_{27-m}$  e  $Ni_mPd_{41-m}$ , o que não é visto em nanoligas  $Ni_mPd_{13-m}$ , em que as estruturas geradas a partir do  $Pd_{13}$  foram levemente favorecidas.

#### 5.2.4 Correlação de Spearman para os sistemas avaliados

A Figura 16 apresenta os resultados da análise de correlação de Spearman. É possível notar correlação significativa entre o volume e a densidade com a estabilidade para a maioria dos sistemas tratados (especialmente em ligas com mais de 13 átomos). Apenas os  $NiPd_{12}$ ,  $Ni_3Pd_{10}$  e  $Ni_{10}Pd_3$  não apresentam uma correlação significativa entre as propriedades mencionadas anteriormente e a  $E_{exc}$ , como pode ser visto nas Figuras 40, 41 e 42 do Apêndice F, enquanto que em clusters maiores o coeficiente de

Spearman dessas propriedades tende a aumentar.

Do mesmo modo que para a densidade e o volume, observa-se que a correlação de  $D_{av}^{Ni}$  com  $E_{exc}$  aumenta à medida que o tamanho do cluster aumenta. Além disso, essa mesma tendência de aumento da correlação de Spearman com o tamanho pode ser vista tanto para o UC (exceto ligas de 13 átomos, que não possuem essas propriedades) como para  $ECN_{av}$  com o clusters maiores mais fortemente correlacionados com a energia de excesso do que os menores.

O parâmetro  $\sigma$  tem coeficientes de Spearman significativos em determinadas composições, principalmente em sistemas  $Ni_mPd_{13-m}$ , em que composições ricas em paládio, tais como  $Ni_1Pd_{12}$  e  $Ni_3Pd_{10}$ , e àquelas ricas em níquel, como  $Ni_{10}Pd_3$  e  $Ni_{12}Pd_1$ , apresentam alta correlação com  $E_{exc}$ . Nos sistemas maiores, com a exceção das ligas  $Ni_7Pd_{20}$  e  $Ni_5Pd_{36}$ , que apresentam um número de átomos de níquel, o  $\sigma$  não apresentou uma correlação considerável com  $E_{exc}$  (aqui valores do coeficiente Spearman acima de 0,7 são considerados altos, entre 0,5 e 0,7 são moderados e coeficientes com valores abaixo de 0,5 foram tomados como baixos), como é mostrado na Figura 16. Isso indica que essa propriedade não é constitui um marcador adequado da estabilidade dos sistemas maiores, dado que o  $\sigma$  está apenas fracamente correlacionado com a energia de excesso para maioria das ligas de 27 e 41 átomos avaliadas neste trabalho.

Propriedades como  $N_b^{Ni-Ni}$ ,  $N_b^{Pd-Pd}$ ,  $ECN_{av}^{Ni}$  e  $ECN_{av}^{Pd}$  são descritores importantes da estabilidade das nanoligas. Ademais, os clusters binários maiores tendem a apresentar  $ECN_{av}$  mais fortemente correlacionadas à energia de excesso que os menores. Já o  $N_b^{Ni-Pd}$  apresentam correlações fortes apenas para composições em torno de 12.5%, 25.0% e 87.5% de Ni, como é claramente notado na Figura 41 do Apêndice F.

Propriedades como o  $d_{av}$  e o  $d_{av}^{Pd}$  constituem bons descritores da estabilidade em sistemas  $Ni_mPd_{13-m}$  e  $Ni_mPd_{41-m}$  (exceto para algumas composições, como pode ser visto na Figura 16), enquanto  $d_{av}^{Ni}$  não é um bom descritor para a estabilidade da maioria das composições abordadas neste trabalho.

De modo geral, os coeficientes de correlação entre as propriedades eletrônicas e magnéticas abordadas são significativamente inferiores aos notados ao avaliar as propriedades estruturais. Assim, as propriedades estruturais constituem melhores descritores de estabilidade dos clusters avaliados neste estudo do que as propriedades eletrônicas e magnéticas apresentados na Figura 16. Assim, as propriedades estruturais apresentam correlações mais fortes com  $E_{exc}$ , o que indica que essas propriedades são boas para avaliar a estabilidade de determinadas ligas com relação aos clusters puros de mesmo tamanho.

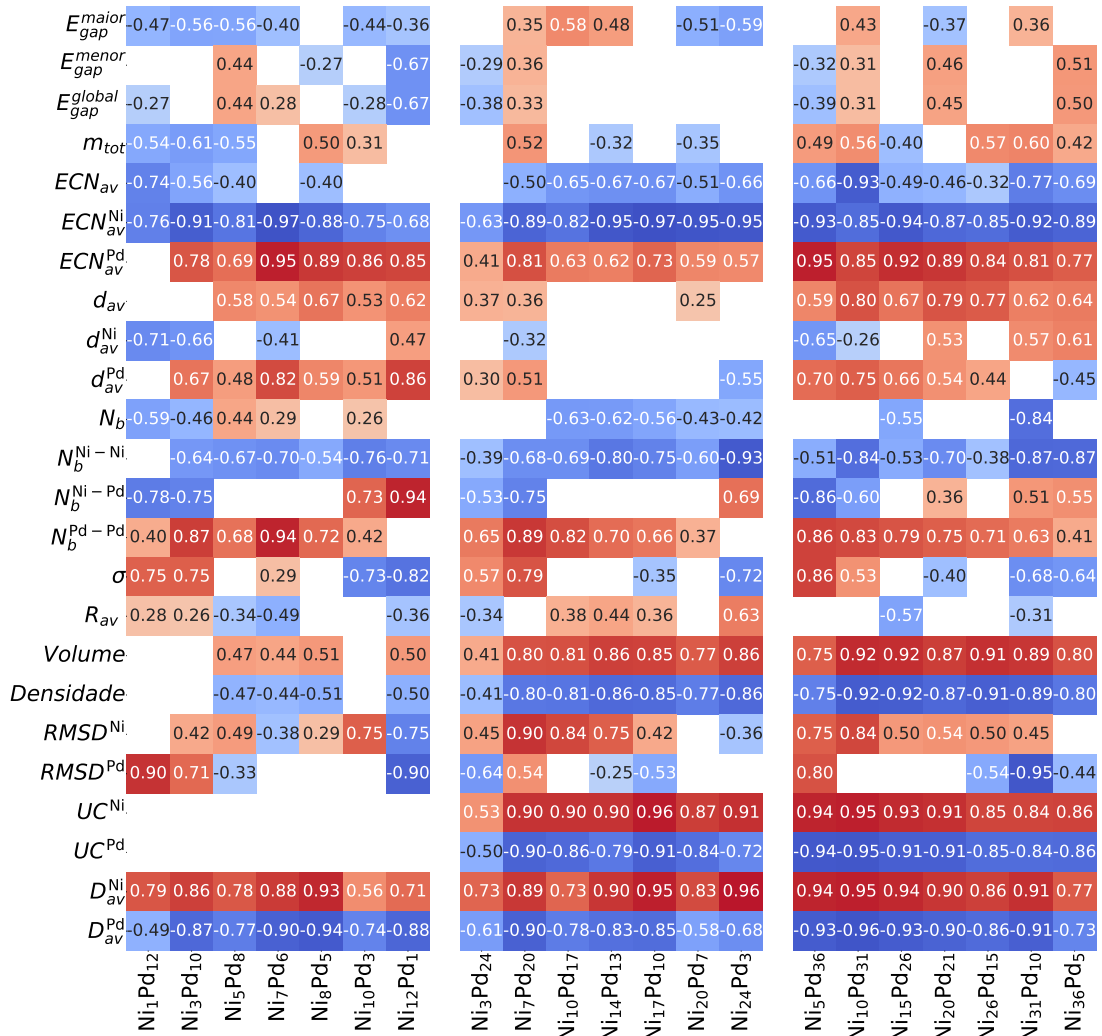


Figura 16 – Coeficientes de Spearman para as propriedades avaliadas dos sistemas  $Ni_mPd_{n-m}$ . Cores em vermelho escuro representam correlações fortemente positivas com a estabilidade (1), e a cor azul escuro representa correlações fortemente negativas com  $E_{exc}$  (próximas de  $-1$ ), enquanto cores claras indicam correlações fracas entre a propriedade avaliada e a energia de excesso.

## 6 Avaliação da Atividade Catalítica em Clusters e Ligas NiPd de 13 e 27 Átomos

Este capítulo é dedicado exclusivamente ao estudo da HER de clusters de 13 e 27 átomos. Esses dois tamanhos distintos foram escolhidos com o intuito de avaliar a HER em clusters NiPd. Por questão de melhor organização das ideias, essa maneira foi escolhida em detrimento de um único capítulo com todos resultados. A primeira seção será dedicada à avaliação dos sítios aos quais o átomo H se liga, bem como algumas características estruturais desses sítios, enquanto as demais serão dedicadas às análises energéticas, inclusive as energias de adsorção e as energias de Gibbs ao adsorver o adsorvato nestes materiais. A última seção trata de apresentar os resultados dos cálculos DDEC6 de distribuição das cargas entre os átomos, ela é importante para compreender os resultados obtidos nas seções anteriores.

Todos os resultados das propriedades estruturais e energéticas apresentadas neste capítulo são referentes aos resultados finais da energia de adsorção e aos cálculos, os resultados dos cálculos de triagem são abordados no **Apêndice H**. A alta variabilidade do momento magnético e das energias relativas (**Apêndices H e I**) indicam que existe uma grande variabilidade amostral, com um número muito grande de configurações diferentes sendo representadas, o que evidencia o sucesso do protocolo utilizado para gerar essas estruturas adsorvidas H/Ni<sub>m</sub>Pd<sub>n-m</sub>.

Mais informações a respeito das energia relativas e do momento magnético das configurações formadas pelo átomo de H adsorvidas aos clusters podem ser vistos **Apêndice I**, onde há os resultados obtidos após cálculos os finais mais acurados que, por sua vez, auxiliaram na escolha das estruturas para os cálculos de frequência.

### 6.1 Caracterização de sítios de adsorção em superfícies Ni<sub>m</sub>Pd<sub>n-m</sub>

#### 6.1.1 Sítios preferenciais

A Figura 17 apresenta as configurações de mais baixas energias para adsorção de hidrogênio nos clusters Ni<sub>m</sub>Pd<sub>n-m</sub>. É notado que para todos os clusters considerados, as configurações de energia mais baixa ocorrem exclusivamente com hidrogênio em sítios *bridge* (formados por dois átomos do cluster) e *hollow* (constituído por 3 ou mais átomos). Em nanoligas Cu<sub>55-n</sub>M<sub>n</sub> ( $n = \text{Co, Ni, Ru e Rh}$ ) foi observada a preferência por sítios *hollow* e *bridge*.<sup>98</sup> É possível observar ainda que o hidrogênio adsorve apenas em orientações *hollow* em clusters unários de Ni e Pd, como foi verificado no Ni<sub>13</sub>

icosaédrico e em clusters de Pd<sub>13</sub>, Pd<sub>55</sub> e na superfície de Pd<sub>55</sub>.<sup>99, 100</sup> Diferentemente do que ocorre em TiNi<sub>n</sub> ( $n = 1 - 12$ ), onde hidrogênio tende a adsorver em sítios *bridge*,<sup>101</sup> nos clusters ricos em Ni abordados há, preferencialmente, a adsorção em *hollow*. Apenas em clusters de 13 átomos ocorreu adsorção do átomo H em sítios *bridge*, enquanto nos sistemas Ni<sub>m</sub>Pd<sub>27-m</sub>, houve o H atômico adsorveu apenas em sítios *hollow*. Se observa também que o átomo de hidrogênio tem preferência por se ligar a sítios compostos apenas de níquel, sempre que estiverem disponíveis na superfície do cluster, enquanto o inverso não é verdadeiro para os de Pd.

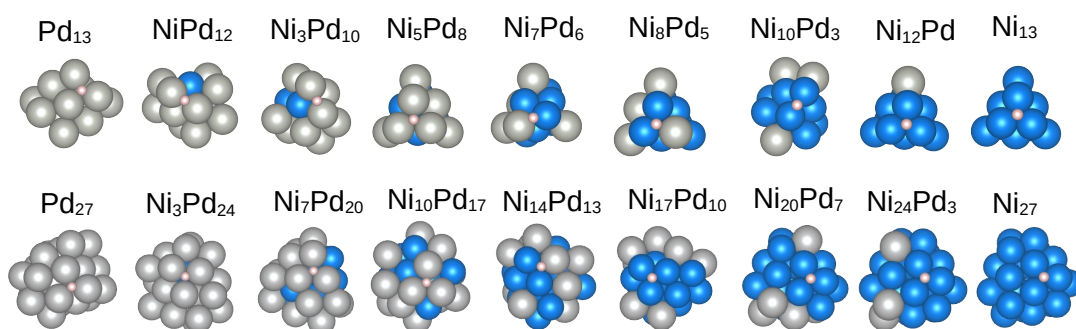


Figura 17 – Configurações de adsorção de menor energia (acima de clusters e ligas de 13 átomos e abaixo os de 27 átomos). Da esquerda para a direita, da menor concentração de Ni para a maior Ni. É notável a adsorção do átomo de hidrogênio em sítios *bridge* e *hollow* nos clusters Ni<sub>m</sub>Pd<sub>13-m</sub> enquanto ocorre apenas adsorção em sítios *hollow* em clusters Ni<sub>m</sub>Pd<sub>27-m</sub>.

### 6.1.2 Avaliação dos parâmetros geométricos

Conforme mostrado na Tabela 4, verifica-se que a distância ( $d_{H-atom}$ ) varia de 1,59 Å a 1,77 Å em clusters Ni<sub>m</sub>Pd<sub>13-m</sub>, enquanto  $d_{H-atom}$  fica entre 1,68 Å a 1,93 Å para clusters Ni<sub>m</sub>Pd<sub>27-m</sub>. Esses valores foram maiores do que aqueles tipicamente observados para adsorção de hidrogênio em superfícies de metais de transição TM(100) (TM = Pt, Cu, Ag e Au), conforme verificado pela Ref. 102, em que as distâncias entre as superfícies H e TM(100) foram 0,57 Å, 1,02 e 1,57 Å em sítios *hollow*, *bridge* e *top*, respectivamente.<sup>102</sup> Além disso, à medida que a quantidade do átomo Ni aumenta, o hidrogênio atômico tende a ficar mais próximo do níquel que do paládio, portanto as distâncias tendem a diminuir.

A adsorção em sítios *bridge* frequentemente ocorre em baixos valores de  $d_{H-atom}$  (menor que 1,75 Å) e ECN<sub>med</sub> inferior a 5,5 NNN, enquanto sítios *hollow* possuem altos  $d_{H-atom}$  e ocorrem em ampla faixa de valores de ECN<sub>med</sub> (de 4,88 NNN a 7,06 NNN). O que pode explicar o comportamento da adsorção de hidrogênio em clusters e ligas de 27 átomos, dado que os átomos nos sítios de adsorção possuem ECN<sub>med</sub> mais elevados que os seus análogos de 13 átomos, o que pode colaborar para transferência de carga para o átomo H, pois as ligações entre os átomos do cluster podem colaborar para o

deslocamento de elétrons. Esse efeito pode ser potencializado nas partículas maiores como os sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$ . Informações detalhadas dos parâmetros geométricos estão disponíveis nas Tabelas 13 e 14 do **Apêndice J**.

Tabela 4 – Propriedades de adsorção de H em clusters e ligas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}$  ( $m=13$  ou  $27$ ). Inclui os átomos do aglomerado onde o hidrogênio se ligou, o tipo de sítio de adsorção, a distância entre o hidrogênio e o átomo de metal ( $d_{\text{H-atom}}$ ) em Å, e a média dos números de coordenação efetivos ( $\text{ECN}_{\text{med}}$ ) dos átomos que formaram o sítio de adsorção em Número de vizinhos mais próximos (NNN do inglês *Nearest Neighborhood Number*).

| H/Ni <sub>m</sub> Pd <sub>13-m</sub> |        |       |                            |                    | H/Ni <sub>m</sub> Pd <sub>27-m</sub> |        |       |                            |                    |
|--------------------------------------|--------|-------|----------------------------|--------------------|--------------------------------------|--------|-------|----------------------------|--------------------|
| Cluster                              | Sítio  | Átomo | <i>d</i> <sub>H-atom</sub> | ECN <sub>med</sub> | Cluster                              | Sítio  | Átomo | <i>d</i> <sub>H-atom</sub> | ECN <sub>med</sub> |
| Pd <sub>13</sub>                     | hollow | Pd    | 1,76                       | 5.50               | Pd <sub>27</sub>                     | hollow | Pd    | 1,86                       | 6.26               |
|                                      |        | Pd    | 1,80                       |                    |                                      |        | Pd    | 1,80                       |                    |
|                                      |        | Pd    | 1,87                       |                    |                                      |        | Pd    | 1,78                       |                    |
| NiPd <sub>12</sub>                   | bridge | Pd    | 1,74                       | 5.32               | Ni <sub>3</sub> Pd <sub>24</sub>     | hollow | Pd    | 1,89                       | 6.98               |
|                                      |        | Pd    | 1,68                       |                    |                                      |        | Pd    | 1,78                       |                    |
|                                      |        |       |                            |                    |                                      |        | Pd    | 1,81                       |                    |
| Ni <sub>3</sub> Pd <sub>10</sub>     | bridge | Pd    | 1,71                       | 4.31               | Ni <sub>7</sub> Pd <sub>20</sub>     | hollow | Pd    | 1,82                       | 6.65               |
|                                      |        | Pd    | 1,72                       |                    |                                      |        | Pd    | 1,81                       |                    |
|                                      |        |       |                            |                    |                                      |        | Pd    | 1,83                       |                    |
| Ni <sub>5</sub> Pd <sub>8</sub>      | hollow | Pd    | 1,77                       | 4.92               | Ni <sub>10</sub> Pd <sub>17</sub>    | hollow | Pd    | 1,79                       | 5.97               |
|                                      |        | Pd    | 1,87                       |                    |                                      |        | Pd    | 1,91                       |                    |
|                                      |        | Pd    | 1,80                       |                    |                                      |        | Pd    | 1,81                       |                    |
| Ni <sub>7</sub> Pd <sub>6</sub>      | bridge | Ni    | 1,68                       | 4.31               | Ni <sub>14</sub> Pd <sub>13</sub>    | hollow | Pd    | 1,83                       | 6.78               |
|                                      |        | Pd    | 1,73                       |                    |                                      |        | Ni    | 1,77                       |                    |
|                                      |        |       |                            |                    |                                      |        | Ni    | 1,69                       |                    |
| Ni <sub>8</sub> Pd <sub>5</sub>      | hollow | Pd    | 1,93                       | 4.88               | Ni <sub>17</sub> Pd <sub>10</sub>    | hollow | Ni    | 1,74                       | 5.85               |
|                                      |        | Ni    | 1,72                       |                    |                                      |        | Ni    | 1,75                       |                    |
|                                      |        | Ni    | 1,72                       |                    |                                      |        | Ni    | 1,67                       |                    |
| Ni <sub>10</sub> Pd <sub>3</sub>     | bridge | Ni    | 1,61                       | 5.32               | Ni <sub>20</sub> Pd <sub>7</sub>     | hollow | Ni    | 1,70                       | 6.91               |
|                                      |        | Ni    | 1,59                       |                    |                                      |        | Ni    | 1,73                       |                    |
|                                      |        |       |                            |                    |                                      |        | Ni    | 1,73                       |                    |
| Ni <sub>12</sub> Pd                  | hollow | Ni    | 1,76                       | 4.93               | Ni <sub>24</sub> Pd <sub>3</sub>     | hollow | Ni    | 1,68                       | 7.03               |
|                                      |        | Ni    | 1,72                       |                    |                                      |        | Ni    | 1,73                       |                    |
|                                      |        | Ni    | 1,74                       |                    |                                      |        | Ni    | 1,74                       |                    |
| Ni <sub>13</sub>                     | hollow | Ni    | 1,74                       | 4.98               | Ni <sub>27</sub>                     | hollow | Ni    | 1,68                       | 7.06               |
|                                      |        | Ni    | 1,73                       |                    |                                      |        | Ni    | 1,74                       |                    |
|                                      |        | Ni    | 1,74                       |                    |                                      |        | Ni    | 1,74                       |                    |

## 6.2 Energias de Adsorção

A energia de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ) é um parâmetro importante para avaliar se um material constitui ou não um bom catalisador. Para que determinado material seja considerado um bom catalisador a adsorção dos reagentes à determinada estrutura deve ser forte suficiente ao ponto de promover a reação química, contudo, não deve ser

forte ao ponto de “envenenar” o catalisador (em que o produto formado não desorva com facilidade dessa superfície).

As diferenças no número de pontos nos painéis a) e b) da Figura 18, decorrem do processo de geração e seleção das estruturas algumas composições tiveram muitas configurações excluídas, bem como a convergência das estruturas para um mesmo mínimo energético, deixando poucos pontos no gráfico.

Os resultados das  $E_{ads}$  são mostrados na Figura 18. Se nota que o Pd<sub>13</sub> apresenta  $E_{ads}$  variando entre  $-2,9$  eV e  $-2,8$  eV, enquanto o único ponto do gráfico referente ao cluster Ni<sub>13</sub> apresenta  $E_{ads}$  levemente mais negativa. O que indica que hidrogênio atômico liga-se mais fortemente ao Ni<sub>13</sub> do que ao Pd<sub>13</sub>. O que está em concordância ao que foi verificado para adsorção do átomo H em Ni<sub>13</sub> e Pd<sub>13</sub> icosaédricos.<sup>103</sup> No caso dos clusters de 27 átomos, essa tendência se inverte: o Pd<sub>27</sub> possui H/Ni<sub>m</sub>Pd<sub>27-m</sub> inferior à do Ni<sub>27</sub>.

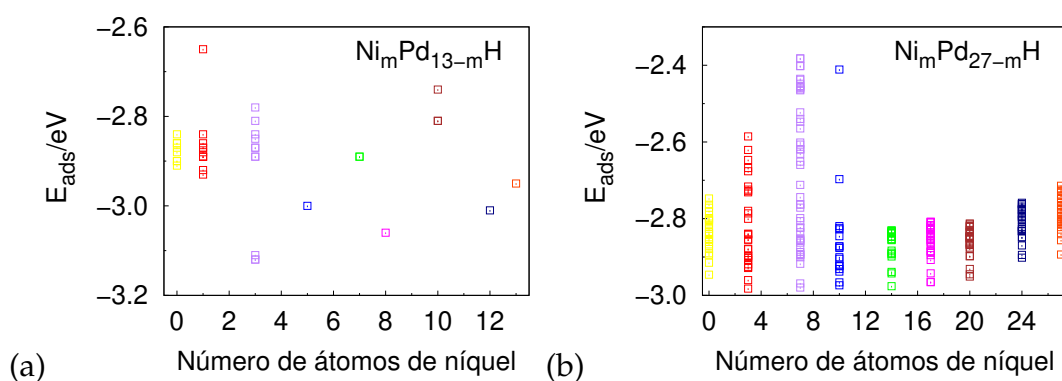


Figura 18 – Energias de adsorção para configurações finais. O painel (a) mostra as configurações de  $Ni_mPd_{13-m}$  e o painel (b) mostra as de  $Ni_mPd_{27-m}$ .

As configurações de adsorção dos sistemas adsorvidos H/Ni<sub>m</sub>Pd<sub>n-m</sub> apresentam valores de  $E_{ads}$  variando de  $-2,3$  a  $-3,2$  eV, como é notado na Figura 18. Os clusters unários e nanoligas NiPd exibem energias de adsorção próximas às verificadas em fase *bulk* do Ni e do Pd, de  $-2,71$  eV e  $-2,68$  eV, respectivamente.<sup>104</sup> Ademais o aumento do tamanho dos clusters, a  $E_{ads}$  dos clusters unários de Ni e Pd aumenta se aproximando do que é observada em na fase *bulk*.

Em ambos tamanhos, a formação de ligas entre Ni e Pd levam à diminuição de  $E_{ads}$ , conseqüentemente o átomo H tende a formar ligações mais fortes com as nanoligas que com os clusters unários. O sistema H/Ni<sub>3</sub>Pd<sub>10</sub> apresentou uma adsorção mais forte. Nesse sistema há uma adsorção *bridge* do hidrogênio a um sítio formado por dois átomos de paládio. Nos sistemas adsorvidos H/Ni<sub>m</sub>Pd<sub>27-m</sub> as menores  $E_{ads}$  também ocorrem para as ligas ricas em Pd, com um mínimo verificado para a adsorção ao Ni<sub>10</sub>Pd<sub>17</sub>, em que o átomo se liga em orientação *hollow* a três átomos de Pd.

### 6.3 Energias Livres de Gibbs

A energia de livre de Gibbs é importante parâmetro para avaliar as reações HER. Com diagramas de energias de Gibbs como os da Figura 19 pode-se verificar quais etapas que demandam trabalho útil (energia) para acontecer e quais liberam energias. Em reações HER os valores de energias de Gibbs próximos de zero ou iguais a zero são considerados ótimos,<sup>105,78</sup> dado do que o H tem de se adsorver fracamente à superfície.<sup>31</sup> O que pode levar ao envenenamento do catalisador.

Dentre os clusters de 13 átomos, o  $\text{Ni}_{10}\text{Pd}_3$  apresentou o  $\Delta G$  mais elevado (com o menor módulo), com uma energia de Gibbs calculada em torno de  $-0,35$  eV, portanto, este cluster apresenta a menor “barreira” energética a ser superada na desorção do adsorvato na forma de  $\text{H}_2$ , consistindo no melhor catalisador dentre os  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$ , como mostrado na Figura 19 (a). Ainda na Figura 19 (a) é possível notar que outros clusters como  $\text{Ni}_{13}$ ,  $\text{Pd}_{13}$ ,  $\text{NiPd}_{12}$  e  $\text{Ni}_7\text{Pd}_6$  com  $\Delta G$  intermediárias (entre  $-0,4$  eV e  $-0,5$  eV) que podem ter atividade catalítica interessante. Estes últimos resultados são muito próximos daqueles observados por Ref. 106 para a etapa de adsorção do átomo H em reações HER em  $\text{Ru}_{14}$  suportado material carbonáceo dopado com nitrogênio e enxofre,<sup>106</sup> e aos resultados notados por Ref. 21 na adsorção de hidrogênio no sítio *hollow* de  $\text{Pd}_4$  suportado em uma superfície  $\text{VS}_2$ , onde o valor de  $\Delta G$  foi  $-0,48$  eV.<sup>21, 106</sup>

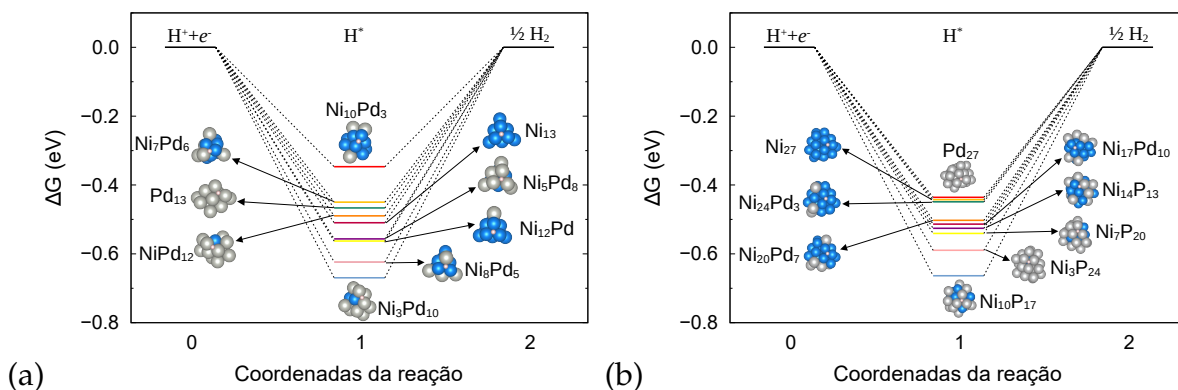


Figura 19 – Diagramas de energia livre de Gibbs para adsorção do átomo H em clusters: em sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$  no painel (a), e em sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$  no painel (b).

Na Figura 19 (b) verifica-se que dentre os sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$  os clusters unários  $\text{Ni}_{27}$  e  $\text{Pd}_{27}$  apresentaram as menores energias livres (em torno de  $-0,44$  eV). Há um leve acréscimo de  $0,09$  eV na energia necessária para dessorver o átomo H quando comparado com o  $\text{Ni}_{10}\text{Pd}_3$ , a estrutura de  $\Delta G$  mais elevado dentre os clusters de 13 átomos. Essa diferença, no entanto, ainda é aceitável dado que esta na margem de erro dos cálculos DFT realizados. Se observa que as ligas ricas em Ni tiveram  $\Delta G$  mais alto

do que as ricas em Pd, o que ocorre independente do tamanho do sistema conforme pode ser visto nas Figuras 19 (a) e 19 (b). Em nanoligas de 27 átomos, a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) tende a ser menor que quando o hidrogênio ocupa sítios *hollow* predominantemente formados por átomos de Ni, como se pode notar na Figura 19 (b).

Ao comparar apenas clusters unários, se verifica uma tendência de redução de  $\Delta G$  de  $-0,47$  eV e  $-0,51$  eV para Pd<sub>13</sub> e Ni<sub>13</sub> para  $-0,44$  eV para Pd<sub>27</sub> e Ni<sub>27</sub>. Assim, os clusters unários estudados tendem a atingir  $\Delta G$  próximos aos observados por Ref. 107 em superfícies bulk Ni e Pd, onde os autores encontraram  $-0,312$  eV e  $-0,32$  eV para Ni(100) e Pd(100), respectivamente, enquanto para Ni(111) e Pd(111), os valores foram  $-0,32$  eV e  $-0,342$  eV, respectivamente.<sup>107</sup> Portanto ao aumentar o tamanho do sistema, o  $\Delta G$  dos clusters unários também aumentará melhorando o seu desempenho em reações HER, enquanto, em sistemas de 13 átomos as ligas ricas em níquel tendem a apresentar valores de  $\Delta G$  mais elevados.

#### 6.4 Análise da distribuição de cargas nos clusters puros e a relação com a adsorção do átomo H

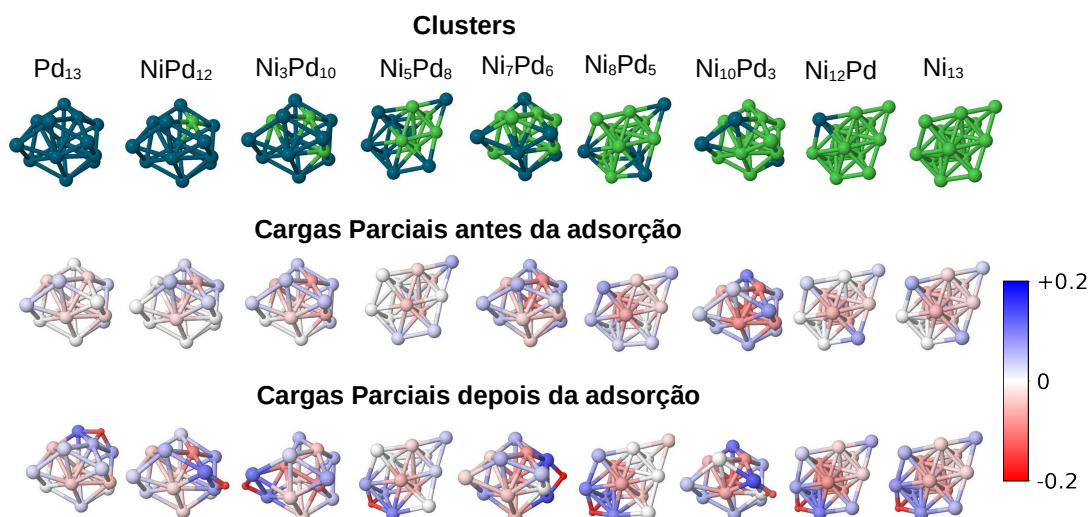


Figura 20 – A figura mostra, de cima para baixo: uma representação dos clusters Ni<sub>m</sub>Pd<sub>13-m</sub> (onde as esferas verdes representam átomos de níquel e as esferas escuras representam átomos de paládio), seguidas pelas cargas parciais (em *e*) dos átomos dos clusters isolados e, por fim, pelas cargas parciais (em *e*) dos átomos dos clusters com o hidrogênio (configurações adsorvidas). Conforme indicado pela escala da barra de cores, os átomos com cargas líquidas mais negativas são representados em vermelho, e aqueles com cargas líquidas mais positivas são mostrados em azul.

Com o intuito de esclarecer a preferência do átomo H pelos sítios *hollow*, foi

empregado o método *Density Derived Electrostatic and Chemical* (DDEC6) para a análise das cargas parciais nos clusters avaliados. Nas Figuras 20 e 21 nota-se em clusters não adsorvidos que os átomos mais coordenados apresentam um maior acúmulo de cargas parciais negativas, enquanto os átomos dos vértices e bordas dos clusters tendem a ter cargas parciais positivas.

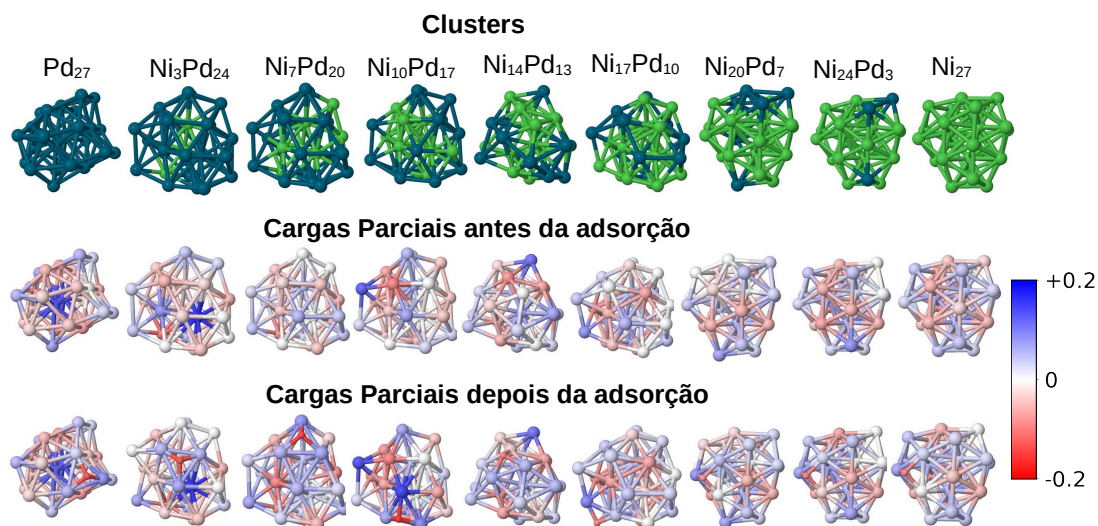


Figura 21 – A figura mostra, de cima para baixo: uma representação dos clusters  $Ni_mPd_{27-m}$  (onde as esferas verdes representam átomos de níquel e as esferas escuras representam átomos de paládio), seguidas pelas cargas parciais (em  $e$ ) dos átomos dos clusters isolados, por fim, pelas cargas parciais (em  $e$ ) dos átomos dos clusters com o hidrogênio (configurações adsorvidas). Conforme indicado pela escala da barra de cores, os átomos com cargas líquidas mais negativas são representados em vermelho, e aqueles com cargas líquidas mais positivas são mostrados em azul.

Pelas Figuras 20 e 21, nota-se que o hidrogênio não adsorve aos sítios mais negativos. Na maioria dos casos, o hidrogênio atômico liga-se a átomos do cluster com carga parcial quase neutra (seja ligeiramente positiva ou negativa), que, por sua vez, estão conectados a outros átomos com cargas parciais fortemente negativas. Após a adsorção, o átomo de hidrogênio assume uma carga parcial fortemente negativa (indicada por sua cor vermelha ou magenta escuro nas figuras), e os átomos do cluster sofrem depleção de carga. Esse processo indica que os elétrons se deslocam entre os átomos, facilitando a transferência eletrônica do cluster para o hidrogênio atômico.

Ligas ricas em Pd e pequenos clusters de átomos de 13 átomos apresentam transferência de elétrons mais efetiva para o hidrogênio atômico que no caso de suas análogas de ricas em Ni. Nos sistemas  $Ni_mPd_{27-m}$ , que são maiores e menos simétricos, ricos em Ni, como as nanoligas Ni<sub>20</sub>Pd<sub>7</sub>, Ni<sub>24</sub>Pd<sub>3</sub>, e Ni<sub>27</sub>, o H atômico tende a se adsorver em sítios de cargas mais negativas. Como os átomos de Ni apresentam menos elétrons que o Pd, os elétrons da camada de valência estão mais sujeitos à força de atração

nuclear, desse modo a transferência de carga do cluster para o hidrogênio é mais difícil, como pode ser verificado pelos baixos valores de  $Q$  na Figura 22.

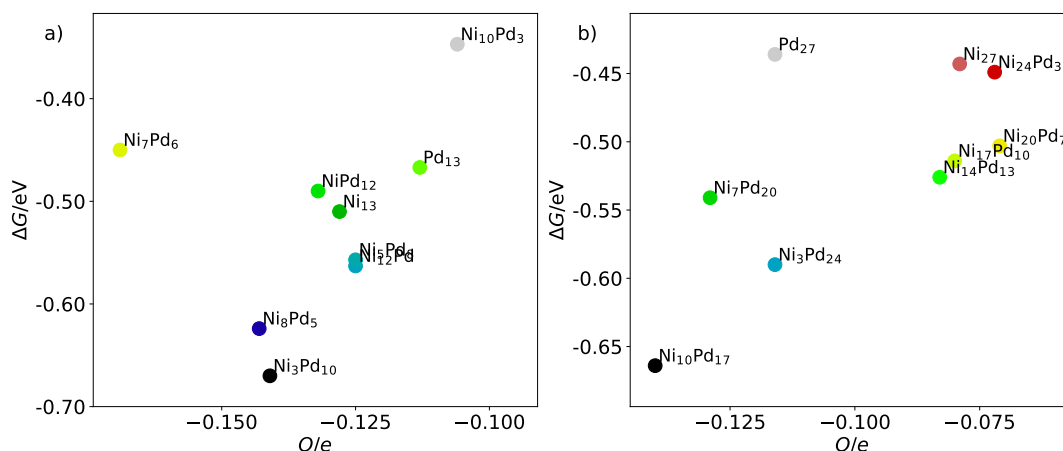


Figura 22 –  $\Delta G$  em função das cargas parciais dos átomos de hidrogênio ( $Q$ ) em clusters  $Ni_mPd_{13-m}$  no painel a) e em clusters  $Ni_mPd_{27-m}$  no painel b).

A Figura 22 apresenta a carga do hidrogênio ( $Q$ ) após adsorção em cada cluster avaliado, de onde pode ser observada uma tendência de transferência de carga do cluster para o átomo H adsorvido em todos os casos estudados. Para clusters de 13 átomos, a menor transferência de carga do cluster para o átomo H (Q) ocorreu na liga  $Ni_{10}Pd_3$ , com  $-0.106 e$  (como é visto na Tabela 5, em contrapartida obteve o  $\Delta G$  mais elevado dentre os clusters  $Ni_mPd_{13-m}$ ). A exceção do  $Ni_7Pd_6$ , ligas com elevados valores de  $Q$  também apresentaram  $\Delta G$  elevados. Tendência que também pode ser percebida em cluster unários de Ni mas que não é seguida pelos clusters unários de paládio, o  $Pd_{27}$  apresentou  $\Delta G$  ( $-0,44 eV$  levemente superior ao do  $Pd_{13}$  ( $-0,51 eV$ ) mesmo apresentando um maior valor de  $Q$  (átomo H apresentou carga parcial de  $-0,116 e$  ao se ligar ao  $Pd_{27}$  contra  $-0,113 e$  desse mesmo átomo ligado ao  $Pd_{13}$ ), como pode ser visto na Figura 22 e na Tabela 5.

## 6.5 Observações gerais

Como foi verificado no capítulo anterior ao tratar das propriedades físico-químicas dos clusters e ligas isolados, verifica-se uma diminuição do gap dos clusters unários o que facilita a transferência de elétrons dos clusters para o átomo de hidrogênio. Esse efeito é especialmente importante em clusters de Pd, que já possuem um baixo gap. Esse comportamento pode explicar o baixo valor de  $Q$  para o átomo H ligado ao cluster  $Pd_{27}$ . O baixo valor de  $E_{gap}^{global}$  também explica a alta transferência de carga na  $Ni_7Pd_6$ . Contudo, esse comportamento constitui uma exceção à regra dado que boa parte de ligas e cluster com altos  $Q$  também apresentaram baixos valores de  $E_{gap}^{global}$ .

Tabela 5 – Carga do parcial hidrogênio atômico adsorvido à cada um dos clusters avaliados  $Q$  em  $e$  obtida pela análise cargas DDEC6.

| Cluster                          | $Q (e)$ | Cluster                           | $Q (e)$ |
|----------------------------------|---------|-----------------------------------|---------|
| Pd <sub>13</sub>                 | −0,113  | Pd <sub>27</sub>                  | −0,116  |
| NiPd <sub>12</sub>               | −0,132  | Ni <sub>3</sub> Pd <sub>24</sub>  | −0,116  |
| Ni <sub>3</sub> Pd <sub>10</sub> | −0,141  | Ni <sub>7</sub> Pd <sub>20</sub>  | −0,129  |
| Ni <sub>5</sub> Pd <sub>8</sub>  | −0,125  | Ni <sub>10</sub> Pd <sub>17</sub> | −0,140  |
| Ni <sub>7</sub> Pd <sub>6</sub>  | −0,169  | Ni <sub>14</sub> Pd <sub>13</sub> | −0,083  |
| Ni <sub>8</sub> Pd <sub>5</sub>  | −0,143  | Ni <sub>17</sub> Pd <sub>10</sub> | −0,080  |
| Ni <sub>10</sub> Pd <sub>3</sub> | −0,106  | Ni <sub>20</sub> Pd <sub>7</sub>  | −0,071  |
| Ni <sub>12</sub> Pd              | −0,125  | Ni <sub>24</sub> Pd <sub>3</sub>  | −0,072  |
| Ni <sub>13</sub>                 | −0,128  | Ni <sub>27</sub>                  | −0,079  |

Além disso, foi verificado que o melhor catalisador foi o Ni<sub>10</sub>Pd<sub>3</sub>, quando considerados todos os clusters. De modo geral as ligas ricas em níquel apresentam atividade catalítica superior à verificada em ligas ricas em átomos Pd. Para os clusters de 27 átomos, os clusters unários tenderam a apresentar uma maior atividade catalítica. Além disso, foi visto que menores valores de  $Q$  estão associados a altos  $\Delta G$  e, portanto, estão associados a uma melhora do potencial catalítico desses materiais. Neste trabalho não foram avaliadas as relações entre  $\Delta G$  ou  $Q$  e  $E_{gap}^{global}$ .

## 7 Conclusões

Ao considerar os clusters unários de 27 e 41 átomos avaliados no presente trabalho, se observa que estruturas com menor volume apresentam a maior estabilidade. Além disso, apesar de, em alguns casos, haver aglomeração de pontos em determinadas regiões dos gráficos para algumas propriedades abordadas, percebe-se que há uma diferença substancial dessas estruturas ao tomar todas as demais características estudadas. Ademais, os clusters  $\text{Ni}_{27}$  e  $\text{Ni}_{41}$  possuem notável momento magnético (o  $m_{tot}$  dos clusters de Ni de 27 átomos gira em torno de  $20 \mu_b$ , enquanto no caso dos clusters de  $\text{Ni}_{41}$ , a maioria das estruturas apresentam  $m_{tot}$  de  $34 \mu_b$ , como é mostrado nas Figuras 29 e 31 do **Apêndice C**.

Ao avaliar as propriedades estruturais dos sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}$ , se verifica que apesar de, na maioria dos casos, o padrão dos gráficos ser quase o mesmo para cada propriedade, notamos algumas alterações. É possível observar, por exemplo, um achatamento da curva de energia de excesso com o aumento do tamanho dos clusters. Além do fato de que os clusters  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$  não apresentarem núcleo, apenas a partir dos clusters  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$  há formação de um núcleo, e somente nas 41 átomos é possível visualizar uma camada central bem definida. Assim, apenas os clusters maiores apresentam  $UC$  com o valor diferente de 1. Observamos ainda uma diminuição quase linear do volume e da densidade com o aumento do número de átomos de níquel.

Pela correlação de Spearman, é observada uma forte correlação entre propriedades estruturais, como  $ECN_{aV}^{Ni}$  e  $D_{aV}^{Ni}$  com a energia de excesso. Além disso, verifica-se que, à medida que o diâmetro do sistema aumenta, há uma tendência de elevação no número de propriedades correlacionadas com a  $E_{exc}$ .

Para avaliar a reação de evolução de hidrogênio em clusters e ligas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}$ , foram utilizados os clusters de 13 e 27 átomos para gerar as configurações adsorvidas também denominadas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}\text{H}$ . Para gerar as configurações para os cálculos iniciais, o programa *cluster-adsorption* foi utilizado para criar e pré-selecionar as estruturas (o programa gerou milhões de estruturas iniciais e depois selecionou algumas milhares de estruturas) combinado com o algoritmo *K-means*. Após essa etapa, apenas algumas centenas de estruturas representativas restaram para os cálculos DFT de triagem. Para os cálculos finais, foram escolhidas apenas as estruturas não equivalentes com energias inferiores à 5 eV/átomo. Há grande variabilidade dos momentos magnéticos e nas energias relativas, que podem ser vistos nos **Apêndices H e I**, e nas energias de adsorção indicam que a existência de muitas configurações não equivalentes. Desse modo, o protocolo adotado para gerar as estruturas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}\text{H}$  foi bem sucedido, pegando um

grande número de sítios distintos.

As configurações de menores energias, termodinamicamente mais estáveis, foram escolhidas para realizar os cálculos de frequência para a obtenção do  $\Delta G$ . Nessas configurações verificou-se que o átomo H adsorveu somente em sítios *bridge* e *hollow* nessas estruturas, sendo que a adsorção em clusters de 27 átomos ocorreu exclusivamente em sítios *hollow*.

Além disso, ao analisar as distâncias entre o átomo H e o cluster é possível notar que as ligações entre H e Pd ficam entre 1,68 e 1,93 Å. A menor  $d_{H-atom}$  observada foi entre hidrogênio e um átomo de níquel da liga Ni<sub>10</sub>Pd<sub>3</sub> de 1,59 Å. Adsorções *bridge* ocorrem mais próximas da superfície do cluster (em  $d_{H-atom} \leq 1,74$  Å) e o adsorvato se liga à átomo menos coordenados ( $ECN_{med} < 5,5$  NNN). Adsorções *hollow* ocorrem para uma grande faixa de  $d_{H-atom}$  e  $ECN_{med}$ .

As energias de adsorção obtidas ficaram entre -2,6 e -3,2 eV para a adsorção do hidrogênio atômico em clusters de 13 átomos e entre -2,3 e -3,0 eV para clusters de 27 átomos. Ao se avaliar o  $\Delta G$ , que as ligas em que o átomo H está mais próximo do cluster tendem a apresentar energias de Gibbs mais elevadas, e que configurações Ni<sub>m</sub>Pd<sub>27-m</sub>H tendem a ter  $\Delta G$  mais elevadas. Ademais, ao avaliar a adsorção em clusters unários, se verificou que as energias livres de gibbs subiram indo de 0,47 eV e 0,51 eV para Pd<sub>13</sub> e Ni<sub>13</sub> para 0,44 eV para Pd<sub>27</sub> e Ni<sub>27</sub>. Os últimos valores são mais próximos aos verificados em diversas superfícies *bulk* de níquel e paládio (que possuem  $\Delta G$  calculados na entre 0,31 eV e 0,32 eV).

O método **DDEC6** foi utilizado para encontrar a distribuição de cargas nos clusters e a partir dessa análise inferir sobre as sítios em que o átomo de H adsorve. Assim, verificou-se que em estruturas mais simétricas a molécula (o átomo H) não adsorve necessariamente nos átomos mais negativos mas em átomos de cargas parciais próximas da neutralidade diretamente ligados em átomos com alta densidade de elétrons (ou seja, com cargas parciais muito negativas). Nas estruturas maiores ou menos simétricas a molécula se adsorve diretamente aos átomos de cargas negativas. Além disso, para clusters de 27 átomos verifica-se configurações com baixos  $Q$  também apresentam baixos valores de  $\Delta G$ .

## Referências

- 1 RUDAN, M. et al. *Physics of semiconductor devices*. [S.l.]: Springer, 2015.
- 2 RAZEGHI, M. *Fundamentals of solid state engineering*. [S.l.]: Springer, 2019.
- 3 SOUZA, T. M. et al. Data-driven stabilization of  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}$  nanoalloys: a study using density functional theory and data mining approaches. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 26, n. 22, p. 15877–15890, 2024.
- 4 CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. F. Evolution of the structural, energetic, and electronic properties of the 3d, 4d, and 5d transition-metal clusters ( $30 \text{ TM}_n$  systems for  $n = 2 - 15$ ): A density functional theory investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 23, p. 15484–15502, 2017. ISSN 1463-9076, 1463-9084. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/c7cp02240a>>.
- 5 LU, Z.; YANG, Z.; HERMANSSON, K. The adsorption properties of Cu and Ni on the ceria(111) surface. *Adv. Mater. Res.*, v. 213, p. 166, 2011.
- 6 BLANCO-REY, M. et al. Is spillover relevant for hydrogen adsorption and storage in porous carbons doped with palladium nanoparticles? *J. Phys. Chem. C*, v. 120, n. 31, p. 17357–17364, 2016.
- 7 NAVA, P.; SIERKA, M.; AHLRICHS, R. Density functional study of palladium clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 16, p. 3372–3381, 2003.
- 8 KRISSINEL, E.; JELLINEK, J. 13-atom Ni-Al alloy clusters: Structures and dynamics. *International journal of quantum chemistry*, v. 62, n. 2, p. 185–197, 1997.
- 9 ARSLAN, H.; GARIP, A. K.; JOHNSTON, R. L. Theoretical study of the structures and chemical ordering of cobalt–palladium nanoclusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 17, n. 42, p. 28311–28321, 2015.
- 10 WANG, J. et al. Earth-abundant transition-metal-based bifunctional catalysts for overall electrochemical water splitting: A review. *J. Alloys Compd.*, v. 819, p. 153346, 2020.
- 11 ZHANG, J. et al. Interface engineering of  $\text{MoS}_2/\text{Ni}_3\text{S}_2$  heterostructures for highly enhanced electrochemical overall-water-splitting activity. *Angew. Chem.*, v. 128, n. 23, p. 6814–6819, 2016.
- 12 FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem. Rev.*, American Chemical Society, v. 108, n. 3, p. 845–910, Mar. 2008. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/cr040090g>>.
- 13 FERRANDO, R. Symmetry breaking and morphological instabilities in core-shell metallic nanoparticles. *J. Phys.: Condens. Matter*, Institute of Physics Publishing, v. 27, n. 1, p. 013003, Dec. 2015. ISSN 1361-648X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/27/1/013003>>.

- 14 SHIMOJO, F. et al. Molecular dynamics simulations of rapid hydrogen production from water using aluminum clusters as catalyzers. *Phys. Rev. Lett.*, v. 104, n. 12, p. 126102, 2010.
- 15 MUNIR, A. et al. Metal nanoclusters: New paradigm in catalysis for water splitting, solar and chemical energy conversion. *ChemSusChem*, v. 12, n. 8, p. 1517, 2019.
- 16 WU, Y. et al. Cr-doped FeNi-P nanoparticles encapsulated into n-doped carbon nanotube as a robust bifunctional catalyst for efficient overall water splitting. *Adv. Mater.*, v. 31, n. 15, p. 1900178, 2019.
- 17 TAO, L. et al. Surface modification of NiCo<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> nanoclusters: a highly efficient electrocatalyst for overall water-splitting in neutral solution. *Appl. Catal., B*, v. 254, p. 424–431, 2019.
- 18 LEI, C. et al. Efficient alkaline hydrogen evolution on atomically dispersed Ni–N<sub>x</sub> species anchored porous carbon with embedded ni nanoparticles by accelerating water dissociation kinetics. *Energy Environ. Sci.*, v. 12, n. 1, p. 149–156, 2019.
- 19 PETRII, O. A. et al. Life of the tafel equation: Current understanding and prospects for the second century. *Electrochimica acta*, v. 52, n. 11, p. 3493–3504, 2007.
- 20 MCALLISTER, J. et al. Tuning and mechanistic insights of metal chalcogenide molecular catalysts for the hydrogen-evolution reaction. *Nat. Commun.*, v. 10, n. 1, p. 370, 2019.
- 21 KARTHICK, K. et al. Enhancing hydrogen evolution reaction activities of 2h-phase vs2 layers with palladium nanoparticles. *Inorg. Chem.*, v. 59, n. 14, p. 10197–10207, 2020.
- 22 LI, Y. et al. Recent advances on water-splitting electrocatalysis mediated by noble-metal-based nanostructured materials. *Adv. Energy Mater.*, v. 10, n. 11, p. 1903120, 2020.
- 23 JOHNSTON, R. L. *Atomic and molecular clusters*. 1. ed. London: Taylor & Francis, 2002. 256 p. ISBN 9780748409310.
- 24 ZHU, J. et al. Insight into the structural and electronic properties of pd<sub>55</sub>-nnin (n=0–55) clusters: A density functional theory study. *Comput. Theor. Chem.*, v. 1071, p. 9–17, 2015.
- 25 GRIGORYAN, V.; SPRINGBORG, M. A theoretical study of the structure of Ni clusters (Ni<sub>N</sub>). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 3, n. 23, p. 5135–5139, 2001.
- 26 GRIGORYAN, V. G.; SPRINGBORG, M. Structural and energetic properties of nickel clusters: 2 < N < 150. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 70, n. 20, p. 205415, Nov. 2004. ISSN 1550-235X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.70.205415>>.
- 27 NAYAK, S. K. et al. Physics of nickel clusters: Energetics and equilibrium geometries. *J. Phys. Chem. A*, American Chemical Society, v. 101, n. 6, p. 1072–1080, Feb 1997. ISSN 1520-5215. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp962720r>>.
- 28 ZHU, L. et al. Coverage-dependent water dissociative adsorption properties on nickel surfaces. *J. Phys. Chem. C*, v. 124, n. 47, p. 25835–25845, 2020.

- 29 LIU, Y. et al. Novel approach of in-situ nickel capture technology to recycle silver and palladium from waste nickel-rich multilayer ceramic capacitors. *J. Cleaner Prod.*, v. 290, p. 125650, 2021.
- 30 GUIBBIERS, G. et al. Size and shape effects on the phase diagrams of nickel-based bimetallic nanoalloys. *J. Phys. Chem. C*, v. 121, n. 12, p. 6930–6939, 2017.
- 31 DUBOUI, N.; GRIMAUD, A. The hydrogen evolution reaction: from material to interfacial descriptors. *Chem. Sci.*, v. 10, n. 40, p. 9165–9181, 2019.
- 32 TANG, M. T. et al. Modeling hydrogen evolution reaction kinetics through explicit water–metal interfaces. *J. Phys. Chem. C*, v. 124, n. 51, p. 28083–28092, 2020.
- 33 EKSPONG, J.; GRACIA-ESPINO, E.; WÄGBERG, T. Hydrogen evolution reaction activity of heterogeneous materials: a theoretical model. *J. Phys. Chem. C*, v. 124, n. 38, p. 20911–20921, 2020.
- 34 ZENG, Z. et al. Computational screening study of double transition metal carbonitrides  $m'2m''\text{CNO}_2$ -mxene as catalysts for hydrogen evolution reaction. *npj Comput. Mater.*, v. 7, n. 1, p. 80, 2021.
- 35 JOHNSTON, R. L. Evolving better nanoparticles: Genetic algorithms for optimising cluster geometries. *Dalton Trans.*, Royal Society of Chemistry, n. 22, p. 4193–4207, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B305686D>>.
- 36 LATHIOTAKIS, N. et al. Tight binding molecular dynamics study of Ni clusters. *J. Chem. Phys.*, v. 104, n. 3, p. 992–1003, 1996.
- 37 GRIGORYAN, V. G.; SPRINGBORG, M. Vibrational and thermodynamic properties of metal clusters with up to 150 atoms calculated by the embedded-atom method. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 83, n. 15, p. 155413, Apr. 2011. ISSN 1550-235X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.83.155413>>.
- 38 XING, X. et al. Insights into the geometries, electronic and magnetic properties of neutral and charged palladium clusters. *Scientific reports*, v. 6, n. 1, p. 1–11, 2016.
- 39 SILVEIRA, A. D.; GOMES, A. C.; GALVÃO, B. R. Structural and homotop optimization of neutral al–si nanoclusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 20, n. 25, p. 17464–17470, 2018.
- 40 TRIVEDI, R.; MISHRA, V. Exploring the structural stability order and electronic properties of transition metal  $m@ \text{ge}12$  ( $m = \text{co, pd, tc, and zr}$ ) doped germanium cage clusters—a density functional simulation. *J. Mol. Struct.*, v. 1226, p. 129371, 2021.
- 41 LASMI, M.; MAHTOUT, S.; RABILLOU, F. The effect of palladium and platinum doping on the structure, stability and optical properties of germanium clusters: Dft study of  $\text{pdgen}$  and  $\text{ptgen}$  ( $n = 1\text{--}20$ ) clusters. *Comput. Theor. Chem.*, v. 1181, p. 112830, 2020.
- 42 FINETTI, M. et al. A density functional study of small  $\text{Ni}_x\text{Sn}$  clusters with  $x = 1 - 4$ . *Comput. Mater. Sci.*, v. 20, n. 1, p. 57–65, 2001.
- 43 ATKINS, P.; PAULA, J. d. Físico-química, v. 1. LTC: Rio de Janeiro, 2008.

- 44 LEVINE, I. N. *Química Cuántica*. [S.l.]: Pearson educación, 2001.
- 45 LEVINE, I. N. *Physical Chemistry*. [S.l.]: Thomas Timp, 2001.
- 46 LEVINE, I. N.; BUSCH, D. H.; SHULL, H. *Quantum chemistry*. [S.l.]: Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2009. v. 6.
- 47 MARTIN, R. M. *Electronic Structure Basic Theory and Practical Methods*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2008.
- 48 HERMANN, J.; DISTASIO, R. A.; TKATCHENKO, A. First-principles models for van der waals interactions in molecules and materials: Concepts, theory, and applications. *Chem. Rev.*, v. 117, n. 6, p. 4714–4758, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00446>>.
- 49 GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. *J. Chem. Phys.*, American Institute of Physics publishing, v. 132, n. 15, p. 154104, Apr. 2010. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3382344>>.
- 50 KRISTYÁN, S.; PULAY, P. Can (semi) local density functional theory account for the london dispersion forces? *Chem. Phys. Lett.*, Elsevier BV, v. 229, n. 3, p. 175–180, Oct. 1994. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016%2F0009-2614%2894%2901027-7>>.
- 51 DOVE, M. T. *Structure and dynamics: an atomic view of materials*. [S.l.]: Oxford University Press, 2003. v. 1.
- 52 VASP Wiki. <=><https://www.vasp.at/wiki/>. Acessado em 09 de Setembro de 2024.
- 53 MANZ, T. A.; LIMAS, N. G. Introducing ddec6 atomic population analysis: part 1. charge partitioning theory and methodology. *RSC Adv.*, v. 6, n. 53, p. 47771–47801, 2016.
- 54 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for *Ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 54, n. 16, p. 11169–11186, Oct. 1996. ISSN 0163-1829, 1095-3795. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevb.54.11169>>.
- 55 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, Nov. 1964. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>>.
- 56 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, Nov. 1965. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>>.
- 57 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, Oct. 1996. ISSN 0031-9007, 1079-7114. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>>.
- 58 PENA, L. B. et al. Underlying mechanisms of gold nanoalloys stabilization. *J. Chem. Phys.*, v. 159, p. 244310, 2023.

- 59 da Silva, L. R. et al. Theoretical investigation of the stability of  $a_{55-n}b_n$  nanoalloys ( $a, b = \text{al, cu, zn, ag}$ ). *Comput. Mater. Sci.*, v. 215, p. 111805, 2022.
- 60 RUPP, M. et al. Fast and accurate modeling of molecular atomization energies with machine learning. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, n. 5, p. 058301, Jan. 2012. ISSN 0031-9007, 1079-7114. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/physrevlett.108.058301>>.
- 61 RODRIGUEZ, M. Z. et al. Clustering algorithms: A comparative approach. *PloS one*, v. 14, n. 1, p. e0210236, 2019.
- 62 MAATEN, L. vd; HINTON, G. Visualizing data using t-sne. *J. Mach. Learn. Res.*, v. 9, n. Nov, p. 2579–2605, 2008.
- 63 PIOTROWSKI, M. J. et al. Theoretical study of the structural, energetic, and electronic properties of 55-atom metal nanoclusters: A DFT investigation within van der waals corrections, spin-orbit coupling, and PBE+U of 42 metal systems. *J. Phys. Chem. C*, American Chemical Society, v. 120, n. 50, p. 28844–28856, Dec. 2016. ISSN 1932-7447, 1932-7455. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10404>>.
- 64 GUIMARÃES, F. F. et al. Global optimization analysis of water clusters  $\text{H}_2\text{O}_n$  ( $11 \leq n \leq 13$ ) through a genetic evolutionary approach. *J. of Chem. Phys.*, v. 116, n. 19, p. 8327–8333, 2002.
- 65 SILVA, M.; GALVÃO, B.; BELCHIOR, J. Growth analysis of sodium-potassium alloy clusters from 7 to 55 atoms through a genetic algorithm approach. *Journal of molecular modeling*, v. 20, n. 9, p. 1–9, 2014.
- 66 MOKKATH, J. H.; HENZIE, J. Chemical ordering patterns and magnetism of nial nanoclusters. *Materials Research Express*, v. 4, n. 1, p. 015010, 2017.
- 67 ZIBORDI-BESSE, L. et al. Ethanol and water adsorption on transition-metal 13-atom clusters: A density functional theory investigation within van der waals corrections. *J. Phys. Chem. A*, American Chemical Society, v. 120, n. 24, p. 4231–4240, June 2016. ISSN 1089-5639, 1520-5215. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b03467>>.
- 68 MARQUES, J. M. C.; PEREIRA, F. B. An evolutionary algorithm for global minimum search of binary atomic clusters. *Chem. Phys. Lett.*, v. 485, p. 211, 2010.
- 69 CHAVES, A. S. *Estudo teórico das propriedades estruturais, eletrônicas e reatividade de clusters de metais de transição*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2015.
- 70 CHAVES, A. S. et al. Structural formation of binary PtCu clusters: A density functional theory investigation. *Compt. Mater. Sci.*, Elsevier BV, v. 98, p. 278–286, Feb. 2015. ISSN 0927-0256. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2014.11.022>>.
- 71 DA SILVA, J. L. F. Effective coordination concept applied for phase change  $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$  compounds. *J. Appl. Phys.*, American Institute of Physics publishing, v. 109, n. 2, p. 023502, Jan. 2011. ISSN 0021-8979, 1089-7550. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3533422>>.

- 72 GUEDES-SOBRINHO, D. et al. *Ab initio* investigation of the role of CO adsorption on the physical properties of 55-atom PtCo nanoalloys. *J. Phys. Chem. C*, American Chemical Society, v. 121, n. 49, p. 27721–27732, Nov. 2017. ISSN 1932-7447, 1932-7455. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09243>>.
- 73 MENDONÇA, J. P. A. de et al. Molecular dynamics investigation of the structural and energetic properties of CeO<sub>2</sub>–MO<sub>x</sub> (*m* = Gd, La, Ce, Zr) nanoparticles. *Mater. Adv.*, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 23, p. 7759–7772, 2021. ISSN 2633-5409. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/d1ma00543j>>.
- 74 ZHEN, H. et al. Physically compatible machine learning study on the pt–ni nanoclusters. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 12, n. 5, p. 1573–1580, 2021.
- 75 HAUKE, J.; KOSSOWSKI, T. Comparison of values of pearson’s and spearman’s correlation coefficients on the same sets of data. *Quaestiones geographicae*, v. 30, n. 2, p. 87–93, 2011.
- 76 WINTER, J. C. D.; GOSLING, S. D.; POTTER, J. Comparing the pearson and spearman correlation coefficients across distributions and sample sizes: A tutorial using simulations and empirical data. *Psychol. Methods*, v. 21, n. 3, p. 273, 2016.
- 77 NØRSKOV, J. K. et al. Trends in the exchange current for hydrogen evolution. *J. Electrochem. Soc.*, v. 152, n. 3, p. J23, 2005.
- 78 LV, X. et al. Multifunctional electrocatalyst ptm with low pt loading and high activity towards hydrogen and oxygen electrode reactions: A computational study. *Appl. Catal., B*, v. 255, p. 117743, 2019.
- 79 NETO, M. M. et al. Computational screening of silver-based single-atom alloys catalysts for co2 reduction. *J. Chem. Phys.*, v. 160, n. 9, p. 094706–1–094706–9, 2024.
- 80 ABIDI, N. et al. Atomistic modeling of electrocatalysis: Are we there yet? *Wiley Interdiscip. Rev.:Comput. Mol. Sci.*, v. 11, n. 3, p. 1499, 2021.
- 81 NØRSKOV, J. K. et al. Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode. *J. Phys. Chem. B*, American Chemical Society, v. 108, n. 46, p. 17886–17892, Oct. 2004. ISSN 1520-6106, 1520-5207. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp047349j>>.
- 82 VERGA, L. G. et al. Exploring the adsorption site coordination as a strategy to tune copper catalysts for CO<sub>2</sub> electro-reduction. *Catal. Sci. Technol.*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 3, p. 869–879, 2022. ISSN 2044-4753, 2044-4761. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/d1cy02010b>>.
- 83 LARSEN, A. H. et al. The atomic simulation environment—a python library for working with atoms. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 29, n. 27, p. 273002, 2017.
- 84 LIMAS, N. G.; MANZ, T. A. Introducing ddec6 atomic population analysis: part 2. computed results for a wide range of periodic and nonperiodic materials. *RSC Adv.*, v. 6, n. 51, p. 45727–45747, 2016.
- 85 JOHNSTON, R. L. *Atomic and molecular clusters*. [S.l.]: CRC Press, 2002.
- 86 MONTEJANO-CARRIZALES, J. et al. Theoretical study of icosahedral Ni clusters within the embedded-atom method. *Phys. Rev. B*, v. 54, n. 8, p. 5961, 1996.

- 87 Aguilera-Granja, F. et al. Magnetic moments of ni clusters. *Phys. Rev. B*, v. 57, p. 12469, 1998.
- 88 SACHDEV, A.; MASEL, R.; ADAMS, J. An embedded atom method study of the equilibrium shapes of small platinum and palladium clusters. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, v. 26, p. 310–312, 1993.
- 89 EFREMENKO, I.; SHEINTUCH, M. Quantum chemical study of neutral and single charged palladium clusters. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 160, n. 2, p. 445–451, 2000.
- 90 ROGAN, J. et al. Small Pd clusters: A comparison of phenomenological and ab initio approaches. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 72, n. 11, p. 115421, Sept. 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.72.115421>>.
- 91 HELFENSTEYN, S. et al. Modelling surface phenomena in  $\text{pd}_x\text{ni}_{100-x}$  alloys. *Appl. Surf. Sci.*, v. 212, p. 844–849, 2003.
- 92 BATSANOV, S. S. Van der waals radii of elements. *Inorg. Mater.*, v. 37, n. 9, p. 871–885, 2001.
- 93 HU, S.-Z.; ZHOU, Z.-H.; ROBERTSON, B. Consistent approaches to van der waals radii for the metallic elements. *Zeitschrift für Kristallographie*, 10.1524/zkri.2009.1158, v. 224, n. 8, p. 375–383, 2009.
- 94 RAHM, M.; HOFFMANN, R.; ASHCROFT, N. Atomic and ionic radii of elements 1–96. *Chem.–Eur. J.*, v. 22, n. 41, p. 14625–14632, 2016.
- 95 LØVVIK, O. Surface segregation in palladium based alloys from density-functional calculations. *Surf. Sci.*, v. 583, n. 1, p. 100–106, 2005.
- 96 TODD, B.; LYNDEN-BELL, R. Surface and bulk properties of metals modelled with sutton-chen potentials. *Surf. Sci.*, v. 281, n. 1-2, p. 191–206, 1993.
- 97 CHOUDHARY, V. et al. Dft calculations on molecular structures, homo–lumo study, reactivity descriptors and spectral analyses of newly synthesized diorganotin (iv) 2-chloridophenylacetohydroxamate complexes. *J. Comput. Chem.*, v. 40, n. 27, p. 2354–2363, 2019.
- 98 MAO, X. et al. Computational high-throughput screening of alloy nanoclusters for electrocatalytic hydrogen evolution. *npj Comput. Mater.*, v. 7, n. 1, p. 46, 2021.
- 99 LEE, H.-W.; CHANG, C.-M. Size effect of Pd clusters on hydrogen adsorption. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 23, n. 4, p. 045503, 2011.
- 100 AMAYA-RONCANCIO, S. et al. Dft study of hydrogen adsorption on Ni/graphene. *Appl. Surf. Sci.*, v. 447, p. 254–260, 2018.
- 101 VENKATARAMANAN, N. S. et al. Titanium-doped nickel clusters  $\text{TiNi}_n$  ( $n = 1 - 12$ ): Geometry, electronic, magnetic, and hydrogen adsorption properties. *J. Phys. Chem. A*, American Chemical Society, v. 114, n. 15, p. 5049–5057, Apr. 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp100459c>>.

- 102 GÓMEZ, E. d. V. et al. Dft study of adsorption and diffusion of atomic hydrogen on metal surfaces. *Appl. Surf. Sci.*, v. 420, p. 1–8, 2017.
- 103 LEPPERT, L.; KEMPE, R.; KÜMMEL, S. Hydrogen binding energies and electronic structure of Ni–Pd particles: a clue to their special catalytic properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 17, n. 39, p. 26140–26148, 2015.
- 104 GREELEY, J.; MAVRIKAKIS, M. Surface and subsurface hydrogen: Adsorption properties on transition metals and near-surface alloys. *J. Phys. Chem. B*, American Chemical Society, v. 109, n. 8, p. 3460–3471, Mar. 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp046540q>>.
- 105 ZHANG, B. et al. Interface engineering: the ni (oh) 2/mos2 heterostructure for highly efficient alkaline hydrogen evolution. *Nano Energy*, v. 37, p. 74–80, 2017.
- 106 KHALID, M. et al. Facile synthesis of ru nanoclusters embedded in carbonaceous shells for hydrogen evolution reaction in alkaline and acidic media. *J. Electroanal. Chem.*, v. 929, p. 117116, 2023.
- 107 CUI, J. et al. Hydrogen evolution reaction on transition metal nanoparticles from first-principles. *Appl. Surf. Sci.*, v. 570, p. 151211, 2021.
- 108 LU, Q. L. et al. Structural and magnetic properties of  $Ni_n$  ( $n = 2 - 21$ ) clusters. *Eur. Phys. J. D*, v. 61, n. 2, p. 389–396, 2011.
- 109 DOYE, J. P.; WALES, D. J. Global minima for transition metal clusters described by sutton–chen potentials. *New J. Chem.*, v. 22, n. 7, p. 733–744, 2018.
- 110 LÓPEZ, M. J.; JELLINEK, J. Fragmentation of atomic clusters: A theoretical study. *Phys. Rev. A*, v. 50, n. 2, p. 1445, 1994.
- 111 SOUSA, R. A. D. et al. Ab initio study of the adsorption properties of co2 reduction intermediates: The effect of ni5ga3 alloy and the ni5ga3/zro2 interface. *J. Chem. Phys.*, v. 156, n. 21, p. 214106, 2022.
- 112 OCAMPO-RESTREPO, V. K.; VERGA, L. G.; DA SILVA, J. L. F. Ab initio study of the C–O bond dissociation in CO<sub>2</sub> reduction by redox and carboxyl routes on 3d transition metal systems. *J. Phys. Chem. C*, American Chemical Society, v. 125, n. 48, p. 26296–26306, Nov. 2021. ISSN 1932-7447, 1932-7455. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c05468>>.

## Apêndices

# APÊNDICE A – Teste de Convergência

O teste de convergência é uma ferramenta importante para escolher energias de corte, apropriadas para a execução dos cálculos de triagem e finais. Neste teste, são realizados cálculos com as energias escolhidas com valores crescentes de energias de corte. Dado que o aumento da energia de corte corresponde à expansão das funções de base, o aumento desse parâmetro fornece valores de energia mais próximos aos obtidos para experimentalmente. Todavia, quando maior for a energia de corte, mais elevados serão os custos computacionais demandados pelos cálculos. Assim, nesse teste há a construção de um gráfico de convergência para otimizar o processo.

As curvas de convergência são obtidas por meio de cálculos com poucas geometrias de clusters puros (unários). Como o número de geometrias é pequeno, é possível utilizar até mesmo energias de corte elevadas sem demandar um elevado custo computacional. Após os cálculos uma linha é traçada e verifica-se a variação das energias em cada ponto, os pontos considerados ótimos são aqueles nos quais não há grande redução da energia das geometrias com o aumento da energia de corte.

A partir dessas curvas de convergência, definimos a melhor energia de corte para avaliar as geometrias de menor energia dentro dos cálculos iniciais para, posteriormente, selecionar as estruturas para os cálculos mais precisos. O gráfico tende a um platô, o que implica que há convergência após esse valor da energia de corte e, portanto, podemos usar essa energia para realizar os cálculos finais. Este procedimento não garante que os mínimos globais foram escolhidos, pois algumas estruturas estáveis podem ser descartadas. De qualquer forma, os cálculos de triagem são essenciais para reduzir o custo computacional uma vez que possibilita a redução do número de cálculos finais a serem realizados.

## A.1 Ni<sub>13</sub>

Nesse estudo, foram utilizadas as geometrias abordadas por Lu et al (2011).<sup>108</sup> e Chaves et al. (2017)<sup>4</sup> para realizar o teste de convergência do Ni<sub>13</sub>. Em muitos trabalhos o cluster Ni<sub>13</sub> icosaédrico apresentou a energia mais baixa,<sup>25, 109, 86, 27, 36</sup> contudo, isso não foi verificado neste estudo, pela Figura 23 nota-se que a estrutura (a) é a mais estável.<sup>108</sup> Como essa estrutura de bipirâmide triangular truncada (23 (a)) apresenta a menor energia, as energias relativas de todas as outras formas foram calculadas com base em sua energia. Neste trabalho, a energia relativa pode ser obtida da seguinte maneira:

$$\Delta E_{tot} = E_{tot}^x - E_{tot}^a, \quad (A.1)$$

onde  $\Delta E_{tot}^x$  é a energia relativa para uma geometria  $x$ ;  $E_{tot}^a$  é a energia total da estrutura mais estável e  $E_{tot}^x$  é a energia total de qualquer outra geometria.

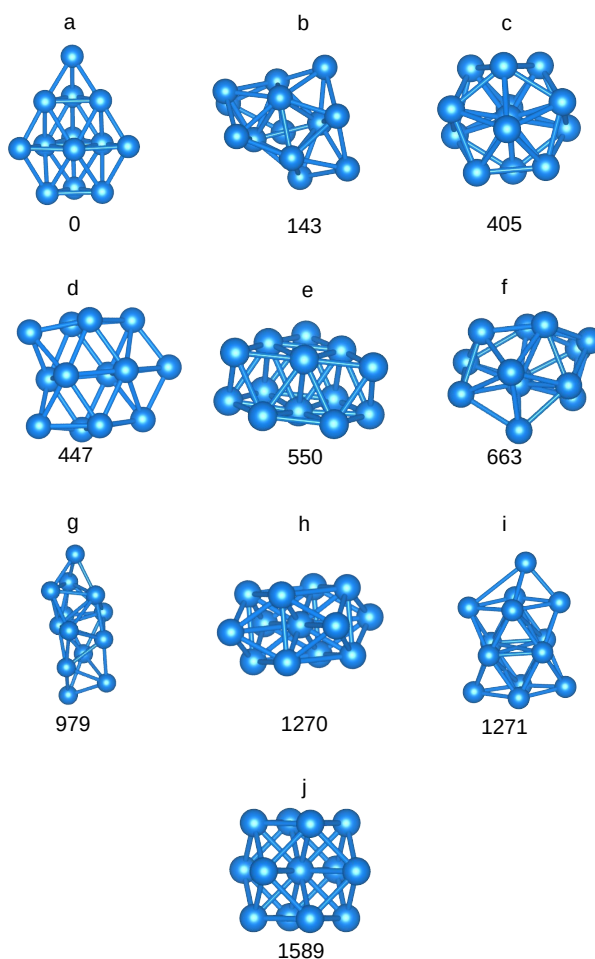
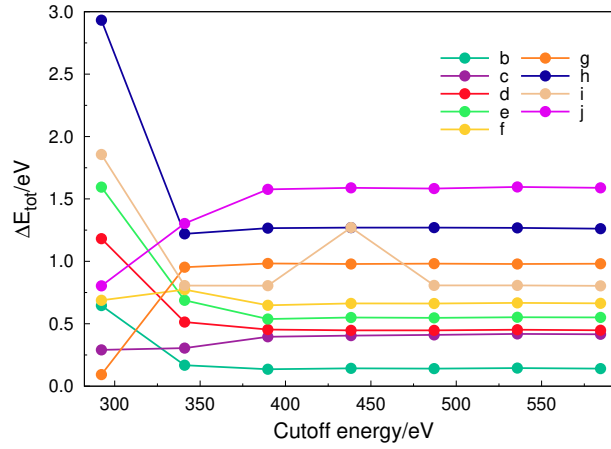


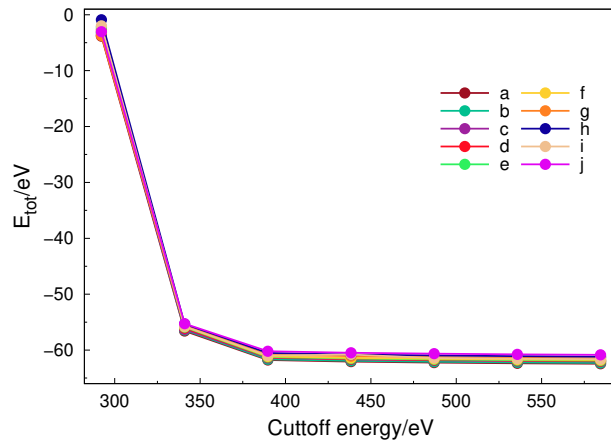
Figura 23 – Geometrias dos clusters  $Ni_{13}$  e suas respectivas energias relativas (em meV), calculado a nível DFT, com funcional PBE e energia de corte de 438, 351 eV. Diferentes geometrias de  $Ni_{13}$  avaliadas: (a) bipirâmide trigonal truncada, (b) geometria de simetria  $C_2$ , (c) icosaedro, (d) romboedro encapuzado, (e) fragmento  $fcc$ , (f) decaedro encapuzado, (g) trapezoide pentagonal encapuzado, (h) cuboctaedro distorcido, (i) romboedro distorcido encapuzado, (j) cuboctaedro. A estrutura (b) apresentou a mais baixa energia obtida por Chaves et al (2017)<sup>4</sup>, foram abordadas por Lu et al (2011)<sup>5</sup>. Reproduzido da Ref. 3 com a permissão da *Royal Society of Chemistry*.

Olhando para a Figura 24 (b), a energia relativa entre as diferentes estruturas varia muito entre os valores de corte de 292 a 340 eV, depois de 340 eV o ordenamento de  $\Delta E_{tot}$  de quase todas as estruturas permanece quase inalterado. A única exceção é a estrutura  $i$  que chega a apresentar uma elevação da energia relativa seguida de uma redução, então, após 450 eV, a tendência é seguida (e a energia mantém um patamar muito próximo ao observado antes da elevação). Tendo em conta que  $i$  sempre apresentou energias elevadas, essa alteração pontual não prejudica a escolha da estrutura para

a geração das ligas. Desse modo, 340,939 eV é uma boa energia de corte para lidar com este sistema.



(a) Energia relativa ( $\Delta E_{tot}$ ) em função dos diferentes valores de corte, tomando a geometria bipiramidal triangular truncada do  $Ni_{13}$  como referência, valores em eV.



(b) Energia total ( $E_{tot}$ ) em função dos diferentes valores de energia de corte para as estruturas de  $Ni_{13}$ , valores em eV.

Figura 24 – Resultados dos testes de convergência dos clusters  $Ni_{13}$ , a nível DFT usando funcional PBE.

Foi escolhida a energia de corte de 340,939 eV para realização dos cálculos de triagem. Como é mostrado na Figura 24, excluindo a estrutura *i*, depois de 400 eV não há um grande variação da energia total, portanto, tendo em conta os custos computacionais envolvidos e a melhora alcançada, se observa uma energia de corte ótima de 438,351 eV para a realização dos cálculos finais para clusters Ni.

## A.2 $Pd_{13}$

No caso dos clusters  $Pd_{13}$ , além da geometria *fcc* (do inglês *face-centered cubic*) visto na Figura 25 (b),<sup>6</sup> foram usadas geometrias abordadas por Chaves et al (2017)<sup>4</sup>

(Figura 25 (a)) e Nava et al (2003),<sup>7</sup> como pode ser visto na Figura 25. A estrutura mais estável, que apresenta menor energia absoluta, é a (a), conforme mostrado na Figura 26 (b). Ao analisar a variação da energia relativa com a energia de corte, Figura 26 (b), verifica-se que a partir de 311,581 eV não houve mudança na disposição das estruturas quanto à sua energia relativa, tendendo a um platô após esse ponto (do mesmo modo que os clusters  $\text{Ni}_{13}$ ).

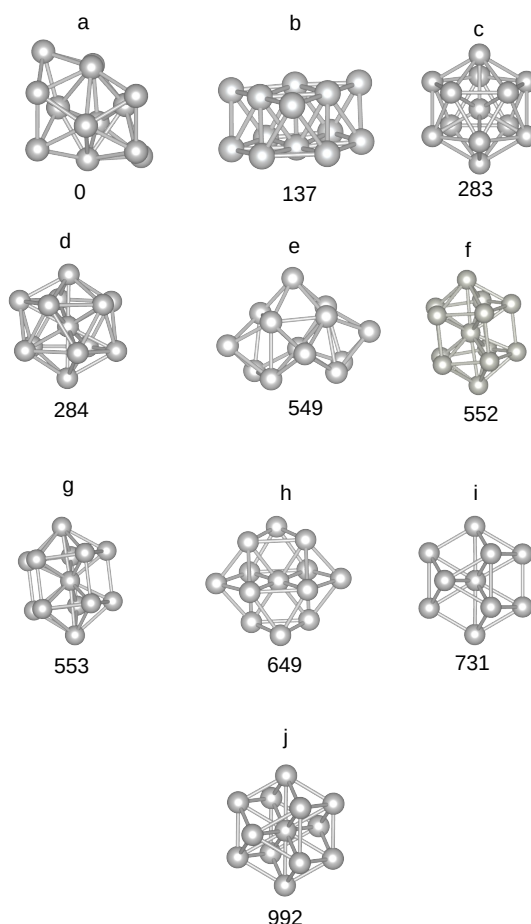
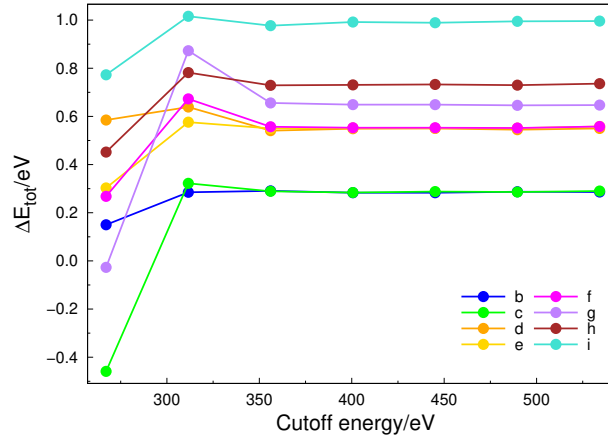


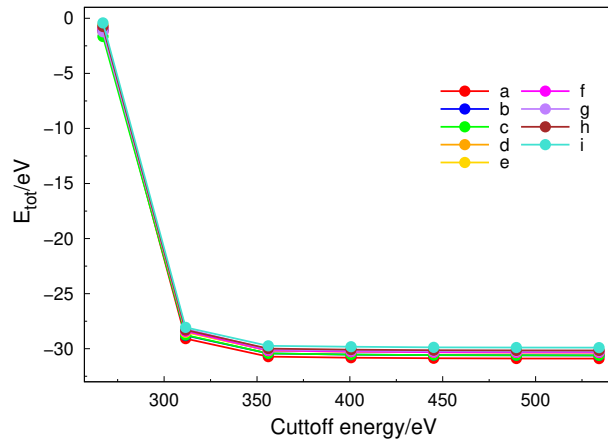
Figura 25 – Geometrias dos clusters  $\text{Pd}_{13}$  e suas respectivas energias relativas (em meV), calculado a nível DFT, com funcional PBE e energia de corte de 400.605 eV. Diferentes geometrias de  $\text{Pd}_{13}$  avaliadas: (a) geometria de simetria  $C_2$ , (b) fragmento  $fcc$ , (c) icosaedro, (d) icosaedro distorcido, (e) geometria de simetria  $C_{2v}3_1^B$ , (f) decaedro truncado, (g) decaedro truncado distorcido, (h) cuboctaedro distorcido, (i) estrutura  $hcp$  e (j) cuboctaedro. A estrutura (a) foi a estrutura de mais baixa energia obtida por Chaves et al (2017),<sup>4</sup> a estrutura  $fcc$  (b) foi utilizada por Blanco-Rey et al (2016) ao trabalhar com a adsorção do hidrogênio na superfície de  $\text{Pd}_{13}$ ,<sup>6</sup> as demais foram abordadas por Nava et al (2003).<sup>7</sup> Reproduzido da Ref. 3 com a permissão da *Royal Society of Chemistry*.

Então, de acordo com o que foi dito para clusters de níquel, o 311,581 eV prova ser a melhor energia para triagem de clusters Pd enquanto a energia de corte de 400,605

eV pode ser empregada para resultados mais precisos de energia. Além disso, diferentemente do que foi observado por Ref. 110 e Ref. 88, trabalhando, respectivamente, com pequenos clusters metálicos e com Pd<sub>13</sub>, neste trabalho a geometria icosaédrica não foi energeticamente favorecida. Os resultados presentes neste trabalho corroboram com o observado por Ref. 4 para a geometria Pd<sub>13</sub>.



(a) Energia relativa ( $\Delta E_{tot}$ ) em função dos diferentes valores de corte, tomando a estrutura bipiramidal triangular truncada do Pd<sub>13</sub> como referência, valores em eV.



(b) Energia absoluta ( $E_{tot}$ ) em função dos diferentes valores de energia de corte para as estruturas de Pd<sub>13</sub>, valores em eV.

Figura 26 – Resultados dos testes de convergência dos clusters Pd<sub>13</sub>, a nível DFT usando funcional PBE.

# APÊNDICE B – Resultado dos cálculos de triagem dos clusters unários de 27 e 41 átomos

## B.1 Cálculos de triagem dos clusters de 27 átomos

As energias de ligação dos clusters  $\text{Ni}_{27}$  ficaram entre  $-4,4$  eV e  $-4,2$  eV, estes resultados são muito próximos ao verificados em clusters de tamanhos similares.<sup>25, 26</sup> Para estruturas  $\text{Pd}_{27}$  foi obtida uma energia de ligação em torno de  $-2,49$  e  $-2,47$  eV. O momento magnético ( $m_{tot}$ ) para os isômeros  $\text{Ni}_{27}$  oscila entre 18 e  $21 \mu_B$ , o que é esperado dado que o Ni é um metal de configuração  $d^8$ , e, portanto, há elétrons desemparelhados, os clusters desse material apresentam  $m_{tot}$ . Os isômeros  $\text{Pd}_{27}$  apresentaram momento magnético no intervalo próximo de zero até  $10 \mu_B$  (em fase *bulk* o Pd não possui momento magnético, contudo, pequenos clusters de paládio podem apresentar  $m_{tot}$ ), como é observado na figura 27.

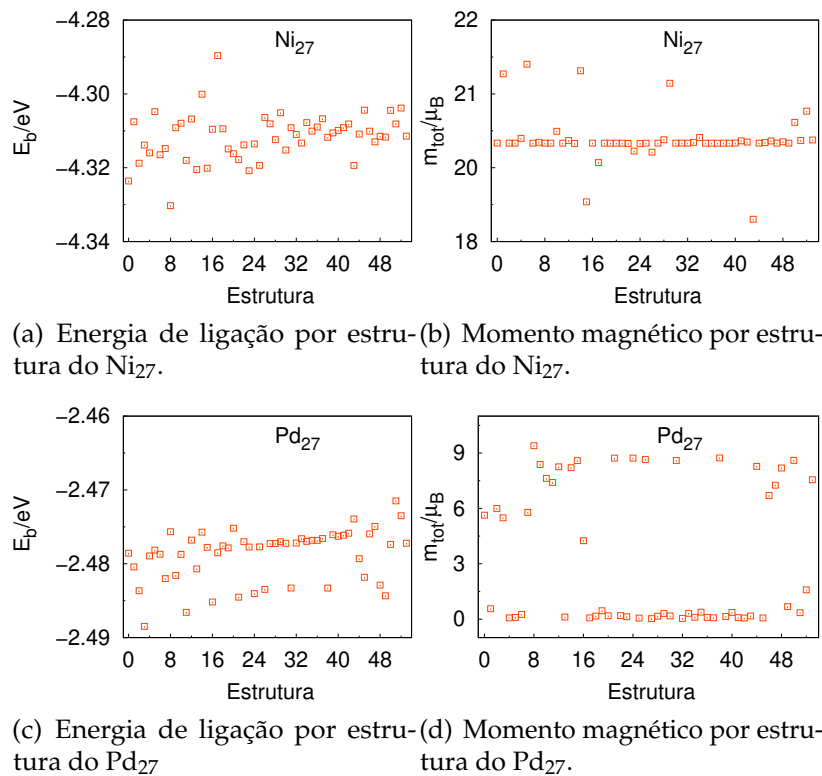


Figura 27 – Energia de ligação por átomo e momento magnético para clusters  $\text{Ni}_{27}$  e  $\text{Pd}_{27}$ .

## B.2 Cálculos de triagem dos clusters de 41 átomos

Foi notado um padrão de elevação do módulo da energia de ligação com o tamanho dos clusters quando comparamos clusters de 27 com os de 41 átomos, essa observação está de acordo com diversos trabalhos,<sup>25, 26, 7, 38</sup> esse mesmo comportamento também foi observado em sistemas  $\text{Cu}_n$  ( $n = 2$  a 150), à medida que o tamanho do cluster aumenta ele tende a apresentar características cada vez mais próximas às da fase *bulk*.<sup>26</sup> Aqui, o valor de  $E_b$  para  $\text{Ni}_{41}$  situa-se entre  $-4,46$  e  $-4,52$  eV, enquanto para  $\text{Pd}_{41}$  está em torno de  $-2,68$  eV. Da mesma forma que nos clusters de 27 átomos, para os clusters Ni o momento magnético da maioria das estruturas é em torno do mesmo valor, enquanto as geometrias Pd se espalham por uma ampla faixa.

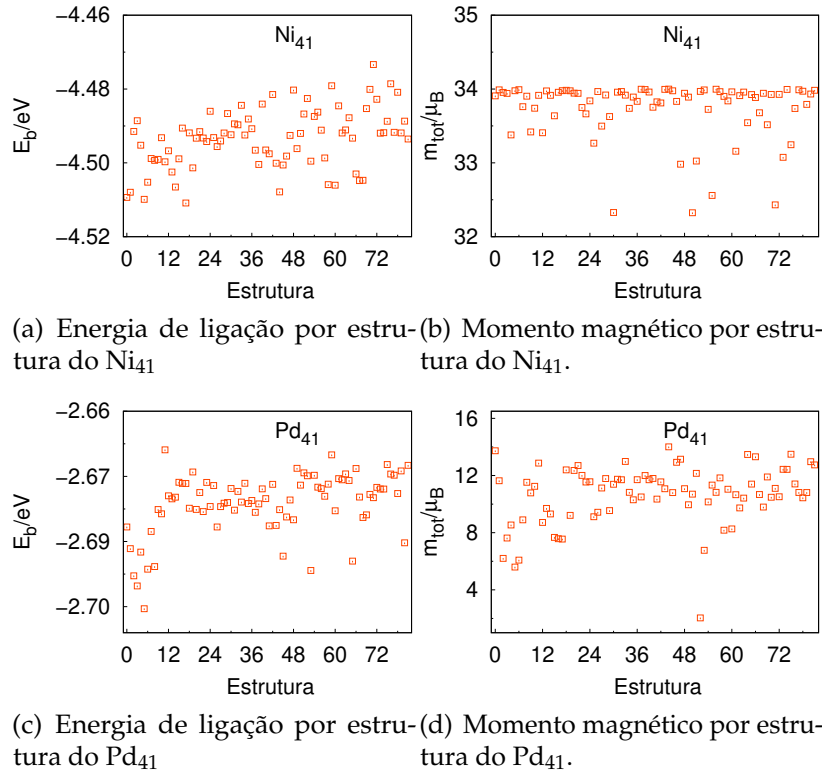


Figura 28 – Energia de ligação por átomo e momento magnético para clusters  $\text{Ni}_{41}$  e  $\text{Pd}_{41}$ .

## APÊNDICE C – Gráficos com todas as propriedades avaliadas nos cálculos finais dos Clusters unários de 27 e 41 átomos

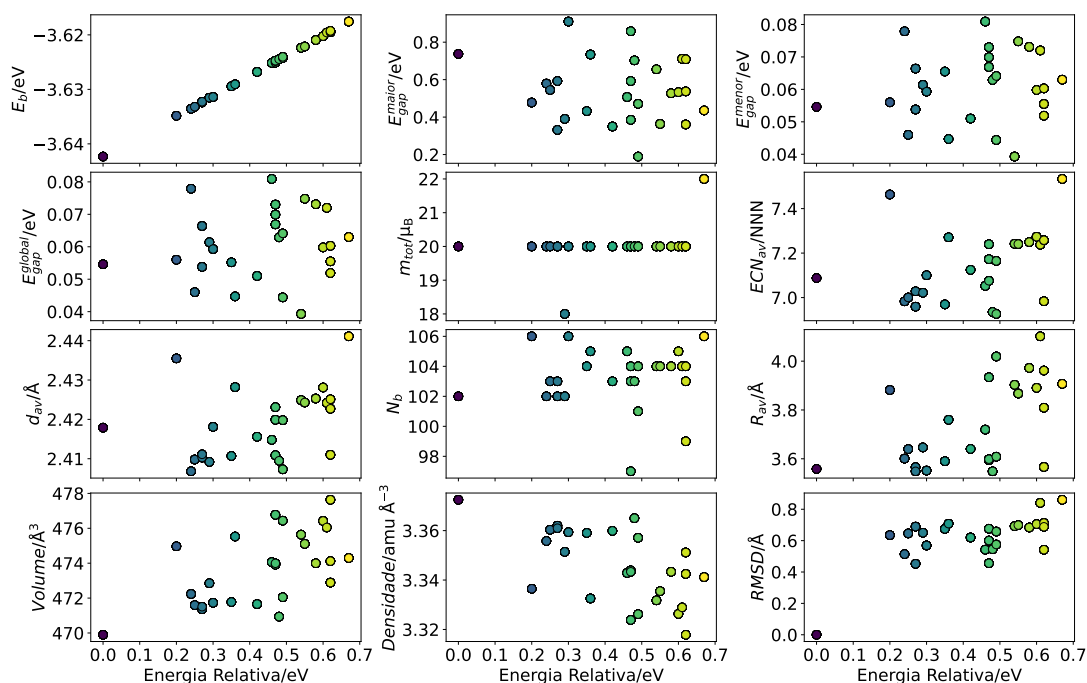


Figura 29 – Propriedades eletrônicas e estruturais do  $\text{Ni}_{27}$ . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV.

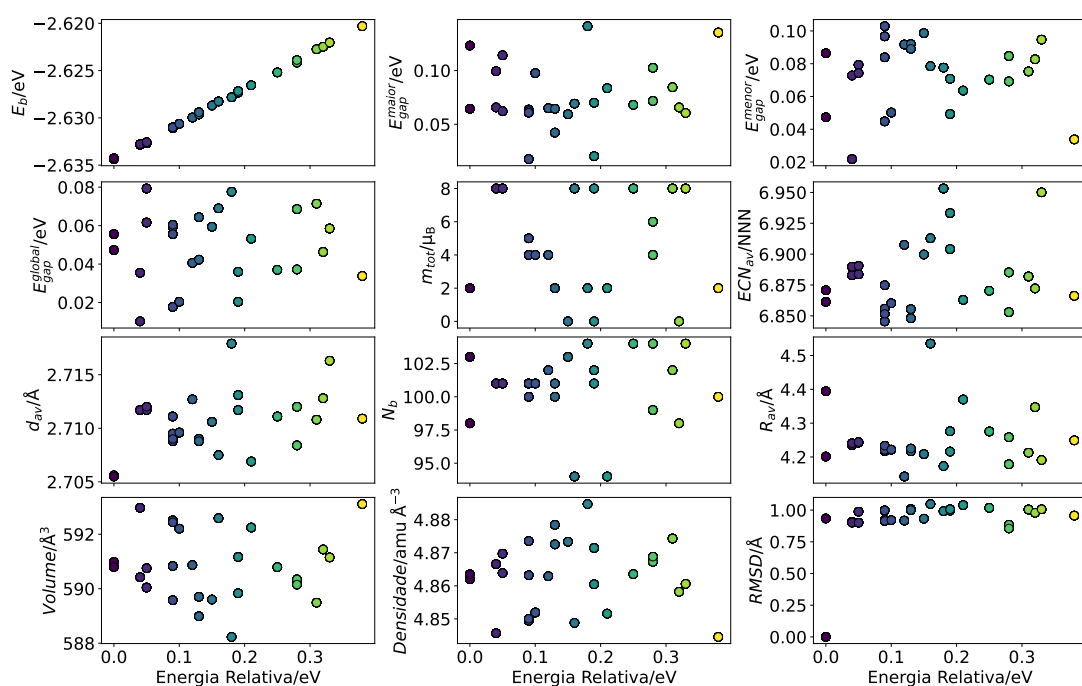


Figura 30 – Propriedades eletrônicas e estruturais do  $\text{Pd}_{27}$ . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 400,605 eV.

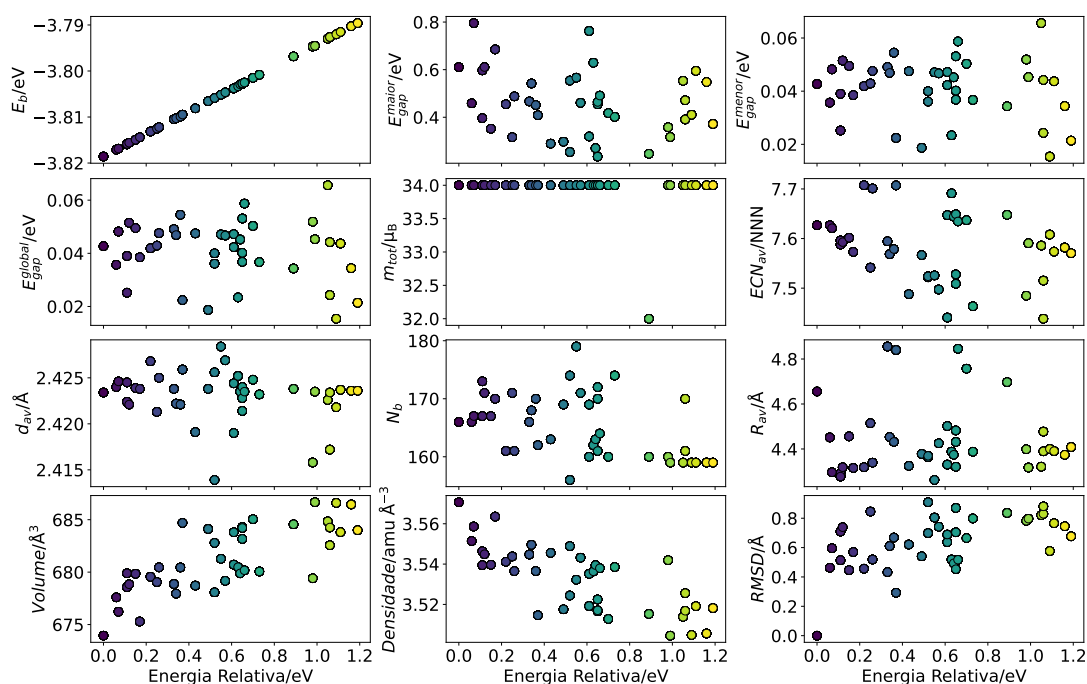


Figura 31 – Propriedades eletrônicas e estruturais do  $\text{Ni}_{41}$ . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV.

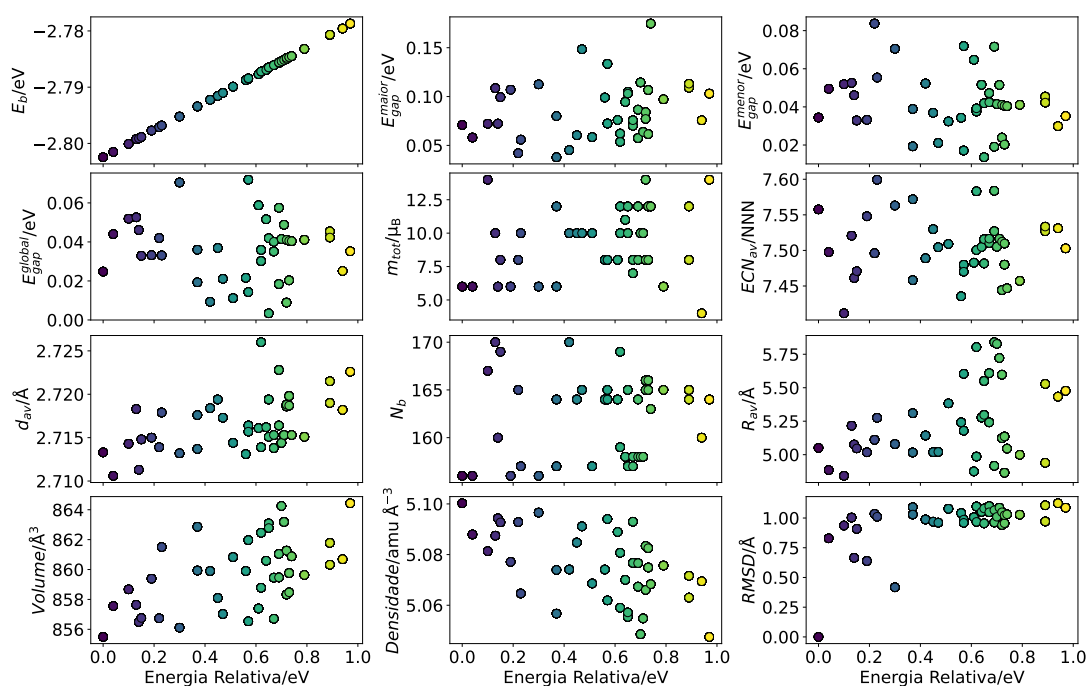


Figura 32 – Propriedades eletrônicas e estruturais do  $\text{Pd}_{41}$ . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 400,605 eV.

## APÊNDICE D – Resultados dos Cálculos de Triagem das Nanoligas

A energia de excesso,  $E_{exc}$ , mede a estabilidade do sistema em relação ao seu análogo unário, portanto um valor negativo indica que determinada estrutura é mais estável que clusters unários com o mesmo tamanho. Por outro lado, valores positivos significam menor estabilidade.<sup>24</sup> Assim, os valores negativos indicam a possibilidade de existência dessas ligas nas condições estudadas. Os menores valores da energia de excesso para cada tamanho são das nanoligas  $Ni_7Pd_6$ ,  $Ni_{10}Pd_{17}$  e  $Ni_{15}Pd_{26}$ , nos níveis de cálculos empregados, como é mostrados nos gráficos da  $E_{exc}$  em função do número de átomos de níquel nas Figuras 33 (a), (c) e (e). Então, segundo os cálculos atuais, haveria a prevalência de cada uma destas ligas dentre estruturas NiPd de tamanhos iguais.

É observado um leve deslocamento para a esquerda e um achatamento da curva de energia de excesso quando o número de átomos se eleva, como mostrado pelas Figuras 33 (b) e (c). Desse modo, pode-se verificar que estruturas de 13 átomos (que não possuem “core”) com composições mais próximas a 50 % de Ni tenderam a apresentar a  $E_{exc}$  mais baixas dentre as nanoligas avaliadas nesse nível de cálculo.

Ao avaliar a energia de ligação em função do número de átomos de níquel no sistema  $Ni_mPd_{13-m}$  (Figura 33 (b)), é possível notar que a energia de ligação ( $E_b$ ) apresenta o comportamento semelhante observado para  $PdGe_n$  (com  $n = 1 - 21$  átomos),<sup>41</sup> essa energia diminui com a diminuição da concentração de paládio. Além disso, as ligas de Ni tendem a ter  $E_b$  de menos de  $-3,5$  eV, valor muito próximo ao encontrado em outros estudos para clusters de níquel de 13 átomos.<sup>25, 36, 26, 27</sup> A  $E_b$  do  $Pd_{13}$  é próxima à energia de ligação encontrada por Rogan et al (2005), de menos de  $-3,5$  eV.<sup>90</sup>

A  $E_b$  tende a diminuir com o aumento do tamanho das nanoligas, essa tendência fica muito evidente ao compara sistemas de treze átomos (Figura 33 (b)) com os demais (Figuras 33 (d) e (f)). Portanto, as ligações ficam mais fortes com o aumento do tamanho do cluster, uma característica que também está presente nos clusters Ni e Pd puros.<sup>86, 27, 7</sup> Com o aumento do tamanho do cluster unário  $E_b$  tende a atingir valores do material *bulk*.<sup>12</sup>

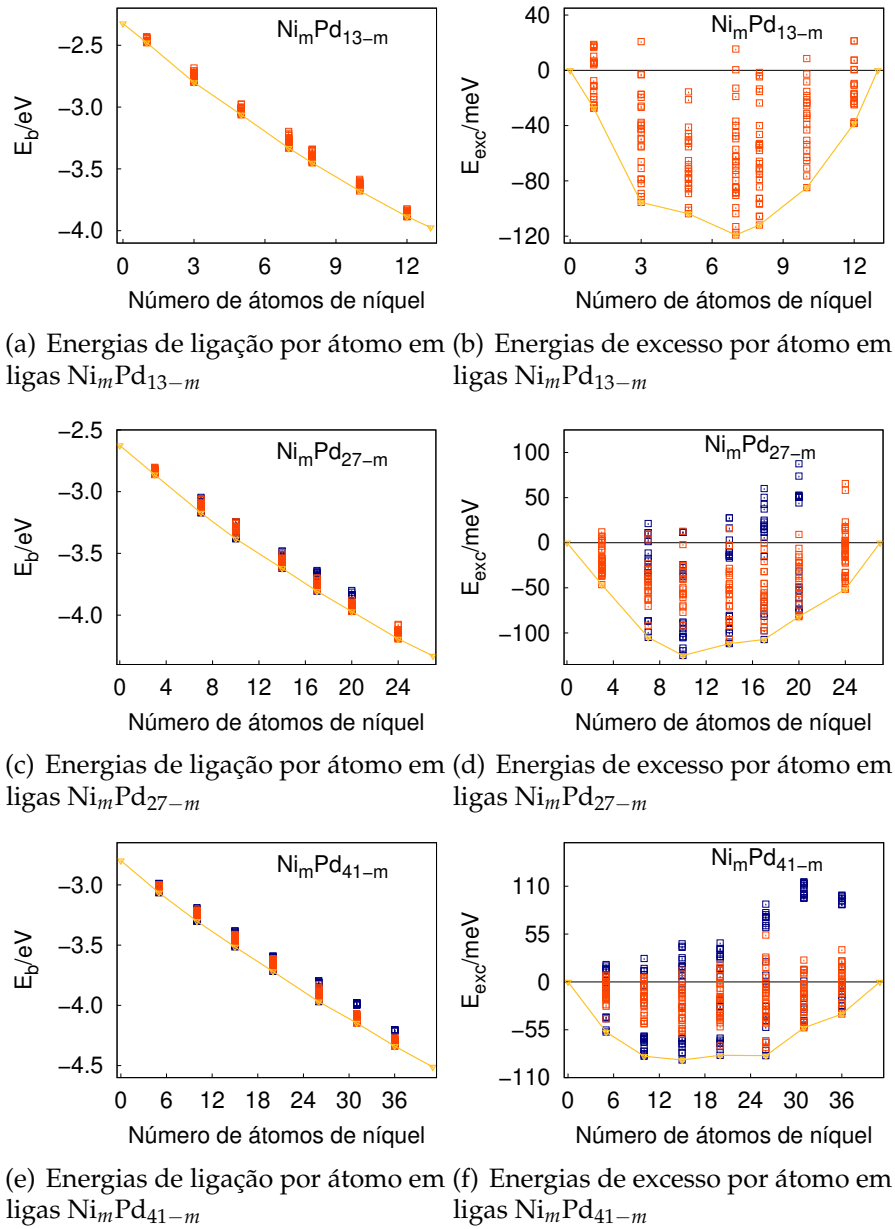


Figura 33 – Energias de ligação e excesso por átomo de ligas  $Ni_mPd_{n-m}$  avaliadas. Os quadrados em laranja denotam as geometrias obtidas de maneira aleatória, enquanto os quadrados azuis representam as estruturas obtidas por *design principles*. Todas as composições em que foram geradas todas as possíveis permutações antes para seleção via *k-means* estão apenas em laranja. Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando o funcional PBE e funções de onda PAW com energia de corte de 340,939 eV.

# APÊNDICE E – Gráficos com os Resultados de Todas Propriedades Avaliadas Nas Nanoligas

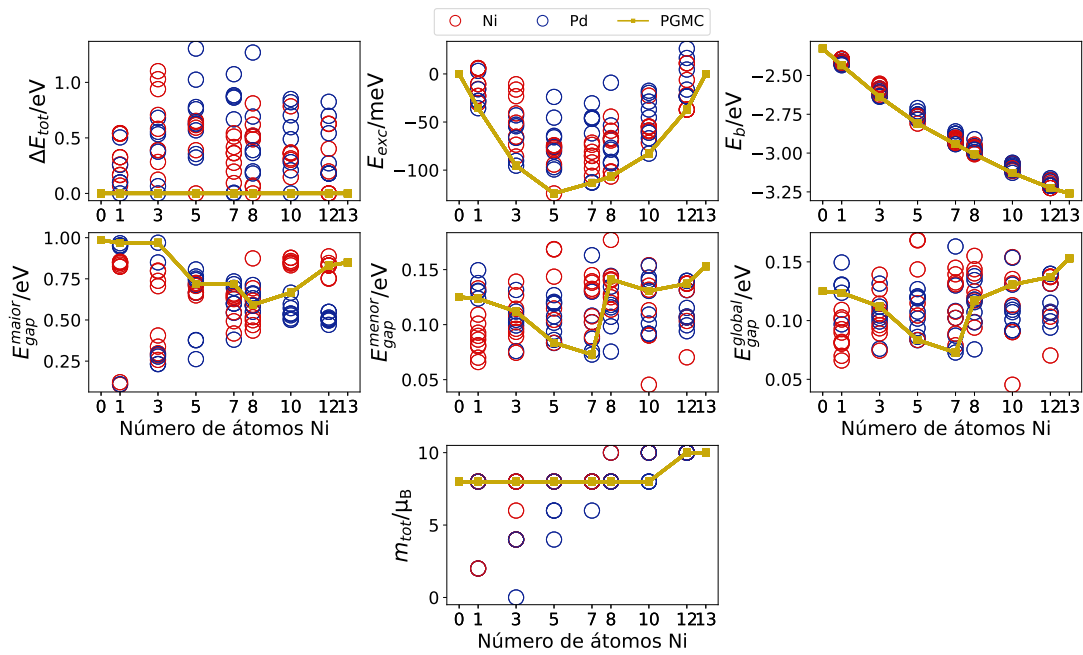


Figura 34 – Propriedades eletrônicas dos sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$ . Todas permutações possíveis foram geradas a partir das geometrias pais  $\text{Ni}_{13}$  e  $\text{Pd}_{13}$ . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV.

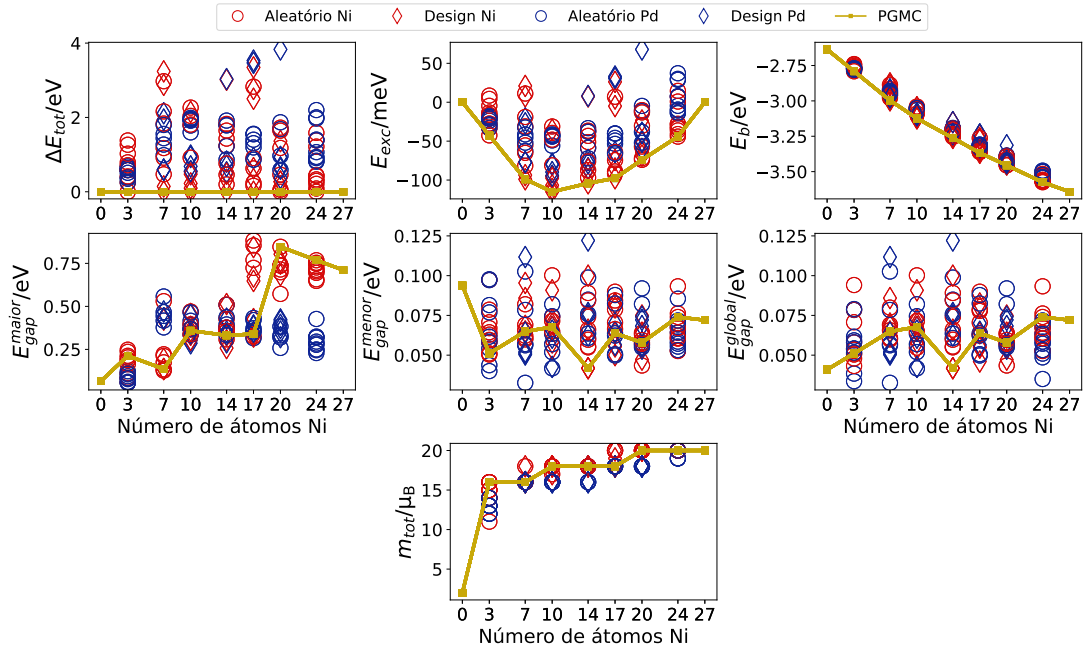


Figura 35 – Propriedades eletrônicas dos sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$ . Todas permutações possíveis foram geradas a partir das geometrias pais  $\text{Ni}_{27}$  e  $\text{Pd}_{27}$ . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV.

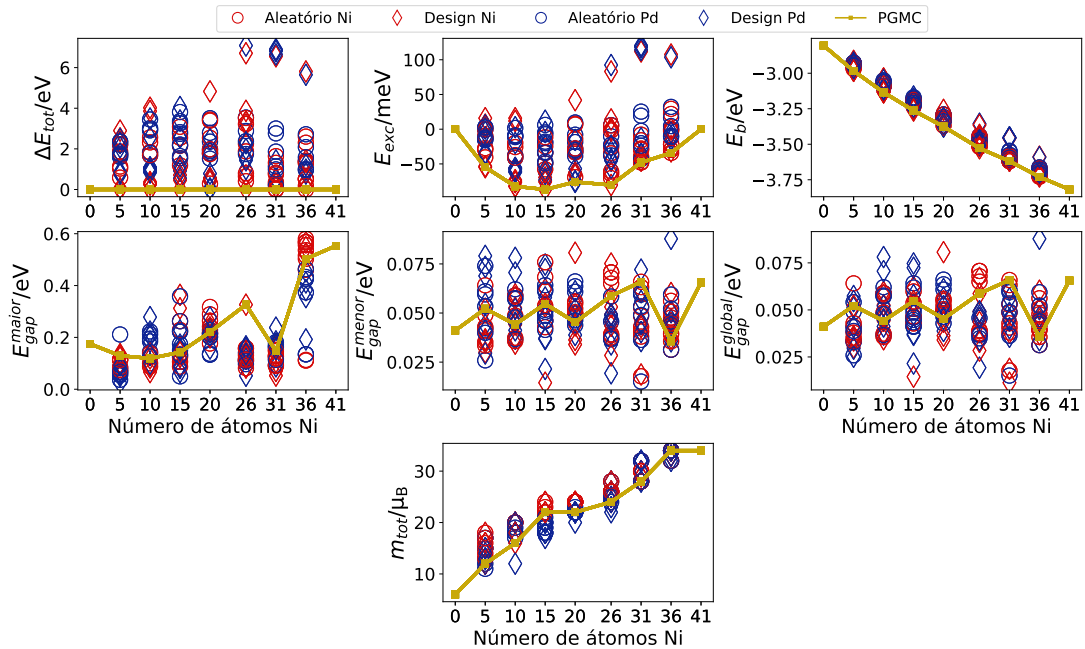


Figura 36 – Propriedades eletrônicas dos sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{41-m}$ . Todas permutações possíveis foram geradas a partir das geometrias pais  $\text{Ni}_{41}$  e  $\text{Pd}_{41}$ . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV.

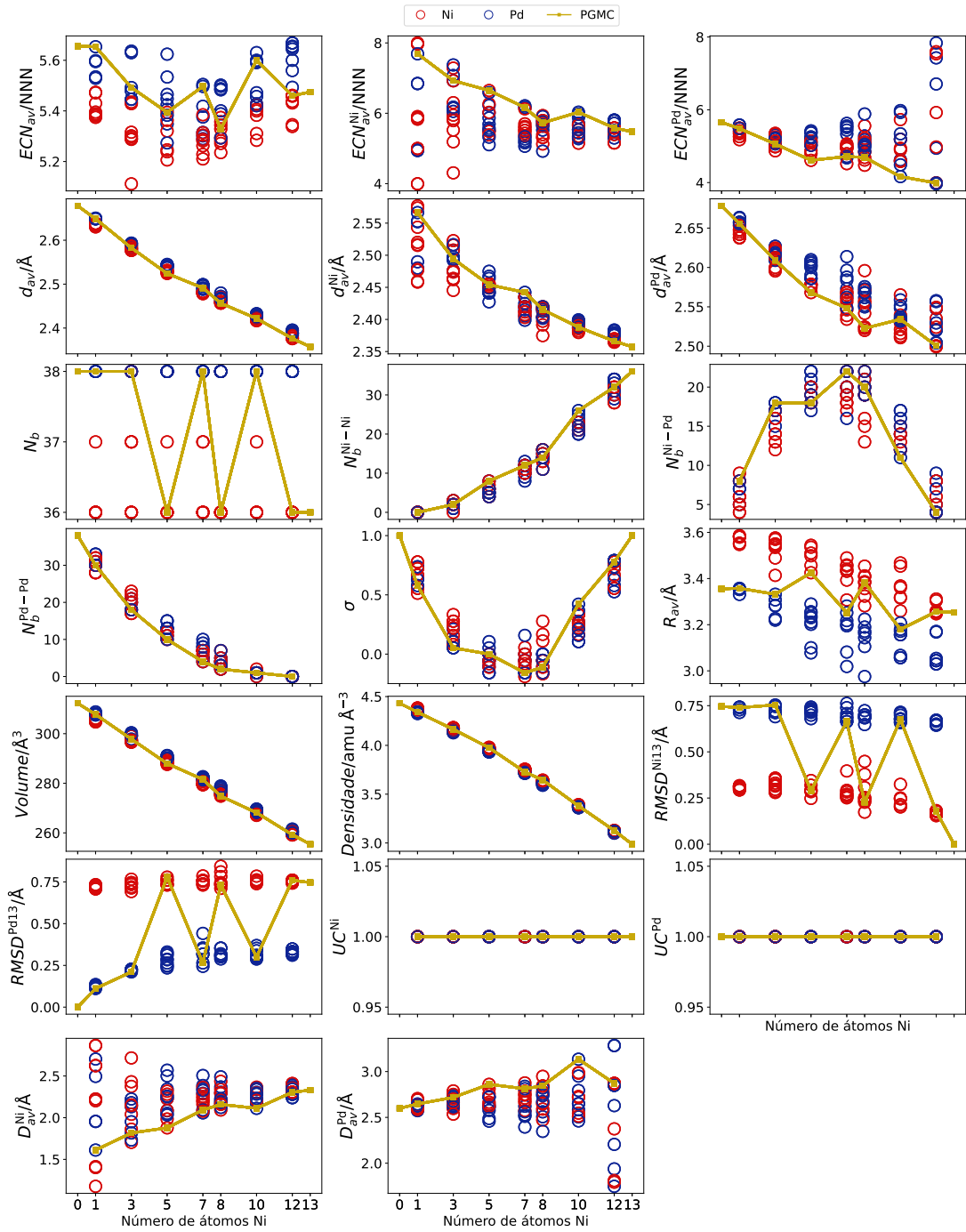


Figura 37 – Propriedades estruturais dos sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{13-m}$ . Todas permutações possíveis foram geradas a partir das geometrias pais  $\text{Ni}_{13}$  e  $\text{Pd}_{13}$ . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV.

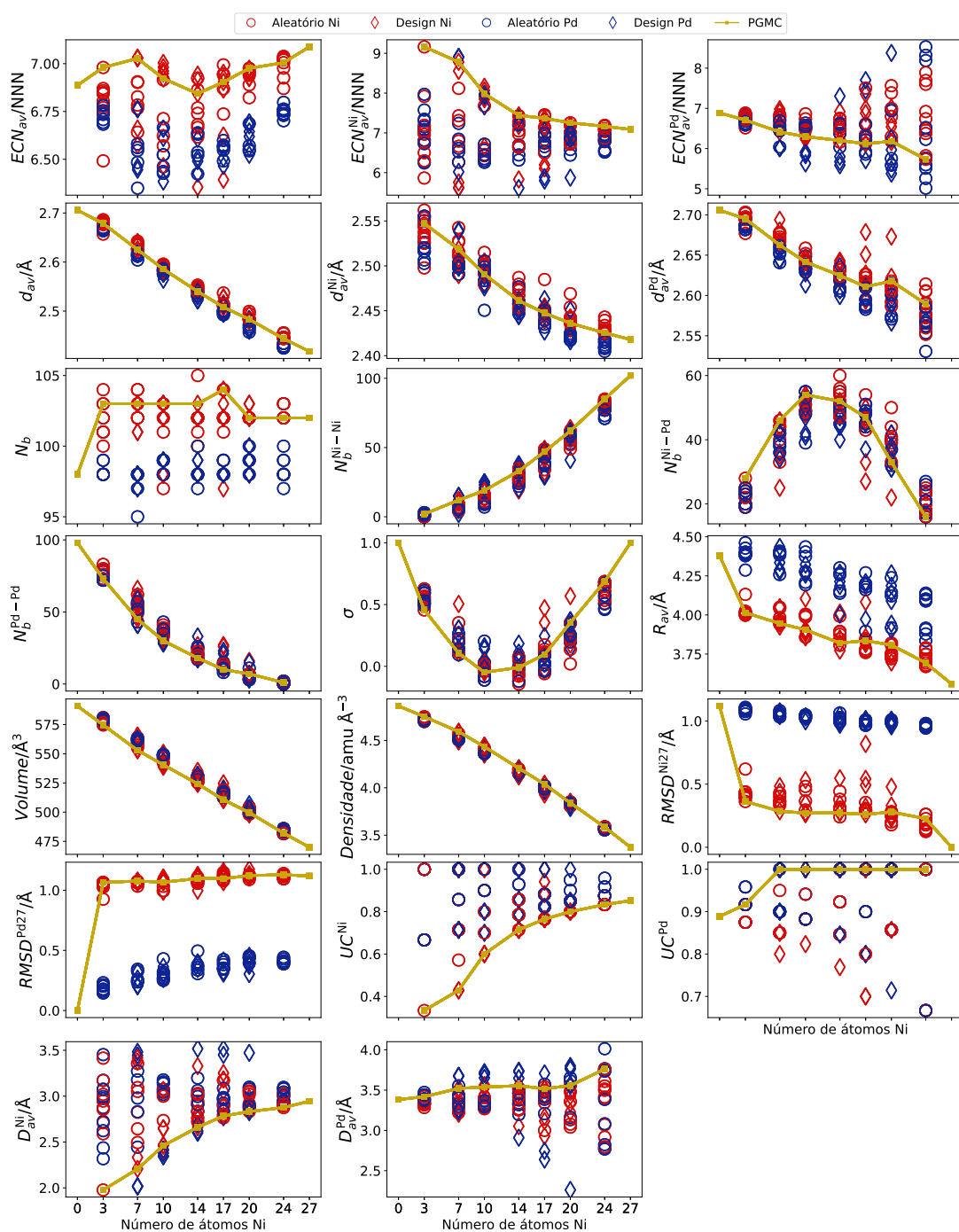


Figura 38 – Propriedades estruturais dos sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{27-m}$ . Todas permutações possíveis foram geradas a partir das geometrias pais  $\text{Ni}_{27}$  e  $\text{Pd}_{27}$ . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV.

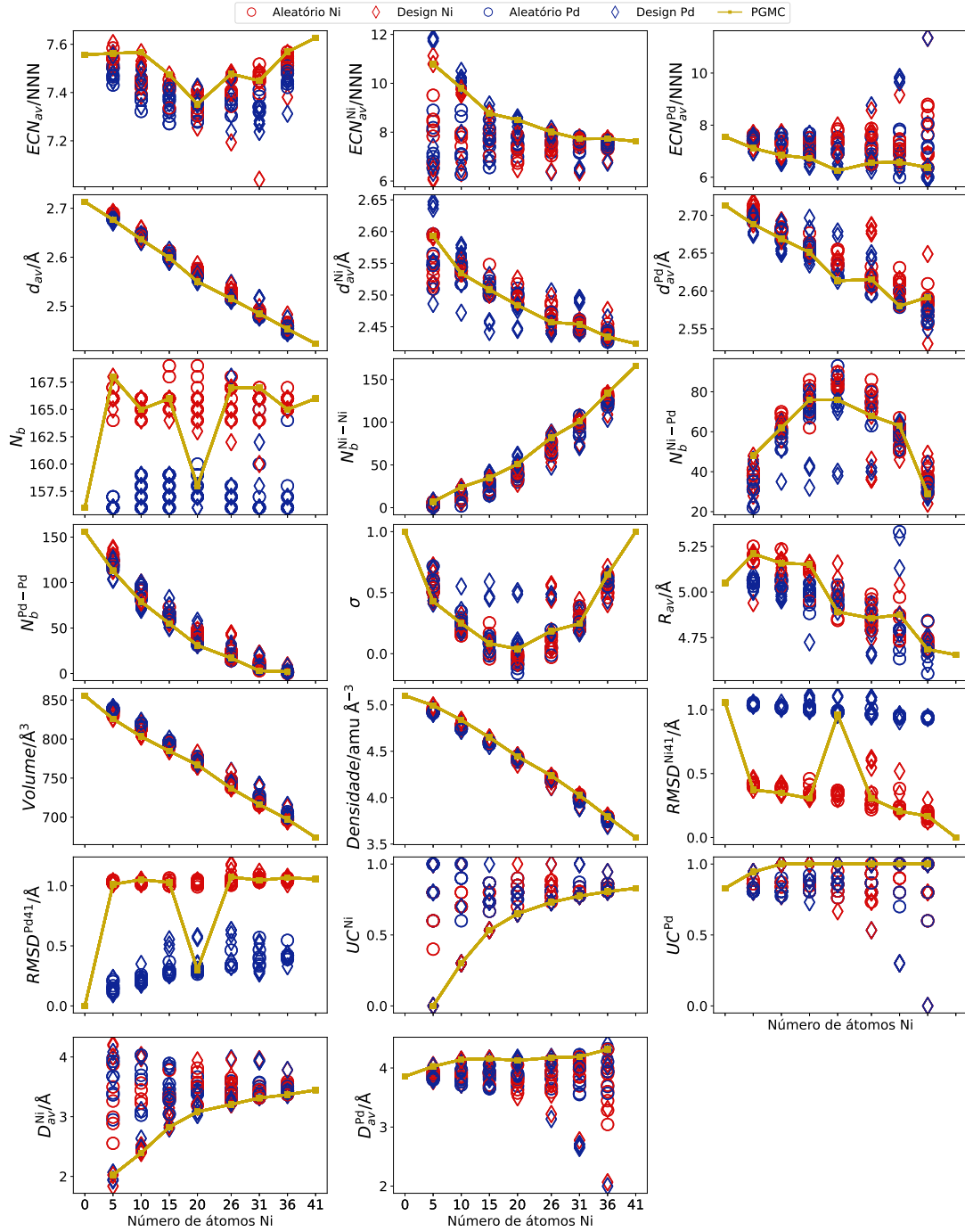


Figura 39 – Propriedades estruturais dos sistemas  $\text{Ni}_m\text{Pd}_{41-m}$ . Todas permutações possíveis foram geradas a partir das geometrias pais  $\text{Ni}_{41}$  e  $\text{Pd}_{41}$ . Os cálculos foram realizados a nível DFT, usando funcional PBE, e funções de onda PAW com energia de corte de 438,351 eV.

## APÊNDICE F – Gráficos da Correlação de Spearman

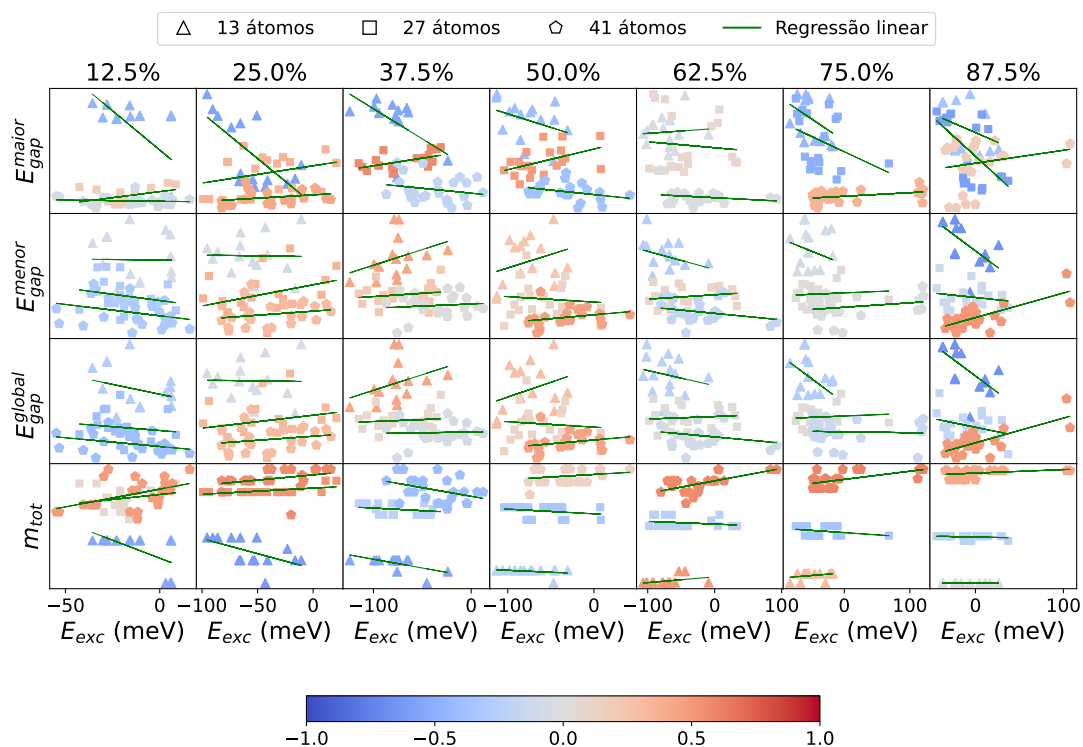


Figura 40 – Correlação de Spearman para propriedades eletrônicas e magnéticas abordadas neste trabalho. Pentágonos representam ligas de 41 átomos, quadrados são correlações de ligas 27 átomos e triângulos são as correlações das ligas de 13 átomos. O azul escuro tem correlações fortemente negativas, 1, e o vermelho escuro tem uma correlação fortemente positiva, 1.

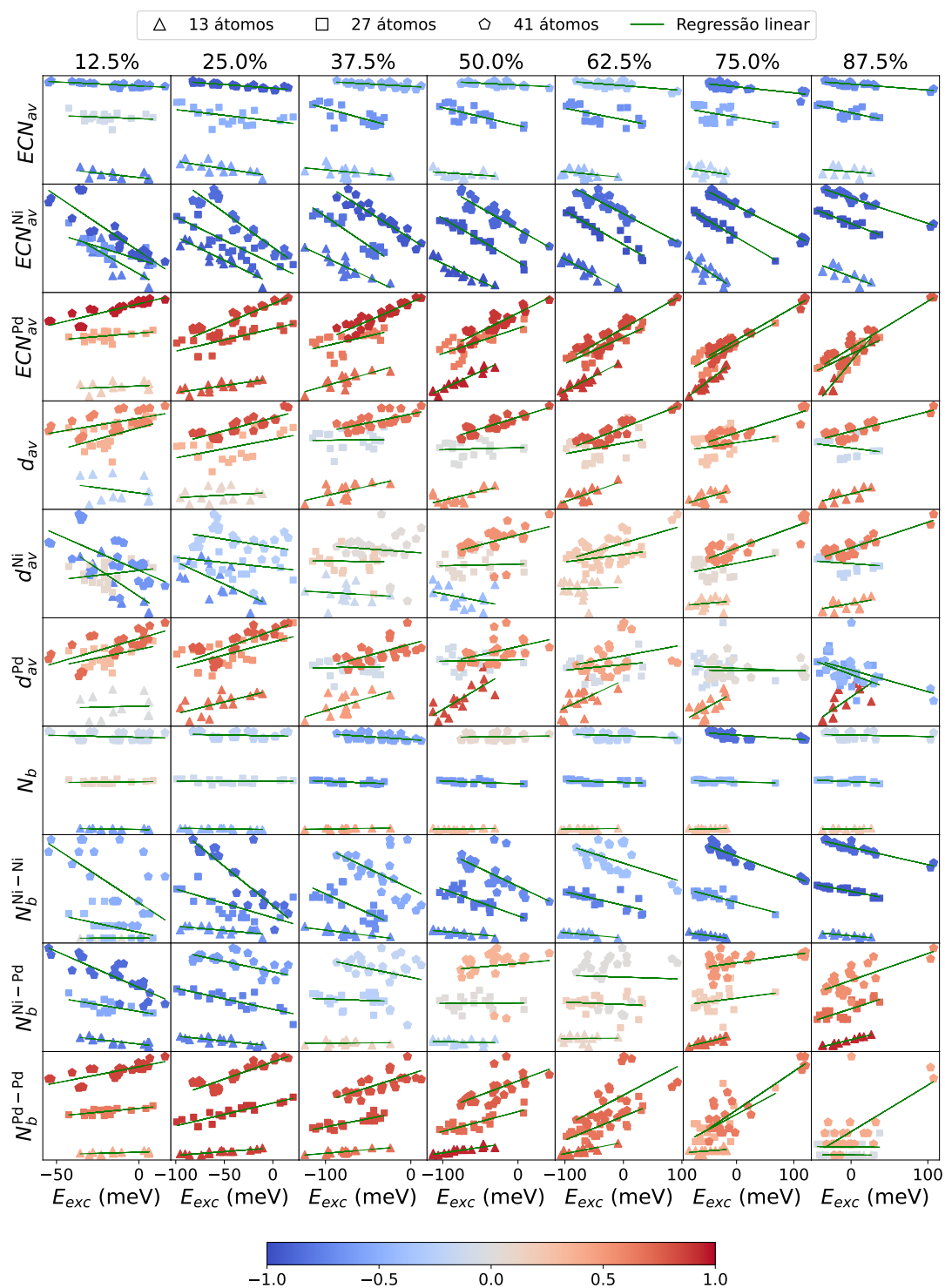


Figura 41 – Correlação de Spearman para propriedades de ligação abordadas neste trabalho. Pentágonos representam as ligas de 41 átomos, quadrados são correlações de ligas de 27 átomos e triângulos são as correlações das ligas de 13 átomos. O azul escuro tem correlações fortemente negativas,  $-1$ , e o vermelho escuro tem uma correlação fortemente positiva,  $1$ .

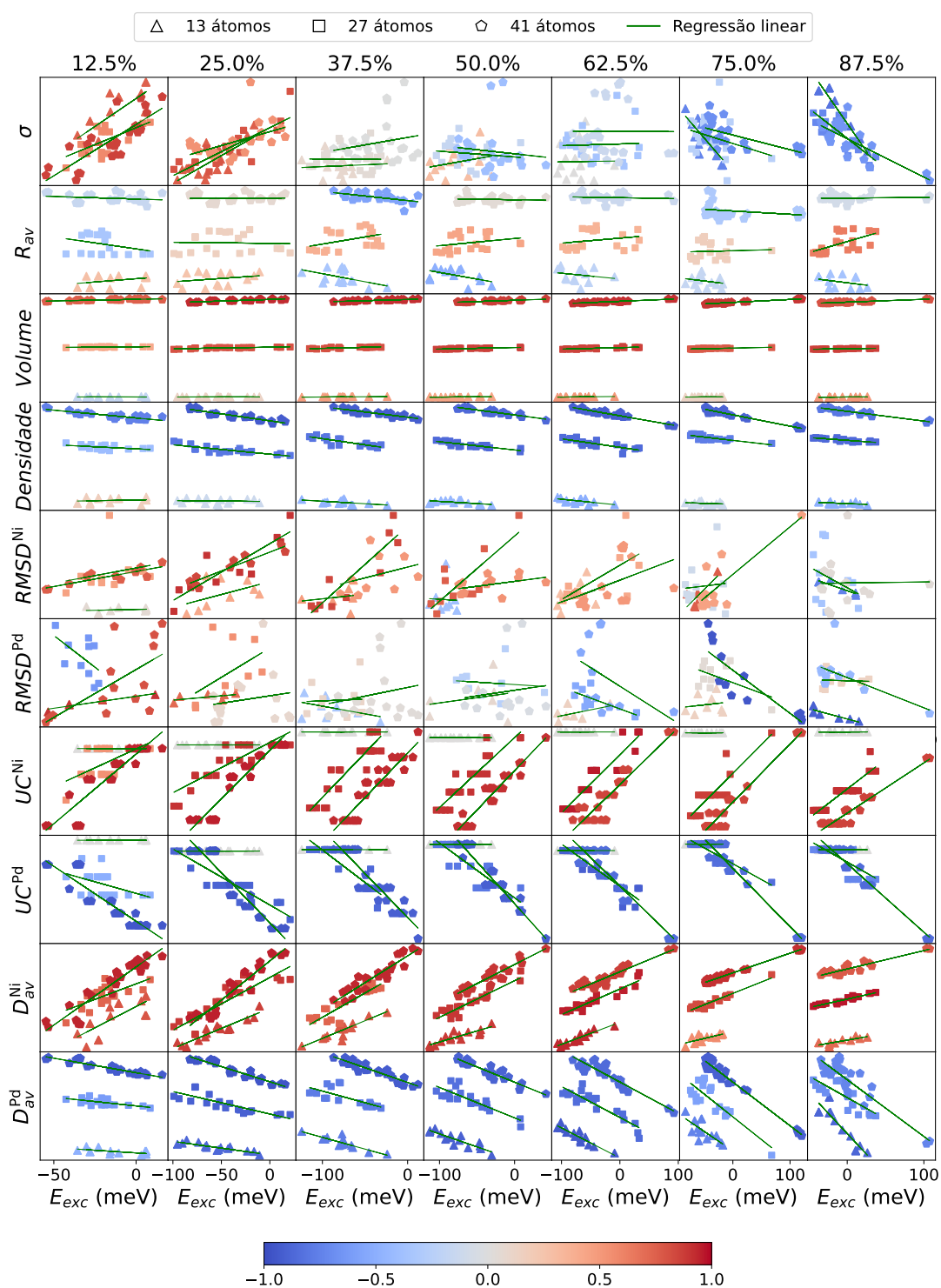


Figura 42 – Correlação de Spearman para propriedades de ligação abordadas neste trabalho. Pentágonos representam as ligas de 41 átomos, quadrados são correlações de ligas de 27 átomos e triângulos são as correlações das ligas de 13 átomos. O azul escuro tem correlações fortemente negativas,  $-1$ , e o vermelho escuro tem uma correlação fortemente positiva,  $1$ .

## APÊNDICE G – Tabelas Utilizadas no Protocolo das Configurações $\text{Ni}_m\text{Pd}_{n-m}\text{H}$

### G.1 Tabelas Utilizadas Para Estimar o Número de Sítios de Cada Cluster e o Número de Estruturas Final a Serem Selecionadas Via *K-means*

Tabela 6 – Número de coordenação efetivo (*ECN*) e número de coordenação local (*LCN*) para cada átomo rotulado para o cluster  $\text{Ni}_{13}$ .

| Rótulo do átomo de níquel | cor      | <i>ECN</i> | <i>LCN</i> |
|---------------------------|----------|------------|------------|
| 1                         | amarelo  | 7,9        | 8          |
| 2                         | vermelho | 4,0        | 4          |
| 3                         | vermelho | 4,0        | 4          |
| 4                         | amarelo  | 7,9        | 8          |
| 5                         | vermelho | 4,0        | 4          |
| 6                         | amarelo  | 7,9        | 8          |
| 7                         | azul     | 5,0        | 5          |
| 8                         | azul     | 5,0        | 5          |
| 9                         | laranja  | 5,9        | 6          |
| 10                        | laranja  | 5,9        | 6          |
| 11                        | laranja  | 5,9        | 6          |
| 12                        | verde    | 3,0        | 3          |
| 13                        | azul     | 5,0        | 5          |

Tabela 7 – Clusters, sítios contados (*CS*) e números ajustados pelo fator de correção (*Aj*).

| Cluster                     | CS | Aj | Cluster                        | CS  | Aj  |
|-----------------------------|----|----|--------------------------------|-----|-----|
| $\text{Pd}_{13}$            | 30 | 38 | $\text{Pd}_{27}$               | 52  | 65  |
| $\text{Ni}_1\text{Pd}_{12}$ | 42 | 53 | $\text{Ni}_3\text{Pd}_{24}$    | 122 | 153 |
| $\text{Ni}_3\text{Pd}_{10}$ | 42 | 53 | $\text{Ni}_7\text{Pd}_{20}$    | 127 | 159 |
| $\text{Ni}_5\text{Pd}_8$    | 41 | 51 | $\text{Ni}_{10}\text{Pd}_{17}$ | 124 | 155 |
| $\text{Ni}_{10}\text{Pd}_3$ | 58 | 73 | $\text{Ni}_{20}\text{Pd}_7$    | 123 | 154 |
| $\text{Ni}_{12}\text{Pd}_1$ | 33 | 41 | $\text{Ni}_{24}\text{Pd}_3$    | 110 | 138 |
| $\text{Ni}_{13}$            | 19 | 24 | $\text{Ni}_{27}$               | 48  | 60  |

## G.2 Tabela Com as Distâncias Utilizadas no *Input* e o Número Final de Estruturas Obtidas por Meio do Programa *cluster-adsorption*

Tabela 8 – Número de configurações iniciais no *input* do programa *cluster-adsorption* para cada tamanho.

| Sistema           | número de configurações iniciais |
|-------------------|----------------------------------|
| $Ni_mPd_{13-m}-H$ | $1 \times 10^6$                  |
| $Ni_mPd_{27-m}-H$ | $2 \times 10^6$                  |

Tabela 9 – Distância fornecida no *input* do *cluster-adsorption* (Å) para cada cluster de 27 átomos

| Cluster          | Distância |
|------------------|-----------|
| $Pd_{27}$        | 2,35      |
| $Ni_3Pd_{24}$    | 2,00      |
| $Ni_7Pd_{20}$    | 2,00      |
| $Ni_{10}Pd_{17}$ | 2,00      |
| $Ni_{14}Pd_{13}$ | 2,00      |
| $Ni_{17}Pd_{10}$ | 2,00      |
| $Ni_{20}Pd_7$    | 2,00      |
| $Ni_{24}Pd_3$    | 2,00      |
| $Ni_{27}$        | 2,00      |

Tabela 10 – Número de configurações de adsorção geradas pelo *cluster-adsorption* para posterior clusterização com o programa *k-means* (NC).

| Cluster       | NC    | Cluster          | NC    |
|---------------|-------|------------------|-------|
| $Pd_{13}$     | 13180 | $Pd_{27}$        | 27041 |
| $Ni_1Pd_{12}$ | 13224 | $Ni_3Pd_{24}$    | 27427 |
| $Ni_3Pd_{10}$ | 13061 | $Ni_7Pd_{20}$    | 27659 |
| $Ni_5Pd_8$    | 13683 | $Ni_{10}Pd_{17}$ | 27650 |
| $Ni_7Pd_6$    | 13250 | $Ni_{14}Pd_{13}$ | 27093 |
| $Ni_8Pd_5$    | 13010 | $Ni_{17}Pd_{10}$ | 27217 |
| $Ni_{10}Pd_3$ | 13170 | $Ni_{20}Pd_7$    | 27156 |
| $Ni_{12}Pd_1$ | 12990 | $Ni_{24}Pd_3$    | 27036 |
| $Ni_{13}$     | 13026 | $Ni_{27}$        | 27270 |

# APÊNDICE H – Resultados dos Cálculos de Triagem dos Sistemas H/Ni<sub>m</sub>Pd<sub>n-m</sub>

## H.1 Sistemas H/Ni<sub>m</sub>Pd<sub>13-m</sub>

A distância inicial utilizada ao gerar as configurações adsorvidas foi de 3 Å o que fez com que o hidrogênio ficasse muito distante do cluster em muitas configurações distintas. Com isso os valores de  $E_{ads}$  ficaram muito altos, assim, os dados tiveram de passar por uma curadoria para remover as configurações em que o hidrogênio não estava adsorvido. Após isso, foi possível realizar a análise dos dados da reação de hidrogênio nos clusters de 13 átomos.

As Figuras 43 (a) e (b) mostram, respectivamente, o momento magnético e a energia de adsorção obtidos para os sistemas Ni<sub>m</sub>Pd<sub>13-m</sub>H após os cálculos de triagem. É possível notar, ao menos neste nível de cálculo, que diversas configurações apresentam alteração no valor de  $m_{tot}$ , com algumas configurações apresentando os mesmos  $m_{tot}$  das configurações não adsorvidas, como pode ser notado na Figura 43 (a).

Dado que momento magnético de pequenos clusters de níquel pode variar significativamente dependendo do suporte. Por exemplo, o  $m_{tot}$  de Ni<sub>8</sub> pode ser reduzido pela metade quando suportado em uma superfície de NZrO.<sup>111</sup> Assim, a adsorção também pode influenciar o  $m_{tot}$ ; como pode ser observado em clusters de alguns metais de transição (Fe, Co e Cu) apresenta uma redução em seu  $m_{tot}$ . No entanto, a adsorção de COOH e OH aumenta o  $m_{tot}$  em sistemas Ni<sub>n</sub>.<sup>112</sup> Dessa forma, a adsorção do átomo de hidrogênio poderia, que possui um apenas um elétron, poderia promover ou não o emparelhamento de elétrons, reduzido ou aumentando o valor de  $m_{tot}$  observado neste trabalho, assim como poderia ocorrer uma modificação na geometria das estruturas que pode fazer com que o momento magnético se mantenha como pode ser visto em algumas configurações na Figura 43 (a).

Enquanto as Figuras 43 (c) e (d), representam o  $\Delta E_{tot}$  de todas e das configurações com  $\Delta E_{tot}$  inferior à 5 meV ou seja, contado o átomo de hidrogênio, todas as estruturas com  $\Delta E_{tot} < 70$  meV. Essas seriam as geometrias que deveriam ser submetidas aos cálculos finais, dado que estão abaixo do intervalo de erro dos cálculos DFT.

Contudo, como foi gerado um número de configurações maior que o que foi efetivamente contado para evitar que alguma configuração não fosse gerada (houve a aplicação de fator de correção de 1,25), havia a possibilidade de geração de configurações repetidas (equivalentes). Desse modo, houve a necessidade de comparar as

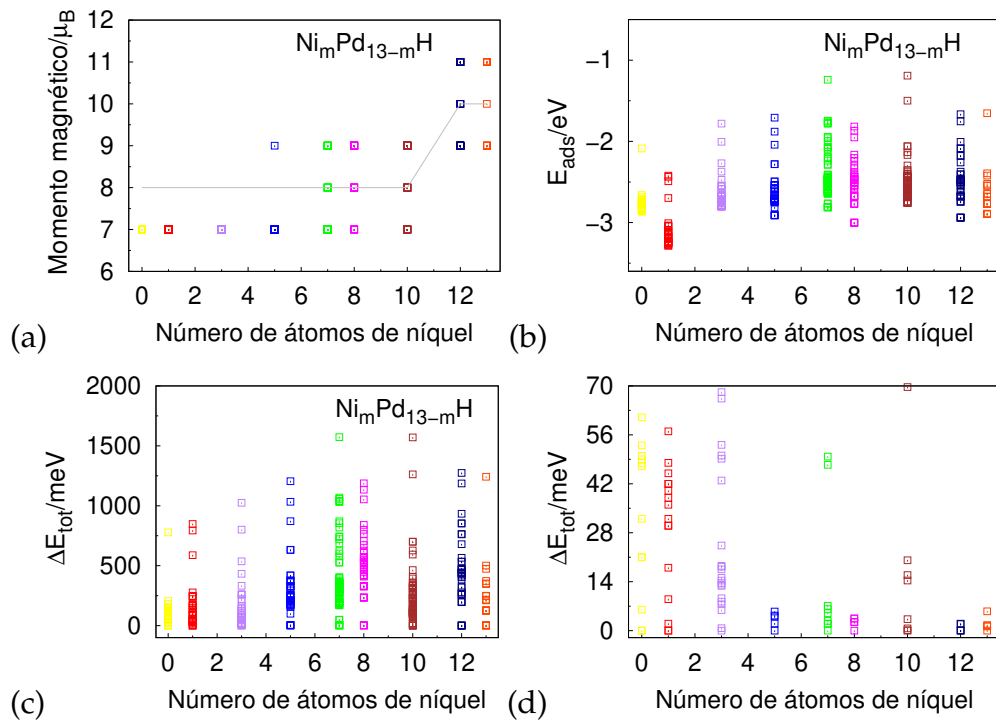


Figura 43 – Propriedades magnéticas e energéticas para sistemas  $Ni_mPd_{27-H}$ : momento magnético ( $m_{tot}$ ), energia de asorção ( $E_{ads}$ ) e energia relativa ( $\Delta E_{tot}$ ) representadas como funções do número de átomos de níquel Ni em (a), (b) e (c). A linha cinza em (a) indica o  $m_{tot}$  dos clusters puros. O gráfico (d) representa as configurações com  $\Delta E_{tot}$  menores que 5 meV por átomo, que serão avaliadas nos cálculos finais.

configurações de cada cluster (apenas estruturas com energias inferiores a 5 meV/átomo foram avaliadas), para tanto foi utilizado o programa **VESTA**. Apenas as configurações não equivalentes foram utilizadas em cálculos finais, como pode ser visto na Tabela 11, em que se verifica o número total de estruturas com energias inferiores a 5 meV/átomo e o número de geometrias que foram utilizadas em cálculos finais.

Tabela 11 – Número total de configurações com  $\Delta E_{tot}$  menores que 70 meV e configurações não equivalentes ( $\Delta E_{tot} < 70$  meV) para sistemas  $Ni_mPd_{13-m}H$ .

| Cluster                          | Número total | Não equivalentes |
|----------------------------------|--------------|------------------|
| Pd <sub>13</sub>                 | 11           | 8                |
| Ni <sub>1</sub> Pd <sub>12</sub> | 15           | 11               |
| Ni <sub>3</sub> Pd <sub>10</sub> | 21           | 11               |
| Ni <sub>5</sub> Pd <sub>8</sub>  | 5            | 1                |
| Ni <sub>7</sub> Pd <sub>6</sub>  | 9            | 2                |
| Ni <sub>8</sub> Pd <sub>5</sub>  | 5            | 1                |
| Ni <sub>10</sub> Pd <sub>3</sub> | 8            | 3                |
| Ni <sub>12</sub> Pd <sub>1</sub> | 5            | 1                |
| Ni <sub>13</sub>                 | 5            | 1                |

## H.2 Sistemas H/Ni<sub>m</sub>Pd<sub>27-m</sub>

No caso dos sistemas H/Ni<sub>m</sub>Pd<sub>27-m</sub>, houve a redução das distâncias entre o hidrogênio e cluster com o intuito de garantir que a otimização das geometrias, no nível requerido pelos cálculos de triagem, fosse o suficiente para que o átomo H adsorvesse à superfície do cluster. Todavia, apesar de haver notável melhora em comparação aos clusters de 13 átomos (onde dezenas de estruturas foram removidas), houve duas configurações que possuíam valores de energia de adsorção próximos à zero que precisaram ser removidas dos gráficos da Figura 44. Após esse trabalho de curadoria dos dados, houve a avaliação das estruturas a serem utilizadas nos cálculos finais.

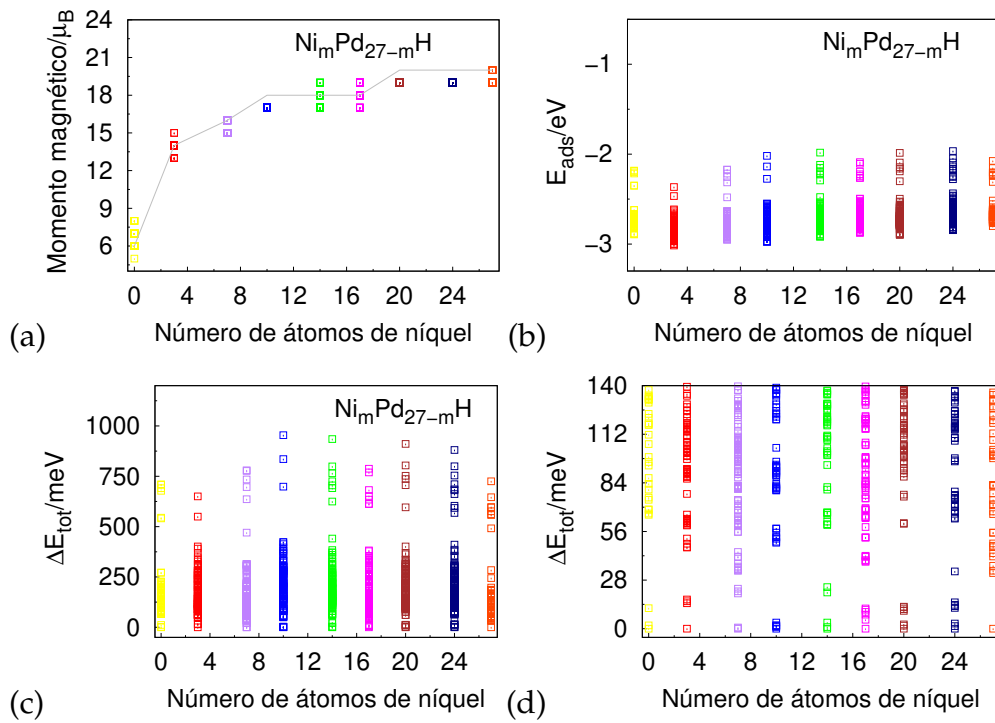


Figura 44 – Propriedades magnéticas e energéticas para sistemas Ni<sub>m</sub>Pd<sub>27-m</sub>H: momento magnético ( $m_{tot}$ ), energia de asorção ( $E_{ads}$ ) e energia relativa ( $\Delta E_{tot}$ ) representadas como funções do número de átomos de níquel Ni em (a), (b) e (c). A linha cinza em (a) indica o  $m_{tot}$  dos clusters puros. O gráfico (d) representa as configurações com  $\Delta E_{tot}$  menores que 5 meV por átomo, que serão avaliadas nos cálculos finais.

Como pode ser visto na Figura 44 (a),  $m_{tot}$  segue um padrão muito parecido ao observado por Souza et al.<sup>3</sup> para os clusters puros,<sup>3</sup> os efeitos promovidos pelo átomo de hidrogênio em  $m_{tot}$  foi bem menos pronunciado que nos clusters de treze átomos, exceto para o sistema Pd<sub>27</sub>-H onde houve alteração significativa no momento magnético. Pela Figura 44 (b), se nota que houve um número muito grande de geometrias com  $E_{ads}$  entre 2 e 3 eV, com indica que a diminuição da distância inicial entre as estruturas corroborou na melhora dos resultados, isso se refletiu em  $\Delta E_{tot}$ , como mostrado na

Figura 44 (c), em que a energia máxima das configurações diminuiu quando comparado ao sistemas  $Ni_mPd_{13-m}H$ . Também houve um número muito maior de estruturas com energias inferiores à 5 meV por átomo, como pode ser visto na Figura 44 (b) e na Tabela 12.

Como já mencionado na seção dedicada à metodologia empregada, especialmente no protocolo utilizada para seleção e geração das estruturas de adsorção, foi empregado o *RMSD* para a escolha das estruturas não equivalentes. O número de estruturas não equivalentes utilizadas pode ser visto na tabela 12.

Tabela 12 – Número total de configurações com  $\Delta E_{tot}$  menores que 140 meV e configurações não equivalentes ( $\Delta E_{tot} < 140$  meV) para sistemas  $Ni_mPd_{27-m}H$ .

| Cluster          | Número total | Não equivalentes |
|------------------|--------------|------------------|
| $Pd_{27}$        | 30           | 22               |
| $Ni_3Pd_{24}$    | 70           | 32               |
| $Ni_7Pd_{20}$    | 96           | 47               |
| $Ni_{10}Pd_{17}$ | 52           | 22               |
| $Ni_{14}Pd_{13}$ | 45           | 21               |
| $Ni_{17}Pd_{10}$ | 69           | 30               |
| $Ni_{20}Pd_7$    | 56           | 30               |
| $Ni_{24}Pd_3$    | 57           | 30               |
| $Ni_{27}$        | 37           | 33               |

## APÊNDICE I – Resultado do Momento Magnético e da Energia Relativa Obtidos Após os cálculos Finais dos Sistemas $H/Ni_mPd_{n-m}$

Após os cálculos finais, observa-se que  $m_{tot}$  diminuiu para a maioria das composições (quando comparado com estruturas não adsorvidas), como mostrado nos Figuras 45 (c) e (d). Contudo, vemos uma que algumas estruturas e composições apresentaram elevação em  $m_{tot}$ , como no caso das configurações  $Pd_{27}$  e em configurações de composições intermediárias de clusters de 13 átomos. Além disso, em clusters maiores houve uma menor influência da adsorção do átomo H em  $m_{tot}$ .

Nas figuras Figuras 45 (a) e (c), estão representados as energias relativas dos clusters de 13 e 27 átomos, respectivamente. É possível notar que clusters pobres em níquel tendem a possuir energias relativas mais elevadas que os clusters ricos em níquel. Esse fenômeno pode acontecer devido à melhor amostragem, ou seja, o hidrogênio atômico pode se ligar a um número maior de sítios distintos. Contudo, como a exploração dos sítios em que o átomo H se ligaria não era o objetivo principal deste trabalho, escolhemos apenas as configurações de menor energia para os cálculos de frequência (necessários para se obter  $\Delta G$ ).

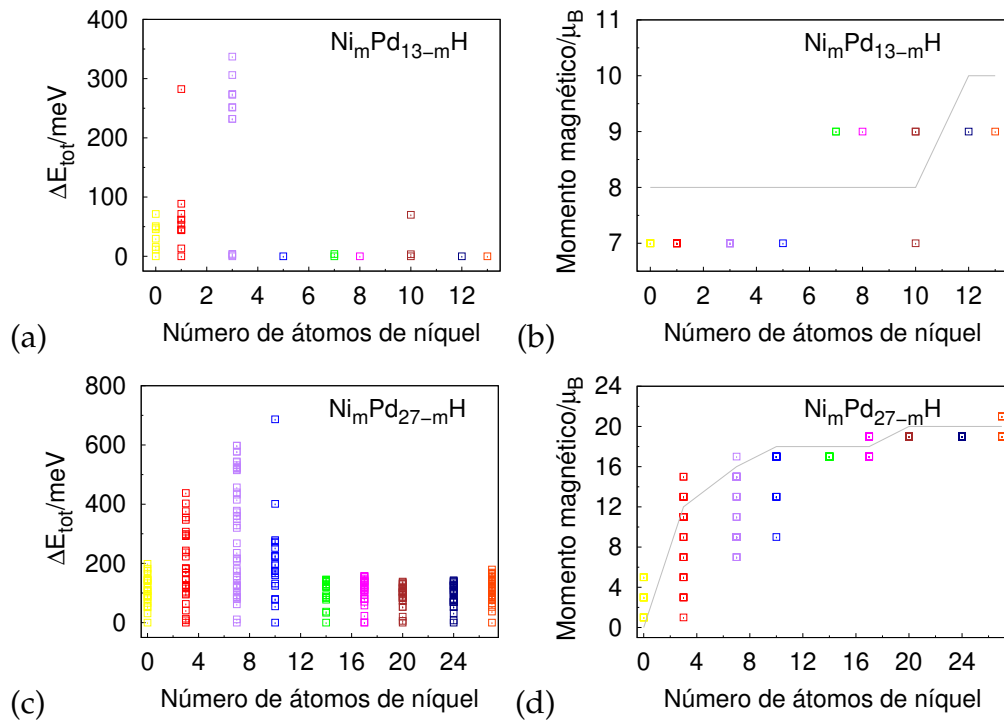


Figura 45 – Momentos magnéticos totais,  $m_{tot}$ , e energias relativas dos sistemas adsorvidos ( $Ni_mPd_{n-m}H$ ),  $\Delta E_{tot}$ . (a) e (b) correspondem, respectivamente, aos gráficos de  $\Delta E_{tot}$  e  $m_{tot}$  para as configurações  $Ni_mPd_{13-m}H$ ; enquanto (c) e (d) são  $E_{tot}$  e  $m_{tot}$  dos sistemas  $Ni_mPd_{27-m}H$ . A linha cinza em (a) indica o  $m_{tot}$  dos clusters puros.

## APÊNDICE J – Gráficos com Parâmetros Estruturais dos Sistemas $H/Ni_mPd_{n-m}$

Tabela 13 – Parâmetros estruturais das configurações adsorvidas para clusters  $Ni_mPd_{13-m}$ . Distância até o átomo H ( $d_{H-atom}$  em Å), distância média ( $d_{med}$  em Å), ECN antes da adsorção (em número de vizinhos mais próximos, NNN) e ECN médio,  $ECN_{med}$  (em NNN).

| Cluster                          | átomo | $d_{H-atom}$ | $d_{med}$ | ECN  | $ECN_{med}$ |
|----------------------------------|-------|--------------|-----------|------|-------------|
| Pd <sub>13</sub>                 | Pd    | 1,764        | 1,810     | 3,99 | 5,50        |
|                                  | Pd    | 1,800        |           | 4,96 |             |
|                                  | Pd    | 1,865        |           | 7,53 |             |
| NiPd <sub>12</sub>               | Pd    | 1,737        | 1,711     | 6,72 | 5,32        |
|                                  | Pd    | 1,684        |           | 3,93 |             |
| Ni <sub>3</sub> Pd <sub>10</sub> | Pd    | 1,706        | 1,713     | 4,91 | 4,31        |
|                                  | Pd    | 1,721        |           | 3,71 |             |
| Ni <sub>5</sub> Pd <sub>8</sub>  | Pd    | 1,773        | 1,811     | 4,89 | 4,92        |
|                                  | Pd    | 1,866        |           | 4,87 |             |
|                                  | Pd    | 1,795        |           | 4,98 |             |
| Ni <sub>7</sub> Pd <sub>6</sub>  | Ni    | 1,677        | 1,704     | 4,80 | 4,31        |
|                                  | Pd    | 1,730        |           | 3,81 |             |
| Ni <sub>8</sub> Pd <sub>5</sub>  | Pd    | 1,933        | 1,792     | 5,00 | 4,88        |
|                                  | Ni    | 1,723        |           | 4,82 |             |
|                                  | Ni    | 1,720        |           | 4,81 |             |
| Ni <sub>10</sub> Pd <sub>3</sub> | Ni    | 1,612        | 1,602     | 6,80 | 5,32        |
|                                  | Ni    | 1,592        |           | 3,84 |             |
| Ni <sub>12</sub> Pd              | Ni    | 1,755        | 1,736     | 4,98 | 4,93        |
|                                  | Ni    | 1,719        |           | 4,84 |             |
|                                  | Ni    | 1,735        |           | 4,98 |             |
| Ni <sub>13</sub>                 | Ni    | 1,744        | 1,737     | 4,98 | 4,98        |
|                                  | Ni    | 1,728        |           | 4,98 |             |
|                                  | Ni    | 1,740        |           | 4,98 |             |

Tabela 14 – Parâmetros estruturais das configurações adsorvidas para clusters Ni<sub>m</sub>Pd<sub>27-m</sub>. Distância até o átomo H ( $d_{H-atom}$  em Å), distância média ( $d_{med}$  em Å), ECN antes da adsorção (em número de vizinhos mais próximos, NNN) e ECN médio,  $ECN_{med}$  (em NNN).

| Cluster                           | átomo | $d_{H-atom}$ | $d_{med}$ | ECN  | $ECN_{med}$ |
|-----------------------------------|-------|--------------|-----------|------|-------------|
| Pd <sub>27</sub>                  | Pd    | 1,861        | 1,813     | 6,94 | 6,26        |
|                                   | Pd    | 1,802        |           | 6,89 |             |
|                                   | Pd    | 1,775        |           | 4,94 |             |
| Ni <sub>3</sub> Pd <sub>24</sub>  | Pd    | 1,890        | 1,824     | 7,60 | 6,98        |
|                                   | Pd    | 1,775        |           | 6,74 |             |
|                                   | Pd    | 1,808        |           | 6,60 |             |
| Ni <sub>7</sub> Pd <sub>20</sub>  | Pd    | 1,823        | 1,822     | 7,51 | 6,65        |
|                                   | Pd    | 1,809        |           | 5,71 |             |
|                                   | Pd    | 1,833        |           | 6,74 |             |
| Ni <sub>10</sub> Pd <sub>17</sub> | Pd    | 1,788        | 1,836     | 5,86 | 5,97        |
|                                   | Pd    | 1,913        |           | 6,35 |             |
|                                   | Pd    | 1,807        |           | 5,71 |             |
| Ni <sub>14</sub> Pd <sub>13</sub> | Pd    | 1,827        | 1,761     | 7,15 | 6,78        |
|                                   | Ni    | 1,765        |           | 7,44 |             |
|                                   | Ni    | 1,692        |           | 5,77 |             |
| Ni <sub>17</sub> Pd <sub>10</sub> | Ni    | 1,740        | 1,718     | 6,22 | 5,85        |
|                                   | Ni    | 1,747        |           | 6,54 |             |
|                                   | Ni    | 1,668        |           | 4,80 |             |
| Ni <sub>20</sub> Pd <sub>7</sub>  | Ni    | 1,697        | 1,720     | 5,95 | 6,91        |
|                                   | Ni    | 1,732        |           | 7,27 |             |
|                                   | Ni    | 1,730        |           | 7,51 |             |
| Ni <sub>24</sub> Pd <sub>3</sub>  | Ni    | 1,682        | 1,716     | 5,90 | 7,03        |
|                                   | Ni    | 1,729        |           | 7,54 |             |
|                                   | Ni    | 1,737        |           | 7,65 |             |
| Ni <sub>27</sub>                  | Ni    | 1,681        | 1,723     | 5,86 | 7,06        |
|                                   | Ni    | 1,744        |           | 7,67 |             |
|                                   | Ni    | 1,744        |           | 7,66 |             |