



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO TEÓRICO DE CLUSTERS BIMETÁLICOS DE COBRE
INCREMENTADOS COM ÁTOMOS DE PRATA

FRANCINALDO DOS SANTOS LEITE

SÃO LUÍS-MA

2017

FRANCINALDO DOS SANTOS LEITE

**ESTUDO TEÓRICO DE CLUSTERS BIMETÁLICOS DE COBRE
INCREMENTADOS COM ÁTOMOS DE PRATA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como pré-requisito para o recebimento do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior

**São Luís-MA
2017**

FRANCINALDO DOS SANTOS LEITE

**ESTUDO TEÓRICO DE CLUSTERS BIMETÁLICOS DE COBRE
INCREMENTADOS COM ÁTOMOS DE PRATA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como pré-requisito para o recebimento do título de mestre.

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Prof. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Junior (Orientador)

Doutor em Físico-Química
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima

Doutor em Físico-Química
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. José Manuel Rivas Mercury

Doutor em Físico-Química
Instituto Federal do Maranhão

À minha mãe Francisca dos Santos Leite, ao meu pai Benedito Moraes Leite, minha esposa Francinalva Gomes Baldez e aos meus filhos Felipe, Fernando, Ana Luiza e Biatriz.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao nosso “Senhor Deus” por ter me concedido saúde e força para superar todos os obstáculos no decorrer de todo o curso.

Ao Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior por me iniciar no meio científico da química teórica.

A minha esposa Francinalva Gomes Baldez por ter tido paciência, compreensão e ter sido uma companheira nos momentos difíceis.

Aos meus tios, João e sua família por ter dado abrigo e incentivo, Cabeça branca por ter dado apoio técnico e financeiro e todas as tias (Preta, Santa, Lenir, Fátima, Colozinha).

Aos meus irmãos Benevaldo, Beneilson, Benenilma, Benielma e Francivaldo.

Aos meus primos César, Jaca, Ricardo, Wilson, Thiago, Osvaldo Ney.

Aos amigos de laboratório pelas valiosas discussões nos momentos de dificuldade: Dione, Augusto, Allan, Rafael, Francivaldo, Leidiana, Laiane, Stanley, Luciano, Mithel, Celis, Genilson, Jonas, Benedicto e Adilson pela contribuição com seus conhecimentos.

A CAPES e À FAPEMA pelo apoio financeiro concedido ao Laboratório de Quântica da UFMA.

RESUMO

As estruturas Cu_3Ag_n , com n variando de 3 até 25, usando a metodologia Algoritmo genético (GA) e posteriormente as estruturas dos mais estáveis ($\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$, $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ e $\text{Cu}_3\text{Ag}_{19}$) foram estudadas através da Teoria do Funcional da densidade (DFT). Os cálculos de DFT foram realizados com o pacote computacional SIESTA, com o nível de teoria (PBE/DZP). Além disso, realizamos cálculos no pacote computacional Gaussian 09 para verificar o estado fundamental, bem como obter dados espectroscópicos, onde analisou-se PDOS, multiplicidade de spin e infravermelho. Os resultados mostraram que o orbital 3d do Cu foi o que mais contribuiu para formar ligação e para o átomo de Ag o 4p. Os menores valores de energia nas multiplicidades sexteto, dubleto e quarteto, foram encontrados respectivamente para os clusters $\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$, $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ e $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$. Os dados obtidos no infravermelho revelaram que as ligações Cu-Cu mostrou-se no comprimento de onda igual a 80 cm^{-1} , Cu-Ag em 160 cm^{-1} e Ag-Ag em 180 cm^{-1} . Assim sendo, conclui-se que os efeitos eletrônicos e magnéticos são influenciados pelo tamanho e composição dos clusters e que na proporção que se acrescenta Ag o gap obtido por meio do HOMO-LUMO tende a diminuir.

Palavras-Chave: clusters de Cobre e prata, Teoria do Funcional da Densidade.

ABSTRACT

The structures Cu_3Ag_n , with n ranging from 3 to 25, using the Genetic Algorithm (GA) methodology and later the most stable structures ($\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$, $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ and $\text{Cu}_3\text{Ag}_{19}$) were studied through the Functional Theory of (DFT) density. The DFT calculations were performed with the SIESTA computational package, with the (PBE / DZP) theory level. In addition, we performed calculations in the Gaussian 09 computational package to verify the fundamental state, as well as to obtain spectroscopic data, where we analyzed PDOS, spin multiplicity and infrared. The results showed that the Cu orbital of the Cu most contributed to form the bond and to the atom of Ag 4p. The lowest energy values in the multiplicities sexteto, dubleto and quarteto, were found respectively for the $\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$, $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ and $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$ clusters. Infrared data revealed that the Cu-Cu bonds showed a wavelength equal to 80 cm^{-1} , Cu-Ag at 160 cm^{-1} and Ag-Ag at 180 cm^{-1} . Therefore, it is concluded that the electronic and magnetic effects are influenced by the size and composition of the clusters and that in the proportion Ag is added the gap obtained through HOMO-LUMO tends to decrease.

Key words: Copper and silver clusters, Density Functional Theory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Os principais clusters em estudos-----	11
Figura 2. Estruturas da composição Cu_3Ag_n obtidas no presente estudo-----	22
Figura 3. Energia de excesso e segunda diferença de energia dos clusters estudados. Os pontos de mínimo na energia de excesso e os máximos na segunda diferença de energia correspondem as estruturas de maior estabilidade energética, bem como as respectivas estruturas indicadas por setas-----	23
Figura 4. Energia de ligação por átomo dos clusters Cu_3Ag_m . -----	25
Figura 5. A PDOS do Cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$ de multiplicidade de spin sexteto na forma neutra (0)-----	30
Figura 6. A PDOS do Cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$ de multiplicidade de spin sexteto na forma negativa (-) -----	30
Figura 7. A PDOS do Cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$ de multiplicidade de spin sexteto na forma positiva (+)----- -----	30
Figura 8. Infravermelho do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$ e os estiramentos Cu-Cu, Ag-Cu e Ag-Ag -----	32
Figura 9. PDOS do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ de multiplicidade dubleto na forma neutra-----	34
Figura 10. PDOS do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ de multiplicidade dubleto na forma negativa ---	34
Figura 11. PDOS do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ de multiplicidade dubleto na forma neutra -----	34
Figura 12. Infravermelho do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ e os picos referentes a casa estiramento dos átomos-----	36
Figura 13. PDOS do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$ de multiplicidade quarteto na forma neutra (0) ---- -----	38
Figura 14. PDOS do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$ de multiplicidade quarteto na forma negativa (-) -- -----	38
Figura 15. PDOS do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$ de multiplicidade quarteto na forma positiva (+)-- -----	39

Figura 16. Infravermelho do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$, podemos verificar através dos vetores os picos referentes à casa estiramento dos átomos-----

-----41

Figura 17 Diagrama energético para os elétrons alfa dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO-----41

Figura 18. Diagrama energético para os elétrons beta dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO-----

-----42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Raio atômico, eletronegatividade e energia de superfície do Ag e Cu-----	12
Tabela 2. Parâmetros empíricos do potencial Gupta utilizados neste trabalho-----	20
Tabela 3. Padrão de ordenamento químico (σ), comprimento e quantidade de ligações Cu-Cu, Cu-Ag e Ag-Ag nos clusters estudados-----	24
Tabela 4. Ligações Ag-Ag, Cu-Cu e Ag-Cu das estruturas determinadas pelo GA----	26
Tabela 5. Ligações Ag-Ag, Cu-Cu e Cu-Ag existente na composição dos mais estáveis, via DFT-----	27
Tabela 6. Ligações Cu-Cu, Cu-Ag e Ag-Ag nos clusters Cu_3Ag_{10} , Cu_3Ag_{16} e Cu_3Ag_{20} carregado, positivo e neutro -----	27
Tabela 7. Energia, frequência imaginária, momento dipolar multiplicidade de spin e grupo pontual de simetria-----	28
Tabela 8. Mostra todas as configurações eletrônicas dos átomos disposto no cluster Cu_3Ag_{10} de spin sexteto-----	29
Tabela 9. As principais ligações no cluster de Cu_3Ag_{10} neutro, que são oito alfa e cinco beta, e os principais orbitais envolvidos-----	31
Tabela 10. Energia, frequência imaginária, momento dipolar multiplicidade de spin e grupo pontual de simetria-----	32
Tabela 11. Todas as configurações eletrônicas dos átomos disposto no cluster Cu_3Ag_{16} de spin dubleto-----	33
Tabela 12: Ligações existentes no cluster de Cu_3Ag_{16} de spin dubleto-----	35
Tabela 13. Energia, frequência imaginária, momento dipolar multiplicidade de spin e grupo pontual de simetria-----	36
Tabela 14. Distribuição eletrônica de todos os 23 átomos envolvidos no cluster Cu_3Ag_{20} -----	37
Tabela 15. As ligações alfa e beta existente no cluster Cu_3Ag_{20} na multiplicidade de quarteto que se mostrou mais estável-----	40

SUMÁRIO

1-INTRODUÇÃO	11
1.1 Clusters	11
1.2 A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	15
1.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer	16
1.2.2 O teorema de Hohenberg e Kohn	17
1.2.3 O método de Kohn-Sham	18
1.2.4 Aproximações dos Potenciais de Troca e Correlação	19
1.3 O Siesta	21
1.3.1 As funções de bases do Siesta	21
2- OBJETIVOS	22
2.1 Objetivo Geral	22
2.2 Objetivos Específicos	22
3-METODOLOGIA COMPUTACIONAL	22
4-RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5-CONCLUSÃO	46
6- REFERÊNCIAS	47

1-INTRODUÇÃO

1.1 Clusters

Em 1908, o cientista Mie, estudando as propriedades ópticas de uma liga metálica depositada em superfície, teve a primeira noção dos clusters (MCWEENY 1964). Com o avanço da tecnologia, a lasers foram finalmente produzido e estudado (LÓPEZ 1996). Nessa época, os clusters mais estudados e conhecidos eram formados por gases inertes, os quais as geometrias eram influenciadas pelas quantidades de átomos presentes nas estruturas (SCHLETTWEIN 2004).

As ligações envolvidas nesses clusters eram principalmente do tipo Van der Waals, devido aos orbitais atômicos desses clusters serem todos preenchidos (KHAN 2013), ou seja, não existindo a possibilidade de ocorrer as ligações químicas (GASTEIGER 1994).

Alguns elementos condutores podem formar clusters similar aos gases nobres, porém, as ligações são do tipo covalente (MARQUES 2010). Como por exemplo, os clusters que constituem carbono, devido a vastas aplicações esses clusters são bastante estudados a exemplo disso é o fulereno (HUNG 1997) em virtude das suas propriedades como reatividade, óptica, eletrônica e magnetismo (ROVIRA 1997).

Os clusters têm se tornado um campo de pesquisa com intensa atividade, por causa das suas propriedades eletrônica, geométrica e óptica (FERRANDO 2008) o que tem resultado em uma crescente busca por informações no campo teórico e no sistema quântico, principalmente no ponto de vista industrial (AGUILERA 2013).

Basicamente o formato, o tamanho e as suas propriedades são influenciadas por dois fatores; um é a energia superficial e a outra é a estrutura da camada fechada (Perdew 2003) com isso os átomos que apresentam a menor energia superficial tendem a ficar na superfície com o objetivo de estabilizar o sistema (LUCKAY 1991). Com o objetivo de reduzir a energia superficial, os clusters podem fazer um processo de segregação atômica, caracterizado pela estrutura de casca e caroço do inglês core shell, (BORBON 2013) em virtude disso, os elementos de menor raio atômico tendem a ocupar região interna do cluster, enquanto, os átomos com maior raio atômico tendem a ficar na superfície (DARBY 2002).

Nos clusters que apresentam o elemento químico Ag suas propriedades estão diretamente ligados com a quantidade na sua composição uma vez que quando se reduz

a quantidade de Ag (menor que 10) no cluster as propriedades como temperatura de fusão, calor latente de fusão, calor de adsorção e a magnetização também vão reduzindo proporcionalmente (PERDEW 2009). Já os clusters que apresentam o cobre, mesmo que em menor quantidade, apresentam ampla utilização devido a alta resistência, ductilidade e maleabilidade e são muito utilizados na indústria automobilista e aeronáutica. No entanto, essas propriedades são vulneráveis, com as altas temperaturas, acima de 450K (PAZ-BÓRBON 2008).

Estudos realizados via cálculos semiempíricos mostram que os clusters de Cu-Ag em quantidade de até 50 átomos, apresentam baixa miscibilidade, em virtude desses clusters formarem uma segregação atômica muito atraente e outro fator é a energia de coesão, que apresenta a menor energia de coesão e tende a ficar na superfície (RODRIGUES 2008).

Os clusters que apresentam os metais do tipo cobre, prata e alumínio estão tendo uma atenção especial, devido a sua utilização em catalisadores, supercondutores e, principalmente na área tecnológica (KENDAL 2005).

Os clusters que apresentam Cu-Zr na sua composição são bastante utilizados em cabos condutores, eletrodo de solda e conversores de calor, onde apresenta alta resistência quando comparado ao cobre puro (REDDY 2012).

Devido a algumas propriedades, os clusters diferenciam das ligas, em virtude que os clusters podem formar diversos isômeros (FELLER 2007), como as energias são muito próximas e as quantidades dos isômeros são proporcionais às quantidades de elementos (VIANNA 2004) e quando se trata de clusters metálicos, as quantidades de isômeros são cada vez maiores, isso é possível devido as flexibilidades das ligações metálicas (WU 2012), como consequência, vai existir a presença de estrutura chamada de mais estáveis ou também conhecida como estrutura mágica (ZANVETTOR 2014).

As existências de clusters mágicos podem ser verificadas pela alta estabilidade, ou seja, existe uma alta redução superficial, provocada pelo aumento da coordenação que forma um poliedro quase que perfeito, geralmente esses clusters apresentam uma geometria icosaédrica (B.GONZALEZ 2014). Os clusters mágicos são facilmente identificados por que na sua estrutura apresentam baixa afinidade eletrônica e, quando usado o espectrômetro de massa, é verificada a sua maior abundância dentre aos

isômeros e como consequência, podemos verificar uma larga diferença entre os níveis energéticos HOMO e LUMO (Berg, 2014).

Existe também diferença entre os clusters e estruturas metálicas de pequenos sólidos, uma vez que os clusters apresentam níveis de energia muito similar e a variação de energia é influenciada pela composição dos elementos metálicos (CLERI 2015). Outro fator que diferenciam os clusters das ligas e dos pequenos sólidos metálicos é por que os elementos estão distribuídos na superfície dos clusters (DENG 2011).

Os clusters metálicos diferenciam dos outros clusters por que eles apresentam uma tendência de formarem estruturas com geometrias esféricas (HOHENBERGN 2015), isso é possível devido à tensão superficial elétrica (HSU 2006). Então, os clusters apresentam propriedades exclusivas que servem para diferenciar das outras estruturas (KOHN 2010). Para analisar a estrutura eletrônica do cluster e ter um entendimento quântico do sistema, temos que obter e analisar a sua configuração (LIEB 2016), pois ela serve para comparar os resultados teóricos e o experimentais. Essa configuração é um fator complexo devido a sua forte influência com a quantidade dos elementos a que compõem (ZHANG 2013), outro fator também é a geometria inicial dos puros, por que é através dela que serve para determinar o sucesso dos métodos de otimização local (CANDIDO 2012).

Existem basicamente duas classes de clusters (AMEDOLA 2011): aquela que $n \leq m$, como por exemplo, $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$ e a outra classe é aquela que $n > m$, como por exemplo, $\text{Cu}_{20}\text{Ag}_3$. Essa distinção é devido as suas propriedades e estruturas serem rigorosamente diferentes. No primeiro momento, esses clusters são chamados de menores, e no segundo caso são conhecidos de maiores (AZUMA 2015).

Esses que são conhecidos como menores, são muitos estudados e analisados a partir dos métodos teóricos e experimentais, dentre eles, aqueles que mais se destacam, são os constituintes de metais como: Au, Cu, Ag e Al (BROWN 2014), pois, eles apresentam uma grande estabilidade eletrônica e apresentam uma vasta aplicação tecnológica. Já os que são conhecidos como segunda classe, apresentam uma imensa variação na sua geometria (CHANDRA 2010).

Assim sendo, clusters são agregados que podem chegar a milhões de átomos ou moléculas, eles podem ser formados por átomos idênticos ou diferentes, iônico ou molecular (^aCARDENAS 2011) e as suas aplicações podem ser vistas nas diversas

áreas, tais como: na engenharia, catalise e, principalmente, na eletrônica e medicina, na área de reconstrução. Com o objetivo de produzir compostos com propriedades bem definidas e controláveis em escala nanométricas, gerou um interesse no estudo de ligas bimetálicas (DAMJANOVIC 2016).

Como é de se esperar, as suas propriedades podem variar em função do tamanho dos clusters, tais como: conformação, estrutura eletrônica, energia de ligação, suas propriedades ópticas e temperatura de fusão (GASTEIGER 2012). Esses clusters podem ser homogêneos ou heterogêneos, conforme a sua composição e que pode afetar suas propriedades físicas e conformacionais. (GLOLIK 2011). A figura 1 mostra os principais clusters.

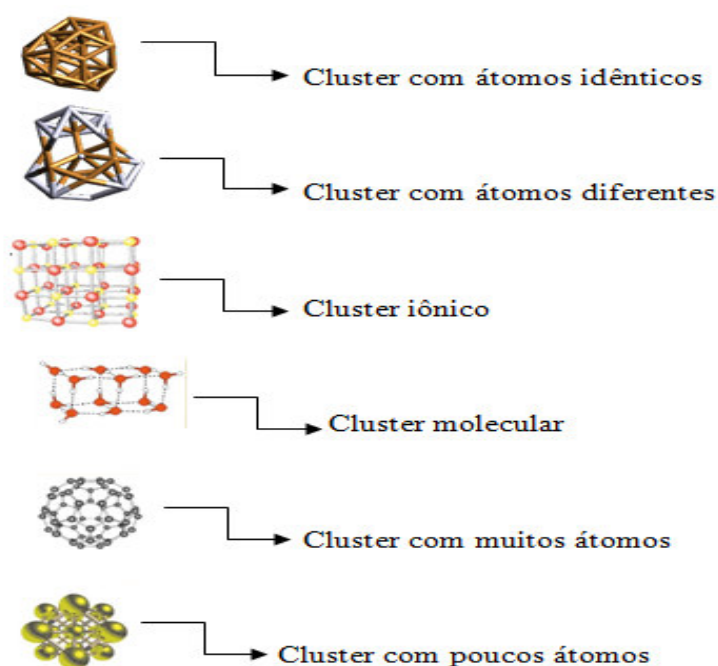


FIGURA 1. Os principais clusters em estudos.

Este trabalho de dissertação foi proposto pelo grupo de Química Quântica Computacional da Universidade Federal do Maranhão, um estudo dos clusters de cobre e prata. Sendo sua composição formada por Cu_3Ag_n , esse valor de n variando de 3 a 25. A tabela 1 abaixo mostra alguns fatores quânticos existentes entre cobre e a prata.

Tabela 2. Raio atômico, eletronegatividade e energia de superfície do Ag e Cu.

Fatores	Ag	Cu
Raio atômico	1,445 Å	1,28 Å
Eletronegatividade	1,93	1,9
Energia de superfície	78,0 meVÅ ⁻²	113,9 meVÅ ⁻²

As nanopartículas que apresentam os elementos como ouro, cobre e prata tem se tornado um campo de pesquisa crescente no ramo da química, física e na área médica, (GAWINKOWSKI 2010) esses elementos são usados na revelação de imagem e diagnósticos (HANCOCK 2015). Eles podem ser estudados em vários meios como: na fase molecular, na fase de vapor, em suspensão coloidal, isolada, matrizes inertes ou em superfície (HUNG 2016).

Os clusters podem se combinar em diversas formas e isso depende das características dos átomos envolvidos, tais características são: (KIM 2004).

- Os elementos de menor energia superficial tendem a segregar para a superfície.
- Os átomos de menores números atômicos tendem a ocupar o núcleo dos clusters.
- Se a transferência de carga se dá de um elemento menos eletronegativos para os elementos mais eletronegativos favorece o padrão mistura.
- Os efeitos eletrônicos e magnéticos são influenciados pelo tamanho e composição dos clusters.
- As ligações envolvidas nos clusters são fundamentais para visualizar como os clusters podem se organizar.

1.2 A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

Ao analisar a equação de Schroedinger foi possível prever que muitos cálculos para sistema poli eletrônico não tinha soluções, ou seja, essa equação era satisfeita somente para sistema monoelétrônico, ou com átomos que se comportavam na forma de monoelétrônico, isto é, hidrogenóides. Com o objetivo de corrigir esse erro, existiu a necessidade de fazer uma aproximação (LEU 2007). Somente com essas aproximações é possível resolver a equação de Schroedinger, isso é feito do seguinte modo, desacoplar os dois movimentos, o eletrônico do nuclear. Mas ainda existe uma adversidade é por que, essa aproximação só é válida para sistemas atômicos pequenos.

Thomas-Fermi sugeriu um método que poderia ser aplicado para sistema com muitos átomos. Esse método ficou conhecido como modelo de Fermi-Dirac (ORELLANA 2011). Foi nesse modelo que teve noção primeiramente de energia do sistema, e essa energia quantificada ficou conhecida como densidade eletrônica, que posteriormente ficou conhecida como Teoria do Funcional da Densidade vulgarmente conhecida como (DFT) (O.P.CHARKIN 2008).

Através dessa teoria (DFT) foi possível o estudo com estruturas maiores (PONCE 2011). Com ao passar do tempo, muitos estudos foram feitos e foram modernizando o DFT, tal modernização foi impulsionada pela criação dos funcionais de troca de correlação, depois, pelos algoritmos eficientes de interação numéricas, porém seu ápice se deu com implementação deste método em vários pacotes de cálculos de estruturas eletrônicas como: GAMES, NWECHM, SIESTA, GAUSIAN. (SUSTMANN 2007)

1.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Com o surgimento dos modelos atômicos verificou-se que a massa do átomo toda estava no seu núcleo e que, portanto, os elétrons eram desprovidos de massa, porém, a velocidade dos elétrons era muito superior à velocidade dos núcleos. Com esse estudos em evidências existiu a necessidade de se fazer uma aproximação, que ficou conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer (SILVA 2014). Na qual se fundamentava em desacoplar os dois movimentos (núcleo e elétrons) com esse desacoplamento considera que o movimento eletrônico ocorresse num campo nuclear fixo (TICIANELLI 2010). Nesse campo nuclear fixo, houve a necessidade de quantificar a energia cinética do sistema que ficou responsável pelos os elétrons e já a interação elétrons-elétrons ficou responsável pela energia potencial interna e a interação núcleo-núcleo ficou responsável pela energia potencial externa. Isso só foi possível com o estudo Hamiltoniano eletrônico simplificado, como mostra a equação 2.1 (THOM 2000).

$$\hat{H}_e = \hat{T}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (2.1)$$

Uma vez que $\hat{T}_n = 0$ e $\hat{V}_{nn} = \text{constante}$. A Aproximação de Born-Oppenheimer permite escrever a função de onda total como

sendo um produto da função de onda dos núcleos, ψ^n , e da função de onda dos elétrons, ψ^e : como mostra a equação 2.2.

$$\Phi = \psi^n \psi^e \quad (2.2)$$

A equação de Schrödinger para o problema eletrônico é escrita como a equação 2.3 a seguir.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \psi^e = E \psi^e \quad (2.3)$$

A energia potencial externa é representada por R_i que tem o mesmo valor de função de onda e com essa informação e a aproximação de Born-Oppenheimer reduziram todos os problemas Hamiltoniano da equação (2.2).

A equação de Schroedinger apresenta duas variáveis, desse modo deveremos escrever a equação assim.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V[\rho] + U_{ee}[\rho] \right] \psi = E \psi \quad (2.4)$$

Onde $T[\rho]$ representa a energia cinética, $V[\rho]$ o potencial de interação elétron-núcleo e $U_{ee}[\rho]$ representa a interação elétron-elétron.

1.2.2 O teorema de Hohenberg e Kohn

Com a junção de dois teoremas foi possível a partir da densidade eletrônica no estado fundamental obter a energia fundamental de maneira exata (PERDEW, 1989). Onde o primeiro dizia que o sistema com bastantes elétrons era possível calcular a densidade eletrônica $\rho(r)$ se fosse possível adicionar uma constante do potencial externo $v_{ext}(r)$, ou seja, para cada variável era possível adicionar outra ficando desse modo: a respeito dois potenciais externos $v(r)$ e $v'(r)$, de maneira similar para os hamiltonianos H e H' e para a função de onda reciproca temos φ e φ' com a adição dessas variáveis temos:

$$\langle \varphi | H | \varphi \rangle = E \quad (2.5)$$

De forma semelhante, podemos fazer:

$$\langle \varphi' | H' | \varphi' \rangle = E'$$

$$E_0[\rho_0(r)] = \int d^3r \left[\frac{1}{2} \nabla \psi_0(r) \cdot \nabla \psi_0(r) + V(r) \psi_0^2(r) \right] \quad (2.6)$$

Somando-se a eq. (2.5) com a eq. (2.6) temos a equação 2.7.

$$E_0 + E_0 < E_0 + E_c \quad (2.7)$$

E o ultimo teorema é uma continuação do primeiro e ele afirma que a partir da energia exata do sistema $E_0[\rho_0(r)]$ pode extrair a energia do mínimo funcional $E_0[\rho_0(r)]$ e que qualquer outra densidade $\rho(r) \neq \rho_0(r)$ conduzirá a uma energia $E_0[\rho_0(r)]$ maior do que a energia do estado fundamental $E_0[\rho_0(r)]$.

1.2.3 O método de Kohn – Sham

Em composto, que não interage um com o outro e apresenta a mesma densidade eletrônica pode ser usado a equação de Kohn-Sham como se fosse a equação de Schrodinger (UEHLING 2003).

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r) \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2.8)$$

Onde as funções $\psi_i(r)$ são as autofunções da equação de Kohn-Sham e o potencial externo efetivo $V_{eff}(r)$ é dado por:

$$V_{eff}(r) = V(r) + \int d^3r' \frac{e^2}{|r-r'|} \rho(r') + V_{xc}(r) \quad (2.9)$$

A equação (2.8) foi a solução proposta por (Kohn & Sham 1965) para representar a densidade de eletrônica:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 \quad (2.10)$$

A energia total do estado fundamental da equação (2.9) pode ser reescrita como:

$$E_0[\rho_0(r)] = \int d^3r \left[\frac{1}{2} \nabla \psi_0(r) \cdot \nabla \psi_0(r) + V(r) \psi_0^2(r) + \int d^3r' \frac{e^2}{|r-r'|} \rho(r') \psi_0^2(r) + V_{xc}(r) \psi_0^2(r) \right] \quad (2.11)$$

A equação de Kohn-Sham, porém, apresenta dois componentes um está envolvido com energia cinética do sistema $T_s[\rho]$ e o outro componente está envolvido diretamente com a interação eletrônica $E_{xc}[\rho]$ dessa forma pode-se formar a equação (2.12).

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i + v(r) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.12)$$

Isolando $v(r)$ da eq. (9) e substituindo na equação (2.11) teremos:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i + v(r) \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (2.13)$$

O somatório dos autovalores ϵ_i da equação (2.8) corresponde aos dois primeiros termos do lado direito da equação (2.13).

$$\sum_i \epsilon_i \psi_i^2 = \int v(r) \rho(r) dr \quad (2.14)$$

Portanto, a forma final para a energia total do estado fundamental na aproximação de Kohn-Sham é dada por:

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + \int v(r) \rho(r) dr + E_{xc}[\rho] \quad (2.15)$$

Onde $v_{xc}(r)$ é o potencial de troca e correlação e sua definição formal vem da seguinte derivada funcional:

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.16)$$

1.2.4 Aproximações dos Potenciais de Troca e Correlação

Em virtude, das energias cinéticas e interações não serem bem exata e bem conhecida para utilizar a equação de Kohn-Sham é necessário fazer uma aproximação, as mais usadas são: LDA que significa Local Density Approximation e a GGA que significa Generalized Gradient Approximation. (VAN DER PUTTEN 2007). A Aproximação da Densidade Local (LDA) é escrita como:

$$E_{xc}[\rho] = \int e_{xc}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (2.17)$$

Onde $\rho(r)$ é a densidade eletrônica no ponto r e $e_{xc}[\rho(r)]$ é a energia de troca e correlação por partícula de um gás homogêneo de elétrons com densidade ρ .

Na LDA o termo de troca e correlação é subdividido em:

$$E_x(\rho) = \frac{0.45}{r_s} \quad (2.18)$$

Onde a energia de troca $e_x(\rho)$ por partícula é dada por:

$$e_x(\rho) = \frac{0.45}{r_s} \quad (2.19)$$

E o termo referente à correlação eletrônica $e_c(\rho)$.

$$e_c(\rho) = \frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad (2.20)$$

Onde r_s é o raio da esfera cujo volume é igual ao volume por elétron de condução:

$$r_s = \left[\left(\frac{4\pi}{3} \right) \rho \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (2.21)$$

A Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA) considera além da densidade eletrônica (ρ) no ponto r , o gradiente da densidade eletrônica $\nabla\rho(r)$ neste ponto, onde a densidade de energia de troca e correlação está sendo calculada. Assim, o termo de troca e correlação é escrito como:

$$E_x(\rho, |\nabla\rho|) \quad (2.22)$$

Existem algumas aproximações que são híbridas, por exemplo, podemos utilizar uma aproximação de Hartree-Fock com GGA que vai gerar o funcional B3LYP (BECKE, 1997). Esse funcional envolve alguns parâmetros: B está relacionado com a troca de Becke (WAINWRIGHT 2001) e LYP está envolvido com a correlação de Lee, Yang e Parr. (VIANNA, 2004).

Assim, o funcional híbrido B3LYP é definido da seguinte forma:

$$E_{B3LYP} = a_0 E_x^{LSDA} + a_x E_x^{HF} + a_c E_c^{B88} + a_c E_c^{LYP} \quad (2.23)$$

Onde E_x^{LSDA} está voltado para o efeito de spin, E_x^{HF} está ligado com a equação de Hartree-Fock, E_x^{B88} é o funcional de Becke, E_c^{LYP} é o funcional de Lee-Yang-Parr (VOSKO,1980). E as constantes são obtidas pelas atomizações moleculares que são, $a_0 = 0,20$; $a_x = 0,72$ e $a_c = 0,81$ (ZAGAL 2000). O funcional B3LYP nos últimos anos tem se tornado um bom uso para os cálculos químicos

1.3 O SIESTA

O Spanish Iterative for Electronic (SIESTA) é um programa de simulação computacional que tem a função de programar os cálculos auto consistência, desta forma todo seu formalismo está contido no DFT, mais para isso ele usa os pseudopotenciais, e a troca de correlação presentes nas aproximações LDA e GGA. No SIESTA o termo auto consistência está ligado quando a máxima diferença entre a saída e a entrada de cada elemento da matriz seja na ordem de 10^{-4} (SHEN 2008)

1.3.1 As funções de bases do SIESTA

As bases mais usadas no SIESTA são: as planas, as numéricas e as gaussianas. As planas são muito usadas em sistema cristalino, porém essas bases apresentam algumas desvantagens, pois, elas necessitam de um número de ondas planas bastante elevadas para descrever a maioria dos átomos. Já as gaussianas podem ser aplicadas a todos os elementos da tabela periódica por que elas são flexíveis e por outro lado as bases numéricas são mais flexíveis de que as gaussianas (SCHLETTWEIN 1998).

2- OBJETIVOS

2.1- Objetivo Geral

Determinar a estrutura de agregados de Cu e com a sua incrementação do átomo de Ag, por meio de um algoritmo genético (dinâmica molecular) e determinação das propriedades eletrônicas dos compostos mais estáveis, com base na teoria do funcional da densidade (DFT).

2.2- Objetivos Específicos

- Verificar a estabilidade energética das estruturas.
- Determinar as estruturas dos clusters de Cu e Ag puro.
- Determinar as propriedades moleculares e eletrônicas dos clusters mais estáveis das ligas de Cu₃Ag, utilizando cálculos baseados em DFT,
- Determinar a estrutura dos clusters Cu₃Ag e
- Determinar a estabilidade energética das composições.

3- METODOLOGIA COMPUTACIONAL

As estruturas bimetálicas estudadas foram determinadas a partir de uma estrutura de Cu₃ planar fechada e adicionando átomos de Ag entre 3 – 25 átomos, através de um Algoritmo Genético (GA) apropriado. As propriedades eletrônicas e estruturais, foram determinadas através do pacote de programas *Siesta 3.2* e *Gaussian 09*, a seguir detalhar-se-á a metodologia utilizada.

3.1 Modelo do potencial

O potencial semi-empírico empregado para a determinação destas estruturas é o Potencial Gupta, o qual é um dos mais utilizados para a descrição da ligação química homonucleares e heteronucleares (REDDY 2012). Entre metais, surge como consequência segunda aproximação da ligação forte sendo expresso pelas seguintes equações:

$$V_{cluster} = \sum_{i=1}^N (V_i^{banda} - V_i^{repulsão}) \quad (3.1)$$

Em que o potencial de banda e o potencial de repulsão são definidos pelas seguintes equações:

$$V_i^{banda} = - \sqrt{\sum_{j \neq i} \xi_{\alpha,\beta}^2 \exp \left[-2q_{\alpha,\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_{\alpha,\beta}^0} - 1 \right) \right]} \quad (3.2)$$

$$V_i^{repulsão} = \sum_{j \neq i} A_{\alpha,\beta} \exp \left[-p_{\alpha,\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_{\alpha,\beta}^0} - 1 \right) \right] \quad (3.3)$$

Os parâmetros $\xi_{\alpha,\beta}$, $q_{\alpha,\beta}$, r_{ij} , $A_{\alpha,\beta}$, $p_{\alpha,\beta}$ são independentes do potencial, sendo particulares para cada sistema estudado. Os parâmetros independentes do potencial para as ligações Cu-Cu, Cu-Ag e Ag-Ag, (BORBÓN 2011), a serem utilizados no presente trabalho estão presentes na tabela 2 abaixo.

Tabela 2. Parâmetros empíricos do potencial Gupta utilizados neste trabalho

	$\xi_{\alpha,\beta}$	$q_{\alpha,\beta}$	$p_{\alpha,\beta}$	$A_{\alpha,\beta}$	r_{ij}
Cu – Cu	0,0855	1,224	10,960	2,278	2,556
Ag – Cu	0,098	1,2274	10,700	2,805	2,72405
Ag – Ag	0,1031	1,1895	10,85	3,18	2,8921

3.2 Algoritmo Genético

Através do algoritmo Genético proposto por Marques e Pereira (BORBON 2013), modificado para a modelagem de cluster bimetálicos, as estruturas dos clusters bimetálicos de Cu-Ag foram determinados. O algoritmo desenvolvido pelos autores determina as estruturas dos clusters em dois níveis e em três dimensões (3D), enquanto procura a estrutura que corresponde à de menor superfície de energia potencial (PES), podendo ainda determinar a estequiometria mais favorável, quando o tamanho dos clusters não é fixado (GUPTA 1981).

Basicamente podemos dizer que o GA proposto é um algoritmo misto que combina o método de otimização L-BFGS com o método de otimização quase – Newton (XU 2004). Desta maneira, o processo de obtenção dos clusters funciona da seguinte maneira: (CHANG 2015).

- 1) O algoritmo gera 100 indivíduos, que correspondem às soluções iniciais de possíveis mínimos putativos globais;
- 2) Cada indivíduo é localmente minimizado utilizando o algoritmo L-BFGS, a modulação dos resultados é realizada através do potencial Gupta;
- 3) Ocorre um torneio estocástico ao qual são selecionadas as estruturas mais estáveis, de cada geração. Nesta etapa o operador crossover, que recombina internamente os átomos de duas estruturas a cada geração (ciclos);
- 4) O operador mutação realiza a troca de posição de átomos nas estruturas resultantes do torneio estocástico;
- 5) Esse processo repete-se por 30 vezes e para garantir que sempre as melhores soluções permaneçam, é utilizado o operador elite;
- 6) Ao final deste processo obtemos o mínimo putativo global.

Para este trabalho em particular, utilizamos 30 ciclos de cálculo (runs) e $2 \cdot 10^5$ interações.

3.3 Cálculos a nível DFT, análise energética e ordenamento químico.

As estruturas mais estáveis foram otimizadas através de cálculos a nível DFT utilizando o pacote de programas SIESTA 3.2, utilizando o funcional PBE e as funções de base DZP com funções de onda polarizadas. Cálculos complementares foram realizados no programa Gaussian 09 utilizando os mesmos funcionais e funções de base utilizadas no SIESTA para a análise de cargas e análise vibracional das ligações Cu-Cu, Cu-Ag e Ag-Ag nos clusters mais estáveis.

A seleção dos clusters mais estáveis foi realizada, através da segunda diferença de energia, $\Delta_2 E$, e a plausibilidade das estruturas, foi avaliada através da energia do excesso. As equações para os dois parâmetros avaliados, segunda diferença de energia e energia de excesso, em nível do potencial Gupta segue abaixo:

$$\Delta_2 E(N) = E(N + 1) + E(N - 1) - 2E(N) \quad (3.4)$$

$$E_{\text{excesso}}(A_m B_n) = E(A_m B_n) - m \frac{A_N}{N} - n \frac{B_N}{N} \quad (3.5)$$

Em que N é o número total de átomos presentes no cluster (DERINGER 2013).

O padrão de ordenamento químico das estruturas foi determinado através do parâmetro de ordenamento químico (σ), ao qual é expresso pela seguinte equação: (MARQUES 2010).

$$\sigma = \frac{N_{\text{Cu-Cu}} + N_{\text{Ag-Ag}} - N_{\text{Cu-Ag}}}{N_{\text{Cu-Cu}} + N_{\text{Ag-Ag}} + N_{\text{Cu-Ag}}} \quad (3.6)$$

Em que $N_{\text{Cu-Cu}}$, $N_{\text{Ag-Ag}}$ e $N_{\text{Cu-Ag}}$ são o número de ligações Cu-Cu, Cu-Ag e Ag-Ag no sistema respectivamente. Segundo este parâmetro, um valor de $\sigma > 0$ significa segregação core-shell, $\sigma < 0$ estruturas com formação de fases e valores de σ próximos de 0, misturas.

A energia de ligação por átomo no cluster fora também determinada, em nível de Potencial Gupta, como parâmetro complementar ao padrão de ordenamento químico, dada pela equação: (PAZ-BÓRBON 2008).

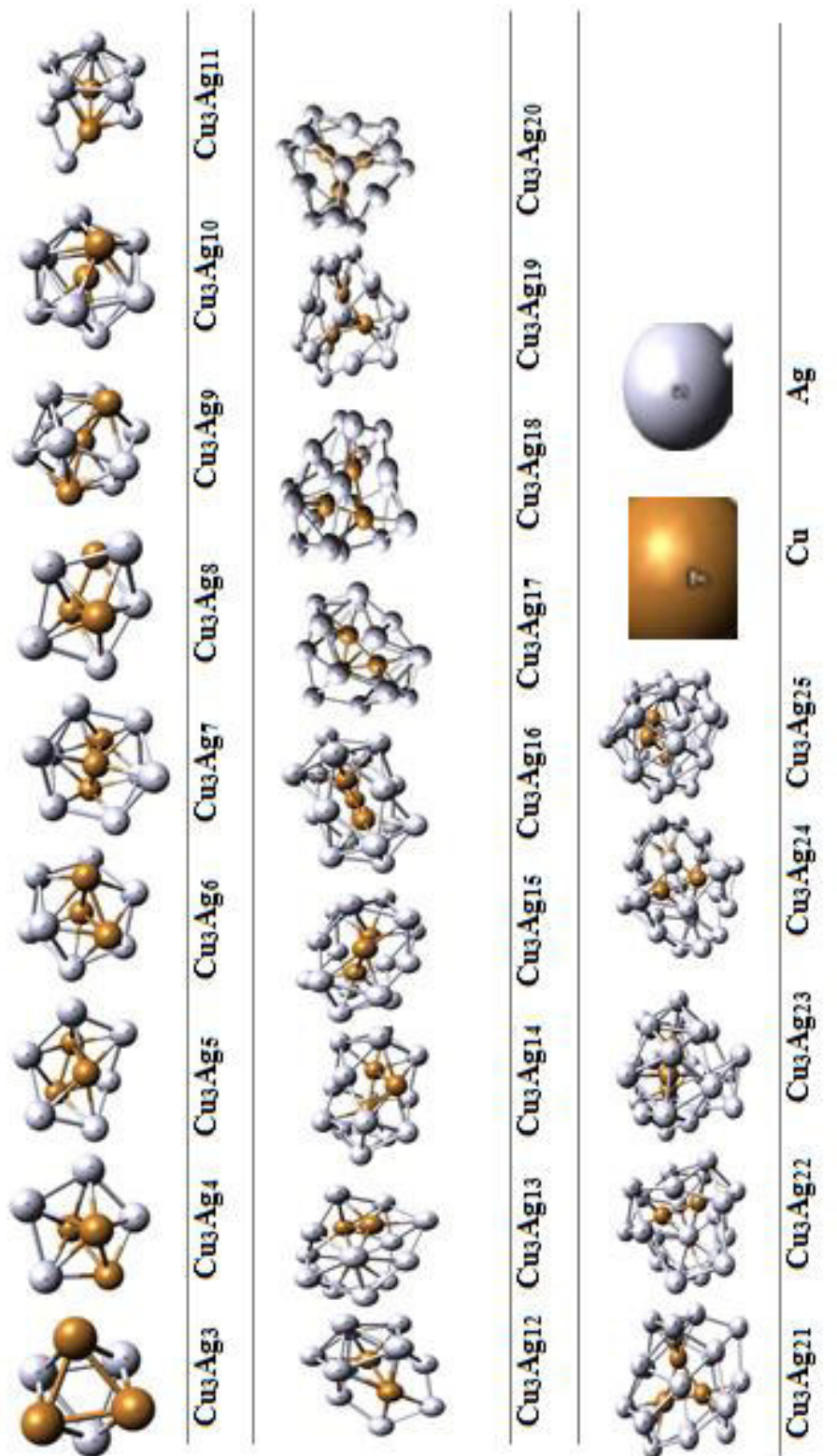
$$E_b = -\frac{E(N)}{N} \quad (3.7)$$

Em que E_b é a energia de ligação por átomo e E(N), a energia potencial do cluster bimetálico. (ZANVETTOR 2014).

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

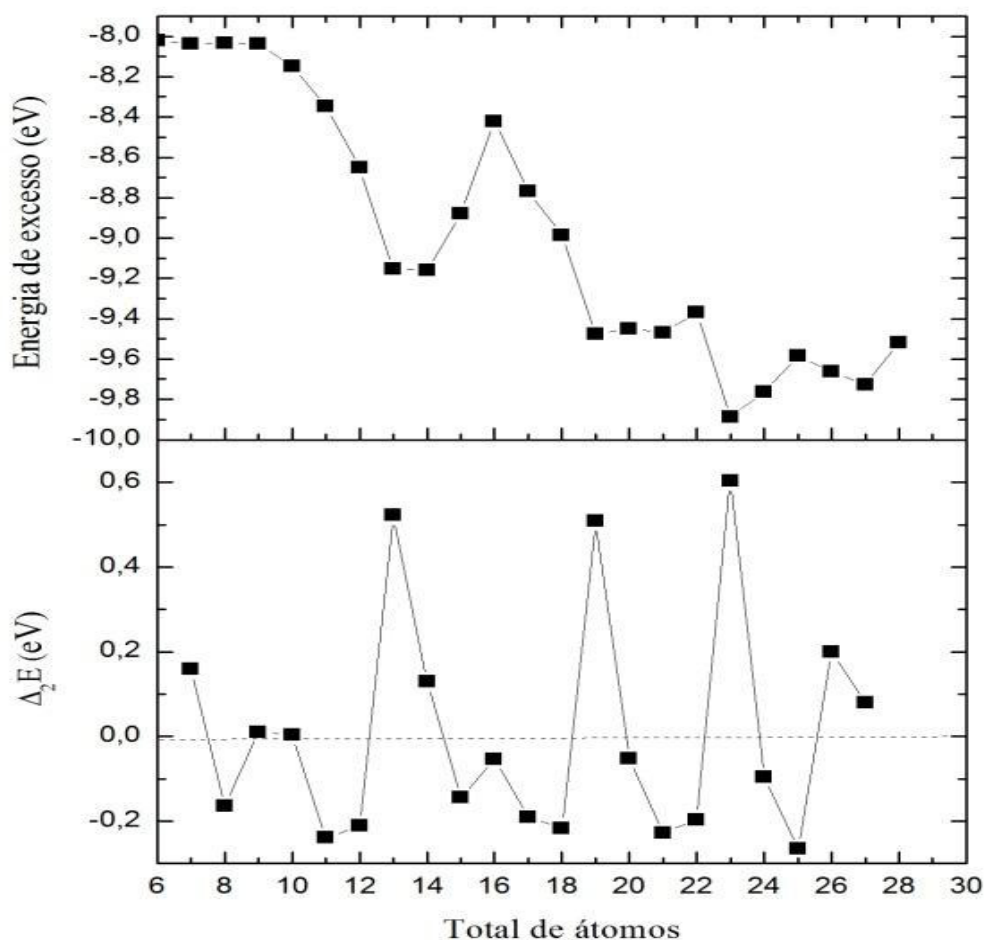
A figura 2 descrita a seguir mostra todos os clusters feitos a partir do GA, para a composição Cu_3Ag_n .

Figura 2. Estruturas da composição Cu_3Ag_n obtidas no presente estudo.



A análise das estruturas Cu-Ag determinadas pelo algoritmo genético revelou que as estruturas mais estáveis foram as com 13, 19 e 23 átomos, correspondendo aos clusters $\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$, $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$, $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$, possuindo, portanto, segunda maior diferença de energia. Os pontos correspondentes aos mínimos na função da energia estão ainda em concordância com a segunda diferença de energia, ressaltando a estabilidade dada pela segunda diferença de energia, conforme mostra a Figura 3 descrita abaixo.

Figura 3. Energia de excesso e segunda diferença de energia dos clusters estudados. Os pontos de mínimo na energia de excesso e os máximos na segunda diferença de energia correspondem às estruturas de maior estabilidade energética.



A análise do ordenamento das estruturas bimetalicas de Cu – Ag revelou que os clusters de Cu-Ag possuem dois padrões de segregação distintos, sendo estes determinados pela quantidade de Ag contida na liga. Desta forma, ligas com pouca

quantidade de Ag, em geral, formam misturas desordenadas ou estruturas do tipo subcluster segregado. No entanto, estruturas ricas em Ag possuem a tendência a formar estruturas *core-shell*. Uma explicação para tal fato reside que em estruturas enriquecidas com Ag, a ligação Cu-Ag passa a ser de intermediária às ligações homonucleares correspondentes, ocorrendo à formação de estruturas core-shell mais facilmente, em estruturas empobrecidas em Ag, as ligações homonucleares possuem menor intensidade que a Cu-Ag e em alguns casos, podem ainda, competir na formação destas ligações, gerando desta forma estruturas desordenadas ou subclusters segregados, conforme figura 4 e tabela 3.

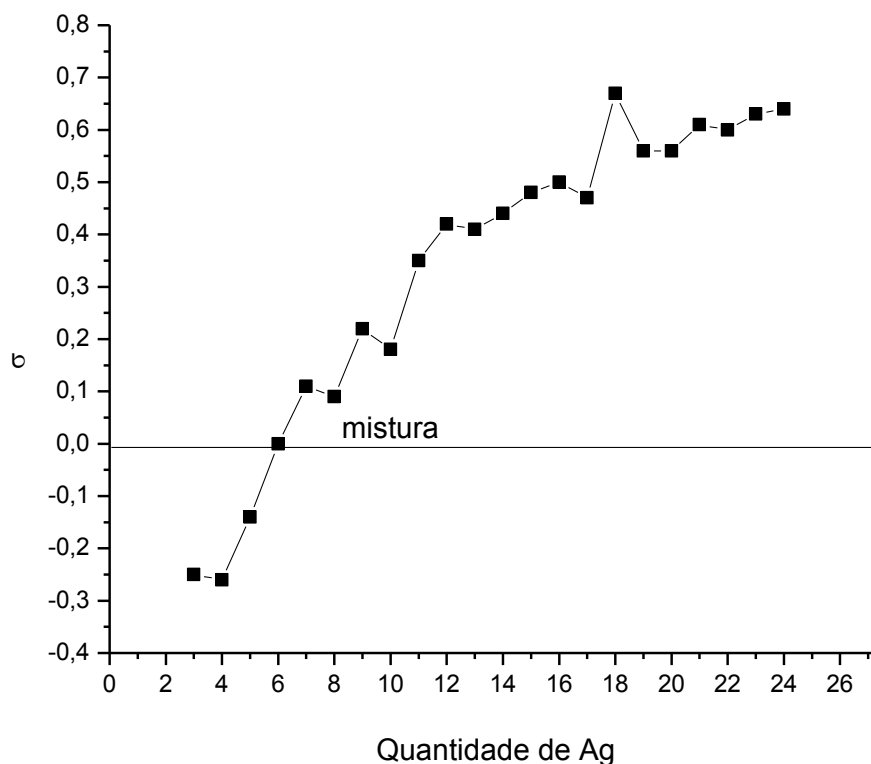
Tabela 3. Padrão de ordenamento químico (σ), comprimento e quantidade de ligações Cu-Cu, Cu-Ag e Ag-Ag nos clusters estudados.

	σ %	Ligação dos Clusters		
		Ag-Ag/quant.	Cu-Cu/quant.	Cu-Ag/quant.
Cu₃Ag₃	-25%	2,68715/3	2,44393/3	2,53911/6
Cu₃Ag₄	-26%	2,67452/3	2,50215/3	2,57296/10
Cu₃Ag₅	-18%	2,75199/5	2,59355/2	2,59998/12
Cu₃Ag₆	0%	2,68876/6	2,53448/3	2,591117/12
Cu₃Ag₇	11%	2,71785/9	2,531303/3	2,594568/12
Cu₃Ag₈	10%	2,734605/12	2,524713/3	2,599462/12
Cu₃Ag₉	22%	2,753241/15	2,46406/2	2,625636/14
Cu₃Ag₁₀	19%	2,773307/20	2,45391/2	2,641231/14
Cu₃Ag₁₁	35%	2,783755/20	2,57885/2	2,606455/15
Cu₃Ag₁₂	42%	2,764725/22	2,529123/3	2,63375/12
Cu₃Ag₁₃	41%	2,764378/24	2,526317/3	2,632363/11
Cu₃Ag₁₄	44%	2,768927/26	2,516893/3	2,631044/12
Cu₃Ag₁₅	49%	2,777681/28	2,50173/3	2,633443/12
Cu₃Ag₁₆	50%	2,786249/32	2,498357/3	2,640314/12
Cu₃Ag₁₇	47%	2,785763/33	2,497174/3	2,624486/12
Cu₃Ag₁₈	67%	2,790435/36	2,492697/3	2,617049/14
Cu₃Ag₁₉	56%	2,796414/38	2,47512/3	2,603985/8
Cu₃Ag₂₀	56%	2,800544/40	2,46834/3	2,60554/12
Cu₃Ag₂₁	61%	2,797824/40	2,46945/3	2,609542/12
Cu₃Ag₂₂	61%	2,818683/47	2,487653/3	2,606037/12
Cu₃Ag₂₃	64%	2,817644/46	2,51457/3	2,565018/12
Cu₃Ag₂₄	65%	2,815684/51	2,483573/3	2,583395/12
Cu₃Ag₂₅	66%	2,794025/53	2,55704/3	2,584753/12

Além disso, outros fatores como a energia de superfície média da Ag ser maior que a do Cu, bem como o fato de que a compressão que as estruturas com maior teor de prata experimentam e o fato de que em clusters bimetálicos, em geral a espécie com menor raio atômico neste caso o Cu possui clara tendência a ocupar sítios mais centrais, contribui também para a formação de estruturas *core-shell*, em estruturas com

maior teor de prata, visto que esses efeitos são intensificados com o aumento de Ag no sistema.

Figura 4. Energia de ligação por átomo dos clusters Cu_3Ag_m . A partir da quantidade de prata 8 os clusters segregaram e os clusters abaixo da quantidade de prata 8 a formação de mistura.



A Tabela 4 a seguir mostra os comprimentos médios das ligações dos clusters obtidos por meio do Algoritmo Genético (GA), bem como os desvios com os valores experimentais encontrados na literatura das ligações Ag-Ag, Cu-Cu e Cu-Ag, os quais encontraram – se baixos desvios relativos em relação aos dados referenciados, indicando que o algoritmo descreveu, com relativo sucesso, as ligações presentes nos clusters bimetálicos, embora sobre estime os comprimentos destas ligações.

Tabela 4. Ligações Ag-Ag, Cu-Cu e Ag-Cu das estruturas determinadas pelo GA.

Cluster	GA					
	Ag-Ag	Desvio (%)*	Cu-Cu	Desvio (%)	Cu-Ag	Desvio (%)
Cu₃Ag₃	2,77968	-3,89%	2,508557	-1,86%	2,65032	-2,71%
Cu₃Ag₄	2,774745	-4,06%	2,516378	-1,55%	2,6238	-3,68%
Cu₃Ag₅	2,75008	-4,91%	2,517903	-1,49%	2,62158	-3,76%
Cu₃Ag₆	2,75239	-4,83%	2,521993	-1,33%	2,61470	-4,01%
Cu₃Ag₇	2,775635	-4,03%	2,524381	-1,24%	2,60726	-4,29%
Cu₃Ag₈	2,79435	-3,38%	2,531948	-0,94%	2,61834	-3,88%
Cu₃Ag₉	2,804707	-3,02%	2,53013	-1,01%	2,65499	-2,54%
Cu₃Ag₁₀	2,802799	-3,09%	2,530946	-0,98%	2,63018	-3,45%
Cu₃Ag₁₁	2,802532	-3,10%	2,532477	-0,92%	2,62975	-3,46%
Cu₃Ag₁₂	2,820258	-2,48%	2,533161	-0,89%	2,618978	-3,86%
Cu₃Ag₁₃	2,817789	-2,57%	2,523437	-1,27%	2,645672	-2,88%
Cu₃Ag₁₄	2,819072	-2,53%	2,531048	-0,98%	2,632848	-3,35%
Cu₃Ag₁₅	2,83211	-2,07%	2,532425	-0,92%	2,624821	-3,64%
Cu₃Ag₁₆	2,831947	-2,08%	2,523147	-1,29%	2,637078	-3,19%
Cu₃Ag₁₇	2,810528	-2,82%	2,523957	-1,25%	2,631001	-3,42%
Cu₃Ag₁₈	2,83432	-2,00%	2,500315	-2,18%	2,626512	-3,58%
Cu₃Ag₁₉	2,839508	-1,82%	2,512843	-1,69%	2,632938	-3,34%
Cu₃Ag₂₀	2,834082	-2,01%	2,511156	-1,75%	2,63206	-3,38%
Cu₃Ag₂₁	2,82645	-2,27%	2,49903	-2,23%	2,619669	-3,83%
Cu₃Ag₂₂	2,838395	-1,86%	2,492065	-2,50%	2,618006	-3,89%
Cu₃Ag₂₃	2,836761	-1,91%	2,493016	-2,46%	2,598504	-4,61%
Cu₃Ag₂₄	2,852105	-1,38%	2,483705	-2,83%	2,592533	-4,83%
Cu₃Ag₂₅	2,842106	-1,73%	2,473429	-3,23%	2,608799	-4,23%

Ao refinarmos as estruturas dos clusters mais estáveis por meio de cálculos a nível DFT, o comprimento de ligação aumentou, demonstrando que a metodologia PBE/DZP pode superestimar o comprimento de ligação. Entretanto, estando ainda em concordância e possuindo baixos desvios em relação aos experimentais em alguns casos

até menores que o Gupta. Isto indica, portanto, que o funcional e as funções de base utilizadas descrevem a estrutura eletrônica dos clusters estudados, conforme tabela 5.

A tabela 6 mostra o comprimento e as quantidades de ligações existentes entre os clusters, nas estruturas mais estáveis que são: $\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$, $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ e $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$, foram feitas na forma neutra (0), negativa (-) e positiva (+).

Tabela 5. Ligações Ag-Ag, Cu-Cu e Cu-Ag existente na composição dos mais estáveis, via DFT.

Composição	DFT					
	Ag-Ag	Desvio (%)*	Cu-Cu	Desvio (%)	Cu-Ag	Desvio (%)
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$	2,979438	3,02%	2,5442	0,46%	2,800646	2,81%
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$	2,974823	2,86%	2,597547	1,63%	2,766543	1,56%
$\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$	2,985691	3,24%	2,624933	2,70%	2,780398	2,07%

Nos Clusters Cu_3Ag_{10} e Cu_3Ag_{16} não houve diferenças nas quantidades das ligações, ou seja, se manteve constante. Porém, no cluster Cu_3Ag_{20} (+) foi possível verificar o aumento da ligação Ag-Ag que passou de 40 para 43, em relação aos comprimentos das ligações na forma negativa, mostraram-se menor em relação à neutra e na forma positiva, um alongamento em relação à neutra também. Isso tem como consequência a retirada e a adição de elétrons na composição. Ou seja, quando retira elétrons da estrutura, tornando ela positiva (+), há um alongamento da ligação, propiciando assim seu rompimento, e quando se adiciona elétrons na estrutura, ocorre um aglomerado de tal forma que as ligações ficam mais curtas, tornando difícil seu rompimento. Esse aumento da quantidade da ligação Ag-Ag que passou de 40 para 43 no cluster Cu_3Ag_{20} , pode ser explicado pela perda de elétrons, ocasionando um orbital vazio, de tal forma que favoreceu um aumento da ligação Ag-Ag.

Tabela 6. Ligações Cu-Cu, Cu-Ag e Ag-Ag nos clusters Cu_3Ag_{10} , Cu_3Ag_{16} e Cu_3Ag_{20} carregado, positivo e neutro.

		Neutro (0)	Total	Negativo (-)	Total	Positivo (+)	Total
Cu_3Ag_{10}	Ag-Ag	2,978297	20	2,979438	20	2,990205	20
	Cu-Cu	2,5442	2	2,5441	2	2,548835	2
	Cu-Ag	2,800646	14	2,800644	14	2,805641	14
Cu_3Ag_{16}	Ag-Ag	2,974823	36	2,977206	36	2,979178	36
	Cu-Cu	2,597547	3	2,58277	3	2,598517	3
	Cu-Ag	2,766543	12	2,75078	12	2,771098	12
Cu_3Ag_{20}	Ag-Ag	2,985691	40	2,984074	40	2,992949	43
	Cu-Cu	2,624933	3	2,623487	3	2,636123	3
	Cu-Ag	2,780398	12	2,764057	12	2,785143	12

Estudos para verificar o estado fundamental das estruturas mais estáveis foram realizados a multiplicidade do cluster Cu_3Ag_{10} mostra que a maior estabilidade é o Spin sexteto, em virtude de dois fatores: o primeiro é o menor valor de energia (-2046.40734206 a.u) e o segundo, é a sua frequência imaginária que mostrou o valor zero, ou seja, todas as frequências existentes na estrutura são reais. E das estruturas dispostas a que podemos afirmar que mais polar será a Cu_3Ag_{10} S = 4_0. A tabela 7

mostra os valores obtidos e a figura 8 as configurações eletrônicas dos átomos dispostos nos Clusters onde [core] significa para Ag o criptônio de $Z=36$ e para o Cu significa o Argônio de $Z=18$ e o orbital onde apresenta a maior concentração de elétrons para a prata é o orbital 4d e para o cobre é o orbital 3d. A figura a seguir pode ilustrar isso melhor.

Tabela 7. Energia, frequência imaginária, momento dipolar multiplicidade de spin e grupo pontual de simetria.

Características	Cu_3Ag_{10}		
	$S = 2$	$S = 4$	$S = 6$
Energia (a.u)	0,026	0,0066	0
Momento de Dipolo	0.0820	0.1157	0.0811
Frequência Imaginária	4	5	0
Grupo pontual de Simetria	C_1	C_1	C_1

Tabela 8. Mostra todas as configurações eletrônicas dos átomos disposto no cluster Cu_3Ag_{10} de spin sexteto.

Elementos	Distribuição alfa	Elementos	Distribuição beta
Ag1	[core]5S(0.41)4d(4.97)5p(0.23)	Ag1	[core]5S(0.41)4d(4.97)5p(0.23)
Ag2	[core]5S(0.41)4d(4.97)5p(0.23)	Ag2	[core]5S(0.40)4d(4.96)5p(0.23)
Ag3	[core]5S(0.41)4d(4.97)5p(0.23)	Ag3	[core]5S(0.41)4d(4.97)5p(0.23)
Ag4	[core]5S(0.43)4d(4.97)5p(0.23)	Ag4	[core]5S(0.41)4d(4.97)5p(0.23)
Ag5	[core]5S(0.41)4d(4.97)5p(0.23)	Ag5	[core]5S(0.43)4d(4.97)5p(0.23)
Ag6	[core]5S(0.41)4d(4.97)5p(0.23)	Ag6	[core]5S(0.41)4d(4.97)5p(0.23)
Ag7	[core]5S(0.43)4d(4.97)5p(0.23)	Ag7	[core]5S(0.41)4d(4.97)5p(0.23)
Ag8	[core]5S(0.40)4d(4.96)5p(0.23)	Ag8	[core]5S(0.43)4d(4.97)5p(0.23)
Ag9	[core]5S(0.41)4d(4.97)5p(0.23)	Ag9	[core]5S(0.40)4d(4.96)5p(0.23)
Ag10	[core]5S(0.41)4d(4.97)5p(0.23)	Ag10	[core]5S(0.41)4d(4.97)5p(0.23)
Cu11	[core]4S(0.31)3d(4.98) 4p(1.18)5S(0.01)	Cu11	[core]4S(0.31)3d(4.98) 4p(1.18)5S(0.01)
Cu12	[core]4S(0.43)3d(4.93)4p(0.35)	Cu12	[core]4S(0.43)3d(4.93)4p(0.35)
Cu13	[core]4S(0.43)3d(4.93)4p(0.35)	Cu13	[core]4S(0.43)3d(4.93)4p(0.35)

A densidade projetada de estado (PDOS), feita para o cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$ na forma neutra (0), negativa (-) e na forma positiva (+), comprovou quais os orbitais moleculares que mais contribuíram para formar a ligação.

A PDOS comprova que os orbitais que mais contribuíram para formar a ligação foram o orbital 3d Cu spin up (alfa) e spin down (beta) e da Ag foram 4p da prata, tanto alfa como beta. Podemos perceber também que na forma positiva apresenta maior estabilidade devido à banda 4d, foi deslocada para uma região de menor energia (-10). Os prováveis orbitais atômicos que maior contribuíram para formarem as ligações foram, por exemplo, o átomo da prata o orbital p e do cobre foi o orbital d. A junção desses dois orbitais atômicos forma o orbital molecular 4d (figuras 5, 6 e 7).

Figura 5. A PDOS do Cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$ de multiplicidade de spin sexteto na forma neutra (0).

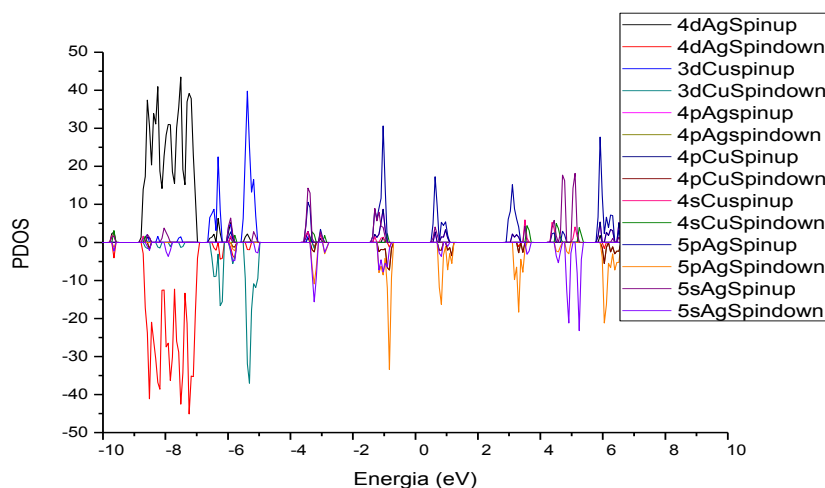


Figura 6. A PDOS do Cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$ de multiplicidade de spin sexteto na forma negativa (-).

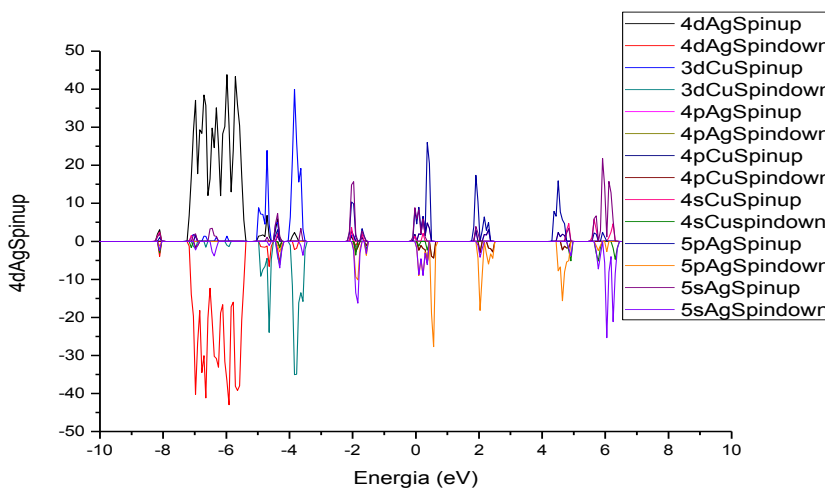
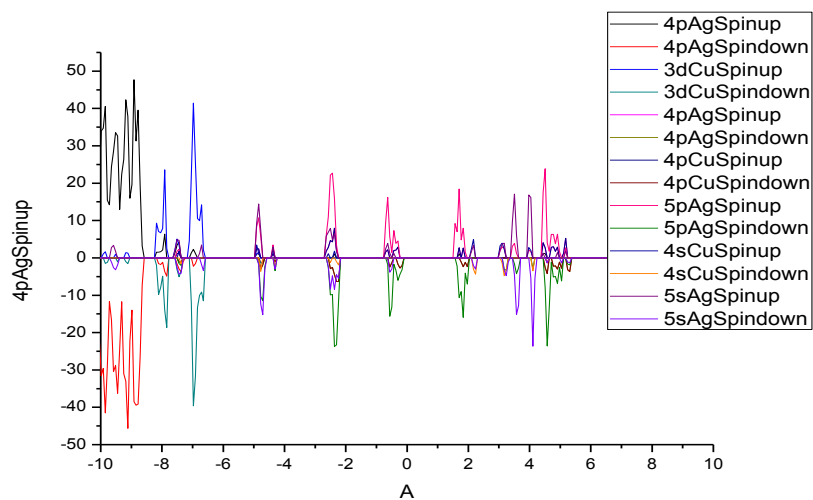


Figura 7. A PDOS do Cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$ de multiplicidade de spin sexteto na forma positiva (+).



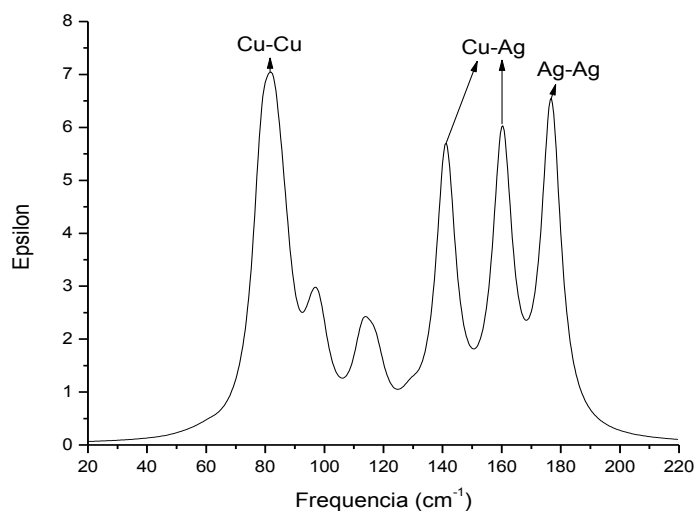
A tabela 9, descrita abaixo, mostra as principais ligações existentes no cluster de $\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$ de spin sexteto, que se mostrou mais estáveis. Nesse cluster observou-se a presença de oito ligações alfa e cinco ligações betas e os orbitais que mais contribuíram para a ligação do spin alfa e betas foram os orbitais p da prata que deu uma contribuição de acima de 90% e para o cobre quando se liga com a prata. E quando o cobre se liga com outro cobre quem mais contribuiu foi o orbital s e p e quando a ligação for do tipo Ag-Ag os orbitais que mais contribuíram foram s-s.

Tabela 9. As principais ligações no cluster de $\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$ neutro, que são oito alfa e cinco beta, e os principais orbitais envolvidos.

Elementos	% do orbital alfa	Elementos	% do orbital beta
Ag₁	Ag ₁ (54.70%) s(88.95%)	Ag₁	Ag ₁ (29.28%) s(87.37%)
Ag₂	Ag ₂ (45.30%) s(82.24%)	Cu₁₁	Cu ₁₁ (70.72%) p(85.59%)
Ag₃	Ag ₃ (45.46%) s(82.92%)	Ag₈	Ag ₈ (30.66%) s(87.48%)
Ag₆	Ag ₆ (54.54%) s(88.78%)	Cu₁₁	Cu ₁₁ (69.34%) s(29.87%) p(69.94%)
Ag₄	Ag ₄ (69.78%) s(88.74%)	Cu₁₁	Cu ₁₁ (64.20%) s(35.25%)
Ag₇	Ag ₇ (30.22%) s(48.04%) p(51.75%)	Cu₁₂	p(64.41%) Cu ₁₂ (35.80%) s(87.42%)
Ag₅	Ag ₅ (54.97%) s(97.21%)	Ag₅	Ag ₅ (45.03%) s(97.21%)
Cu₁₁	Cu ₁₁ (45.03%) p(82.89%)	Cu₁₁	Cu ₁₁ (54.97%) p(82.89%)
Ag₇	Ag ₇ (30.19%) s(47.98%)	Cu₁₁	Cu ₁₁ (65.95%) s(20.57%)
Ag₁₀	p(51.81%) Ag ₁₀ (69.81%) s(88.76%)	Cu₁₃	p(79.05%) Cu ₁₃ (34.05%) s(87.41%) p(11.36%)
Ag₈	Ag ₈ (54.98%) s(97.21%)		
Cu₁₁	Cu ₁₁ (45.02%) p(82.90%)		
Cu₁₁	Cu ₁₁ (43.25%) s(32.88%)		
Cu₁₂	p(67.10%) Cu ₁₂ (56.75%) s(96.69%)		
Cu₁₁	Cu ₁₁ (43.27%) s(32.90%)		
Cu₁₃	p(67.07%) Cu ₁₃ (56.73%) s(96.69%)		

O infravermelho do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$ (figura 8) de multiplicidade sexteto mostra os picos equivalentes a cada interação Interatômica. Podemos verificar a interação Cu-Cu por volta de 80 cm^{-1} e duas interações Cu-Ag por volta de (140 cm^{-1} , 160 cm^{-1}) e a interação Ag-Ag por volta de 180 cm^{-1} . Esses estiramentos estão ligados com a massa dos elementos, por exemplo, a massa do Cu (63,50) é mais leve que a Ag (107,8), por esse motivo que o estiramento Cu-Cu ficou na região por volta de 80 cm^{-1} .

Figura 8. Infravermelho do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$, podemos verificar os picos referentes aos estiramentos Cu-Cu, Ag-Cu e Ag-Ag.



A multiplicidade mais estável é o Spin dubleto, em virtude de dois fatores: o primeiro é o menor valor de energia (-2921.25498210 a.u.), e o segundo é a sua frequência imaginária que mostrou o valor zero, ou seja, todas as frequências existentes na estrutura são reais. E das estruturas dispostas a que podemos afirmar que mais polar será a $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ $S = 4$, como mostra a tabela 10 e 11.

Tabela 10. Energia, frequência imaginaria, momento dipolar multiplicidade de spin e grupo pontual de simetria.

Características	$\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$		
	$S = 2$	$S = 4$	$S = 6$
Energia (a.u)	-2921.25498210	-2921.23362073	-2921.19262638
Momento de Dipolo	0.0173	0.1890	0,0470
Freq. Imaginaria	0	1	1
Grupo de Simetria	C_1	C_1	C_1

Tabela 11. Todas as configurações eletrônicas dos átomos disposto no cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$.

Elementos	Distribuição alfa	Elementos	Distribuição beta
Ag_1	[core]5S(0.30)4d(4.96)5p(0.12)	Ag_1	[core]5S(0.26)4d(4.96)5p(0.12)
Ag_2	[core]5S(0.32)4d(4.95)5p(0.30)	Ag_2	[core]5S(0.28)4d(4.95)5p(0.28)
Ag_3	[core]5S(0.29)4d(4.96)5p(0.12)	Ag_3	[core]5S(0.27)4d(4.96)5p(0.12)
Ag_4	[core]5S(0.30)4d(4.96)5p(0.12)	Ag_4	[core]5S(0.26)4d(4.96)5p(0.12)
Ag_5	[core]5S(0.25)4d(4.97)5p(0.12)	Ag_5	[core]5S(0.25)4d(4.97)5p(0.12)
Ag_6	[core]5S(0.32)4d(4.96)5p(0.30)	Ag_6	[core]5S(0.27)4d(4.95)5p(0.28)
Ag_7	[core]5S(0.30)4d(4.96)5p(0.12)	Ag_7	[core]5S(0.26)4d(4.96)5p(0.12)
Ag_8	[core]5S(0.29)4d(4.96)5p(0.13)	Ag_8	[core]5S(0.26)4d(4.96)5p(0.12)
Ag_9	[core]5S(0.29)4d(4.96)5p(0.12)	Ag_9	[core]5S(0.26)4d(4.96)5p(0.12)
Ag_{10}	[core]5S(0.32)4d(4.95)5p(0.30)	Ag_{10}	[core]5S(0.28)4d(4.95)5p(0.28)
Ag_{11}	[core]5S(0.30)4d(4.96)5p(0.12)	Ag_{11}	[core]5S(0.26)4d(4.96)5p(0.12)
Ag_{12}	[core]5S(0.32)4d(4.96)5p(0.30)	Ag_{12}	[core]5S(0.27)4d(4.95)5p(0.28)
Ag_{13}	[core]5S(0.29)4d(4.96)5p(0.12)	Ag_{13}	[core]5S(0.27)4d(4.96)5p(0.12)
Ag_{14}	[core]5S(0.29)4d(4.96)5p(0.13)	Ag_{14}	[core]5S(0.26)4d(4.96)5p(0.12)
Ag_{15}	[core]5S(0.25)4d(4.97)5p(0.12)	Ag_{15}	[core]5S(0.25)4d(4.97)5p(0.12)
Ag_{16}	[core]5S(0.29)4d(4.96)5p(0.12)	Ag_{16}	[core]5S(0.27)4d(4.96)5p(0.12)
Cu_{17}	[core]4S(0.31)3d(4.92)4p(0.49)	Cu_{17}	[core]4S(0.29)3d(4.90)4p(0.42)
Cu_{18}	[core]4S(0.30)3d(4.91)4p(1.05)	Cu_{18}	[core]4S(0.24)3d(4.90)4p(1.04)
Cu_{19}	[core]4S(0.30)3d(4.91)4p(1.05)	Cu_{19}	[core]4S(0.24)3d(4.90)4p(1.04)

Onde [core] significa para Ag o criptônio de $Z=36$ e para o Cu significa o Argônio de $Z=18$ e o orbital onde apresenta a maior concentração de elétrons para a prata é o orbital 4d e para o cobre é o orbital 3d. A figura a seguir pode ilustrar isso melhor.

A densidade projetada de estado (PDOS) comprova que os orbitais que mais contribuíram para formar a ligação, foram o orbital 3d Cu spin up (alfa) e spin down (beta) e da Ag foram 4d da prata tanto alfa como beta. Podemos perceber também que na forma positiva apresenta maior estabilidade devido à banda 4d foi deslocada para

uma região de menor energia (-10). Os prováveis orbitais atômicos que maior contribuíram para formarem as ligações foram, por exemplo, no átomo da prata o orbital p e do cobre foi o orbital d. A junção desses dois orbitais atômicos forma o orbital molecular 4d.

A densidade projetada de estado (PDOS), obtida para o cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ na forma neutra (0), negativa (-) e na forma positiva (+), comprovaram quais os orbitais moleculares que mais contribuíram para formar a ligação.

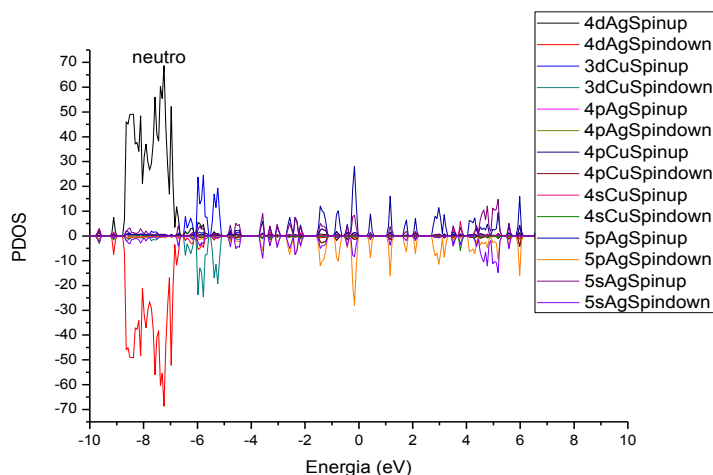


Figura 9. PDOS do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ de multiplicidade dubleto na forma neutra.

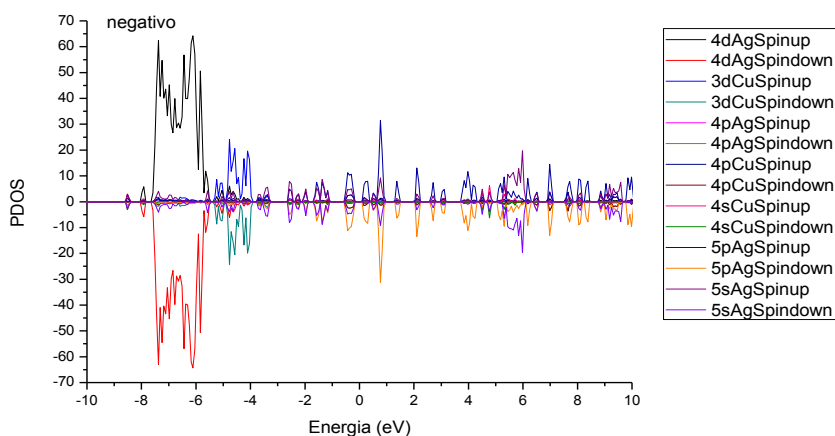


Figura 10. PDOS do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ de multiplicidade dubleto na forma negativa (aniônica).

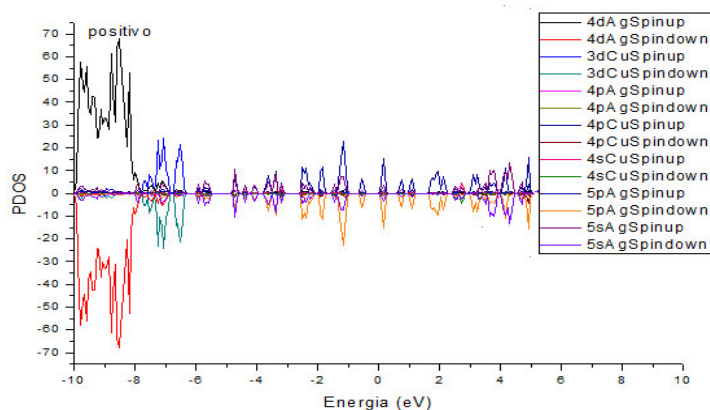


Figura 11. PDOS do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ de multiplicidade dubleto na forma neutra.

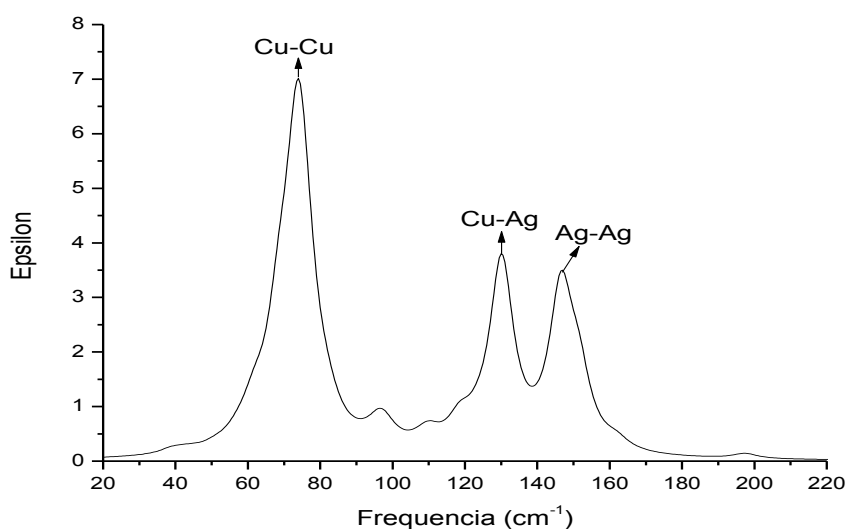
A tabela 12 descrita abaixo mostra as principais ligações existentes no cluster de $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ de spin dubleto, que se mostraram mais estáveis, nesse cluster observou-se a presença de seis ligações alfa e cinco ligações betas e os orbitais que mais contribuíram para a ligação do spin alfa e betas foram os orbitais p da prata que deu uma contribuição de acima de 90% e para o cobre quando se liga com a prata quem mais contribuiu foi o orbital d e quando a ligação for do tipo Cu-Cu os orbitais que mais contribuíram foram p-p.

Tabela 12: Ligações existentes no cluster de Cu₃Ag₁₆ de spin dubleto.

Elementos	% do orbital alfa	Elementos	% do orbital beta
Ag₁	Ag ₁ (43.84%) s(94.11%)	Ag₁	Ag ₁ (40.73%) s(91.49%)
Cu₁₈	Cu ₁₈ (56.16%) p(97.67%)	Cu₁₈	Cu ₁₈ (59.27%) p(93.95%)
Ag₅	Ag ₅ (39.38%) s(92.44%)	Ag₅	Ag ₅ (38.76%) s(92.99%)
Cu₁₈	Cu ₁₈ (60.62%) s(35,14%) p(64.37%)	Cu₁₈	Cu ₁₈ (61.24%) s(15,91%) p(83.68%)
Ag₇	Ag ₇ (43.62%) s(94.11%)	Ag₇	Ag ₇ (40.48%) s(91.49%)
Cu₁₉	Cu ₁₉ (56.38%) p(91.08%)	Cu₁₉	Cu ₁₉ (59.52%) p(90.08%)
Ag₁₁	Ag ₁₁ (43.63%) s(94.10%)	Ag₁₁	Ag ₁₁ (40.50%) s(91.49%)
Cu₁₉	Cu ₁₉ (56.37%) p(91.09%)	Cu₁₉	Cu ₁₉ (59.50%) p(90.11%)
Ag₁₄	Ag ₁₄ (41.90%) s(94.03%)	Ag₁₄	Ag ₁₄ (40.55%) s(92.40%)
Cu₁₉	Cu ₁₉ (58.10%) s(19,73%) p(80.12%)	Cu₁₉	Cu ₁₉ (59.45%) s(19,03%) p(80.49%)
Cu₁₈	Cu ₁₈ (50.05%) s(61.64%)		
Cu₁₉	p(37,76%) Cu ₁₉ (49.95%) s(62.32%) p(37,12%)		

O infravermelho do cluster Cu₃Ag₁₆ de multiplicidade dubleto, figura 12, mostra os picos equivalentes a cada interação interatômicas, podemos verificar a interação Cu-Cu por volta do comprimento de onda 70 cm⁻¹, Cu-Ag por volta de comprimento de onda 130 cm⁻¹, o estiramento Ag-Ag por volta de comprimento 130 cm⁻¹.

Figura 12. Infravermelho do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{16}$ e os picos referentes a casa estiramento dos átomos.



A multiplicidade de spin para o cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$ está na tabela 13. Essa tabela mostra que o cluster mais estável é o Spin quarteto, em virtude de dois fatores: o primeiro é o menor valor de energia (-3504.43524717 a.u.), e o segundo, é a sua frequência imaginária que mostrou o valor 2. E das estruturas dispostas a que podemos afirmar que mais polar será a $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$ $S = 4_0$.

Tabela 13. Energia, frequência imaginaria, momento dipolar multiplicidade de spin e grupo pontual de simetria.

Características	$\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$		
	$S = 2$	$S = 4$	$S = 6$
Energia (a.u)	0,010	0,000	0,058
Momento de Dipolo	0.0018	0.1807	0.2389
Frequência Imaginaria	2	2	3
Grupo pontual de Simetria	C_1	C_1	C_1

Por meio da tabela 14 podemos perceber que o orbital que teve maior contribuição para a ligação da Ag foi o 4d e para o Cu foi o 3d.

Tabela14. Distribuição eletrônica de todos os 23 átomos envolvidos no cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$.

Elemento	Distribuição Alfa	Elemento	Distribuição Beta
Ag ₁	[core]5S(0.39)4d(4.96)5p(0.14)	Ag ₁	[core]5S(0.20)4d(4.96)5p(0.09)
Ag ₂	[core]5S(0.27)4d(4.97)5p(0.19)6p	Ag ₂	[core]5S(0.26)4d(4.96)5p(0.09)
Ag ₃	[core]5S(0.29)4d(9.91)5p(0.56)	Ag ₃	[core]5S(0.21)4d(4.95)5p(0.22)
Ag ₄	[core]5S(0.30)4d(9.93)5p(0.25)6p	Ag ₄	[core]5S(0.21)4d(4.96)5p(0.10)
Ag ₅	[core]5S(0.29)4d(9.91)5p(0.56)	Ag ₅	[core]5S(0.21)4d(4.95)5p(0.22)
Ag ₆	[core]5S(0.28)4d(9.90)5p(0.66)	Ag ₆	[core]5S(0.28)4d(4.95)5p(0.30)
Ag ₇	[core]5S(0.28)4d(9.90)5p(0.66)	Ag ₇	[core]5S(0.28)4d(4.95)5p(0.30)
Ag ₈	[core]5S(0.29)4d(9.91)5p(0.51)	Ag ₈	[core]5S(0.21)4d(4.95)5p(0.22)
Ag ₉	[core]5S(0.29)4d(9.91)5p(0.51)	Ag ₉	[core]5S(0.21)4d(4.95)5p(0.22)
Ag ₁₀	[core]5S(0.39)4d(9.92)5p(0.24)6p	Ag ₁₀	[core]5S(0.20)4d(4.96)5p(0.09)
Ag ₁₁	[core]5S(0.27)4d(9.93)5p(0.19)6p	Ag ₁₁	[core]5S(0.26)4d(4.96)5p(0.09)
Ag ₁₂	[core]5S(0.27)4d(9.93)5p(0.19)6p	Ag ₁₂	[core]5S(0.26)4d(4.96)5p(0.09)
Ag ₁₃	[core]5S(0.29)4d(9.91)5p(0.51)	Ag ₁₃	[core]5S(0.21)4d(4.95)5p(0.22)
Ag ₁₄	[core]5S(0.27)4d(9.93)5p(0.19)6p	Ag ₁₄	[core]5S(0.26)4d(4.96)5p(0.09)
Ag ₁₅	[core]5S(0.29)4d(9.91)5p(0.51)	Ag ₁₅	[core]5S(0.21)4d(4.95)5p(0.22)
Ag ₁₆	[core]5S(0.27)4d(9.93)5p(0.21)6p	Ag ₁₆	[core]5S(0.26)4d(4.96)5p(0.09)
Ag ₁₇	[core]5S(0.27)4d(9.93)5p(0.21)6p	Ag ₁₇	[core]5S(0.26)4d(4.96)5p(0.09)
Ag ₁₈	[core]5S(0.39)4d(9.93)5p(0.25)6p	Ag ₁₈	[core]5S(0.20)4d(4.96)5p(0.09)
Ag ₁₉	[core]5S(0.30)4d(9.93)5p(0.25)6p	Ag ₁₉	[core]5S(0.21)4d(4.96)5p(0.10)
Ag ₂₀	[core]5S(0.39)4d(9.93)5p(0.25)6p	Ag ₂₀	[core]5S(0.20)4d(4.96)5p(0.09)
Cu ₂₁	[core]4S(0.28)3d(9.80)4p(1.98)5S	Cu ₂₁	[core]4S(0.24)3d(4.88)4p(0.98)
Cu ₂₂	[core]4S(0.26)3d(9.80)4p(1.98)5S	Cu ₂₂	[core]4S(0.24)3d(4.88)4p(0.98)
Cu ₂₃	[core]4S(0.26)3d(9.80)4p(1.98)5S	Cu ₂₃	[core]4S(0.24)3d(4.88)4p(0.98)

Onde [core] significa para Ag o criptônio de $Z=36$ e para o Cu significa o Argônio de $Z=18$ e o orbital onde apresenta a maior concentração de elétrons para a

prata é o orbital 4d e para o cobre é o orbital 3d. A figura a seguir pode ilustrar isso melhor.

A PDOS do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$ na forma neutra (figura 13) e negativa (figura 14) mostram o orbital molecular 4d da prata tanto spin alfa como beta que mais contribuíram para formação da ligação, e depois os orbitais moleculares 3d do cobre e um surgimento bem significativo dos orbitais 4p e 5p, sugerindo uma provável expansão da camada de valência para os 5p vazios.

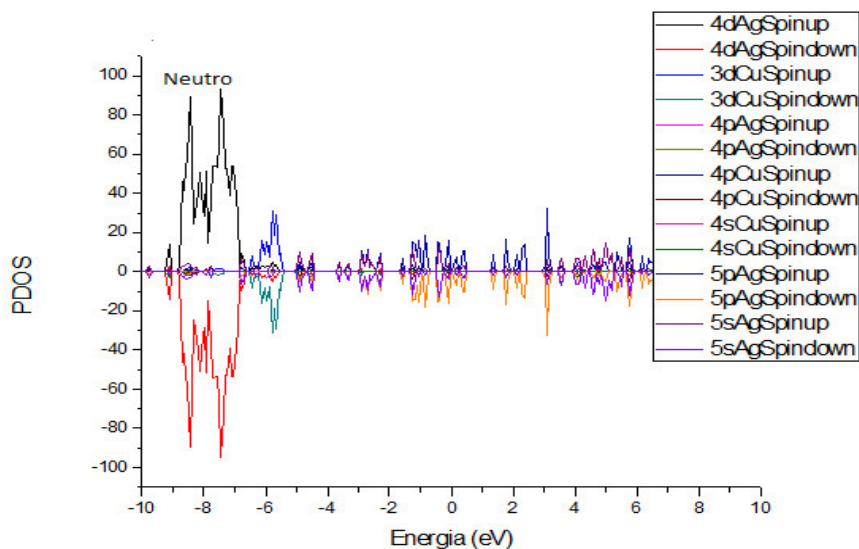


Figura 13. PDOS do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$ de multiplicidade quarteto na forma neutra (0).

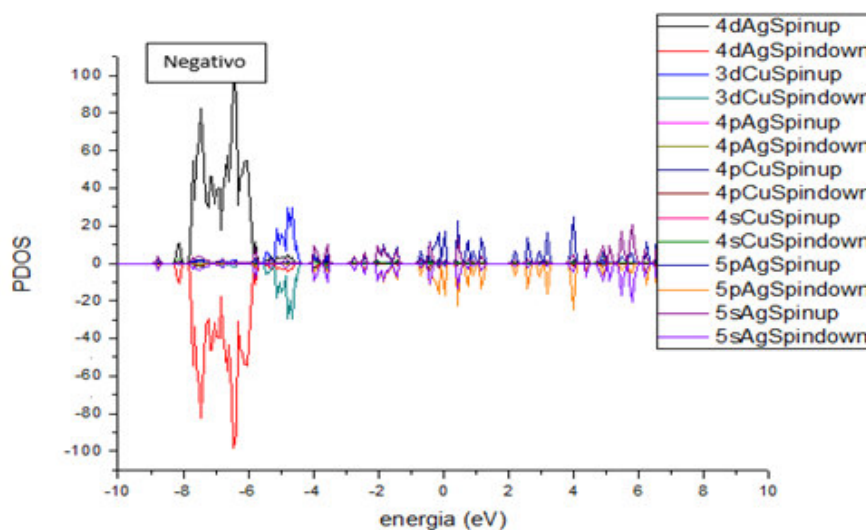


Figura 14. PDOS do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$ de multiplicidade quarteto na forma negativa (-).

A PDOS do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$ na forma positiva (figura 15) mostra o orbital molecular 3d do cobre tanto spin alfa como beta que mais contribuíram para formação da ligação, e depois os orbitais moleculares 5p da prata, indicando novamente uma possível expansão da camada de valência dos orbitais p seguintes vazios.

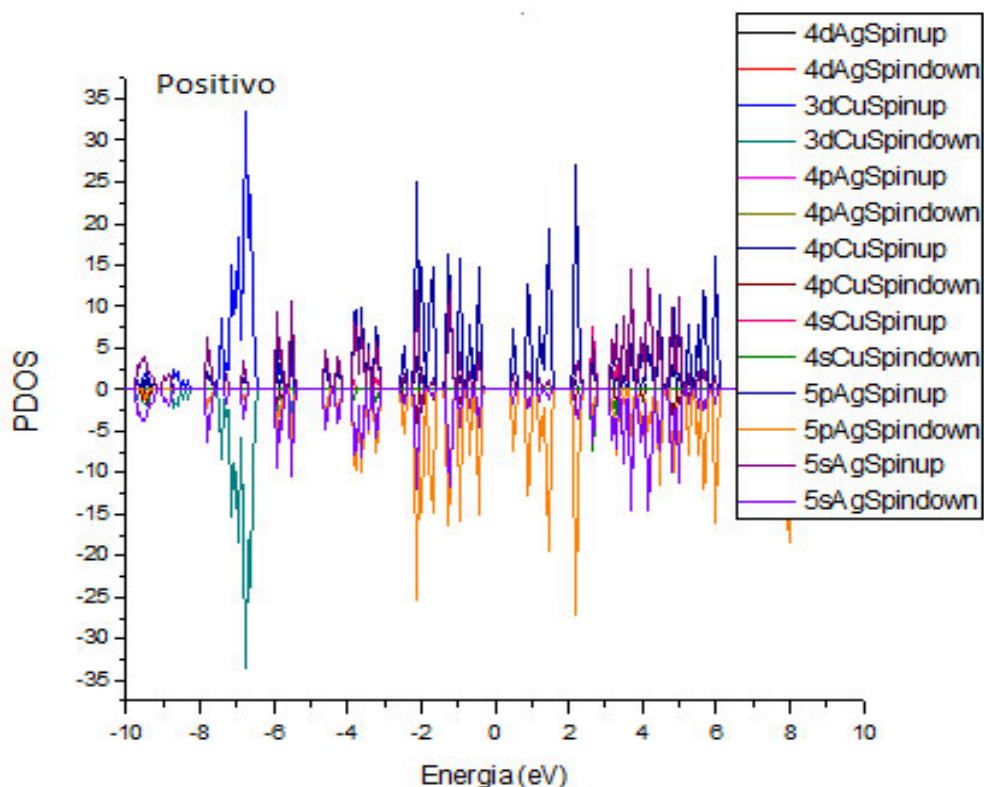


Figura 15. PDOS do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$ de multiplicidade quarteto na forma positiva (+).

A tabela 15 mostra todas as ligações alfa e beta existente no cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$ na multiplicidade de quarteto que se mostrou mais estável e a figura 16 mostra o infravermelho do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$ e através dos vetores podemos identificar quais os estiramentos mais frequentes na composição. Nele, podemos identificar três picos, para Cu-Cu no comprimento de onda por volta de 75 cm^{-1} e referente a Cu-Ag por volta de comprimento de onda 115 cm^{-1} e referente a Ag-Ag por volta de 135 cm^{-1} .

Tabela 15. As ligações alfa e beta existente no cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$ na multiplicidade de quarteto que se mostrou mais estável.

Elementos	% do orbital alfa	Elementos	% do orbital beta
Ag₁	(72.95%) s(98.00%)	Ag₁	(39.43%) s(88.47%)
Ag₃	(27.05%) s(30,40%) p(69.15%)	Ag₃	(60.57%) s(37,745) p(61.37%)
Ag₂	(42.06%)Ag ₂ s(93.33%)	Ag₂	(46.98%) s(93.83%)
Cu₂₃	(57.94%)Cu ₂₃ p(88.91%)	Cu₂₃	(53.02%) p(86.92%)
Ag₃	(27.15%)Ag ₃ (30,57%)s (68.98%)p	Ag₄	(40.02%) s(89.63%)
Ag₁₀	(72.85%)Ag ₁₀ s(97.96%)	C₂₃	(59.98%) s(38,425) p(60.69%)
Ag₄	(46.85%) s(94.85%)	Ag₁₀	(37.04%) s(88.48%)
Cu₂₃	(53.15%) p(94.02%)	Cu₂₂	(62.96%) p(90.33%)
Ag₁₁	(42.06%) s(93.33%)	Ag₁₁	(41.94%) s(93.84%)
Cu₂₂	(57.94%) p(88.94%)	Cu₂₂	(58.06%) p(93.65%)
Ag₁₂	(42.05%) s(93.33%)	Ag₁₂	(41.93%) s(93.84%)
Cu₂₂	(57.95%) p(88.93%)	Cu₂₂	(58.07%) p(93.64%)
Ag₁₄	(42.06%) s(93.33%)	Ag₁₄	(46.98%) s(93.83%)
Cu₂₃	(57.94%) p(88.90%)	Cu₂₃	(53.02%) p(86.91%)
Ag₁₆	(45.14%) s(93.09%)	Ag₁₆	(40.73%) s(93.34%)
Cu₂₁	(54.86%) s(47,77%) p(52.07%)	Cu₂₁	(59.27%) p(89.18%)
Ag₁₇	(45.14%) s(93.08%)	Ag₁₇	(40.73%) s(93.34%)
Cu₂₁	(54.86%) s(47,78%) p(52,07%)	Cu₂₁	(59.27%) p(89.18%)
Ag₁₈	(57.31%) s(97.23%)		
Cu₂₁	(42.69%) p(97.63%)		
Ag₁₉	(46.84%) s(94.84%)		
Cu₂₂	(53.16%) p(93.99%)		
Ag₂₀	(57.38%) s(97.24%)		
Cu₂₁	(42.62%) p(97.61%)		

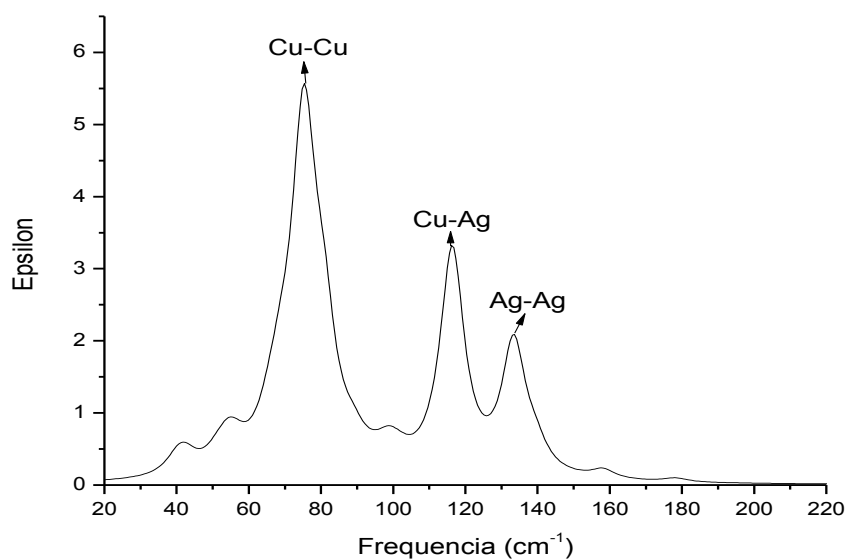


Figura 16. Infravermelho do cluster Cu₃Ag₂₀, podemos verificar através dos vetores os picos referentes à casa estiramento dos átomos.

Os três mais estáveis de cada série, como por exemplo, o cluster Cu₃Ag₁₀ foi o sexteto, o cluster Cu₃Ag₁₆ foi o dubleto e o cluster Cu₃Ag₂₀ foi o quarteto. Esses três foram feitos o diagrama energético para os elétrons alfa e beta para os orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO para os três o gap de energia de spin alfa e beta para verificar o quanto eles podem divergir e podemos comprovar que quanto mais acrescenta prata na estrutura o gap, vai reduzindo tanto no spin alfa, como spin beta, como mostra a figura 17, descrita abaixo.

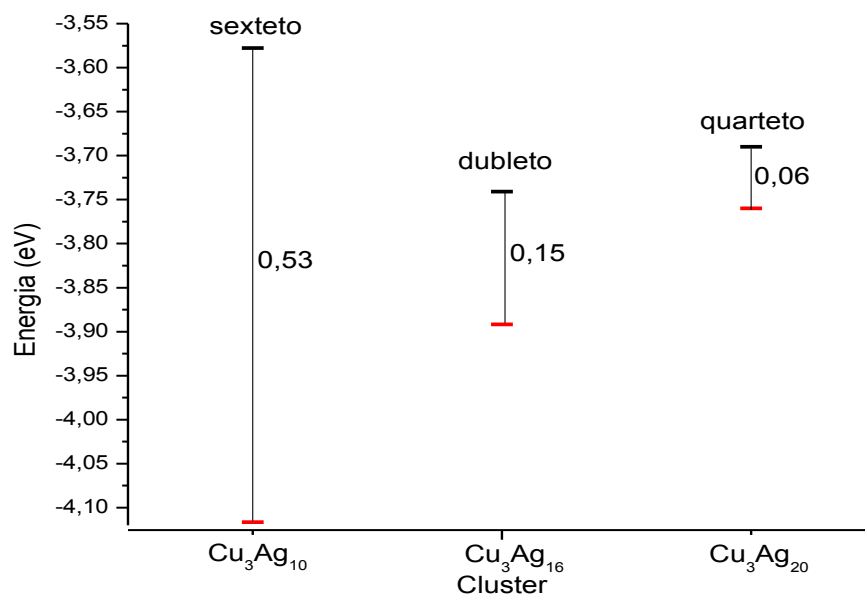


Figura 17 Diagrama energético para os elétrons alfa dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO.

Esse diagrama mostra a maior estabilidade a multiplicidade sexteto do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{10}$ e a maior reatividade a multiplicidade quarteto do cluster $\text{Cu}_3\text{Ag}_{20}$, a mesma estabilidade foi encontrada no spin beta. Como mostra a figura 18.

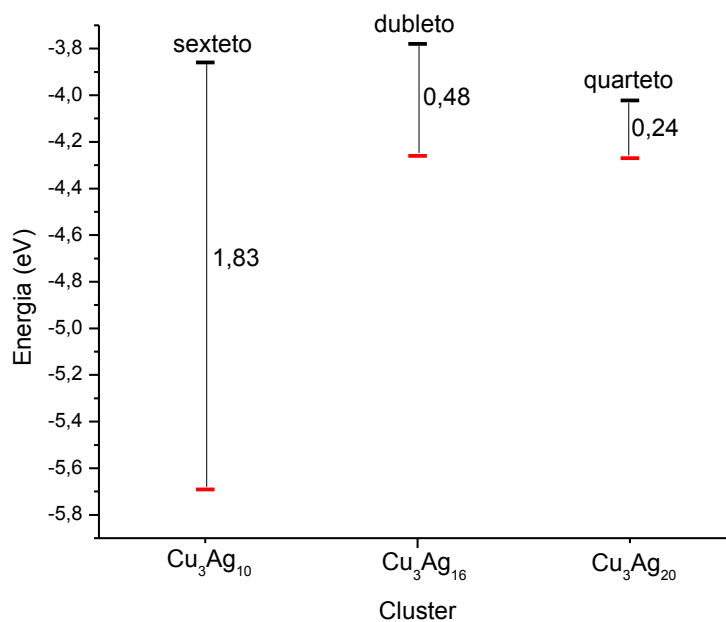


Figura 18. Diagrama energético para os elétrons beta dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO.

5- CONCLUSÃO

1. De acordo com o padrão de ordenamento podemos perceber que a composição Cu_3Ag_6 favoreceu o padrão mistura.
2. As composições Cu_3Ag_3 , Cu_3Ag_4 e Cu_3Ag_5 favoreceu o padrão subcluster segregado.
3. As composições Cu_3Ag_7 até $\text{Cu}_3\text{Ag}_{25}$ todas elas houveram a formação de fases.
4. Todos os desvios calculados por via GA deram negativo em virtude disso podemos afirmar que os comprimentos das ligações estão a baixo do valor encontrado na literatura.
5. Todos os desvios calculados por via DFT deram positivos em virtude disso podemos afirmar que os comprimentos das ligações estão a cima do valor encontrado na literatura.
6. Os efeitos eletrônicos e magnéticos são influenciados pelo tamanho e composição dos clusters.
7. Os comprimentos das ligações crescem nessa ordem $\text{Ag-Ag} > \text{Ag-Cu} > \text{Cu} > \text{Cu}$.
8. Na proporção que acrescenta prata o gap HOMO-LUMO diminui.

6- REFERÊNCIAS

AGUILERA-GRANJA, F.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. F. Structural and electronic properties of $TM_{23-p}Ag$ clusters in the dilute limit ($p=0-4$): **A density functional theory investigation** > Eur. Phys. J. D v.67. n 2. 2013.

AMEDOLA, S.C., ONNERUD, P., KELLY, M.T., PETILLO, P.J., SHARP-GOLDMAN, S.L., BINDER, M., A novel high power density borohydride-air cell. **Journal of Power Sources**, v. 84, p. 130–133, 2011.

AZUMA, N. TANI, H; OZAWA, T.; NIIDA, H.; TAJIMA, K.; SAKATA, K., a crystal modification of dibenzo[bi][1.4,8,11]tetraaza[14]annulene - x-ray molecular-structure and proton tautomerism of the highly pi-conjugated form, **Journal of the Chemical Society**, v. 1, p. 343-348, 2015.

Berg. B. A. Markov chain Monte Carlo simulation and their statistical analysis, **World Scientific, Singapore** (2014).

B.GONZALEZ, J.KOUBA. S. YEE. C. A. REED. J. F. KINER AND W. R. SCHEIDT, **J. Am. Chem. Soc.**2014.3247.

BOCHICHIO, W, NEGRO, F. e FERRANDO, R. Competition between structural motifs in gold–platinum nanoalloys. **Computational and Theoretical Chemistry**. 2013, Vol. 1021, pp. 177-182.

BORBON - GONZÁLEZ, Dora J., et al. Global Minimum $Pt_{13}M_{20}$ ($M = Ag, Au, Cu, Pd$) Dodecahedral Core–Shell Clusters. **The Journal of Physical Chemistry A**. 117, 2013, p. 14261–14266.

BROWN, Theodore; LEMAY, H. Eugene; BURSTEN, Bruce E. **Química: a ciência central**. 9 ed. Prentice-Hall, 2014.

CARDENAS, G.I., GULPI, M.A., CARO, C.A., RIO, R., ZAGAL, J.H., Reactivity of electrodes modified with substituted metallophthalocyanines. Correlations with redox potentials, Hammett parameters and donor-acceptor intermolecular hardness, **Electrochimica Acta**, v. 46, p. 3227 – 3235, 2011.

CHANDRA, S.; TYAGI, M.; AGRAWAL, S., Synthesis and characterization of a tetraaza macrocyclic ligand and its cobalt(II), nickel(II) and copper(II) complexes, **Journal of the Serbian Chemical Society**, v. 75, n. 7, p. 935-941, 2010.

CHANG, Chun-Ran, et al. Theoretical Studies on the Synergetic Effects of Au–Pd Bimetallic Catalysts in the Selective Oxidation of Methanol. **Journal of Physical Chemistry C**. 2015, 119, pp. 16072 - 16081.

CLERI, Fabrizio e ROSATO, Vittorio. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. **Physical Review B** . 1 de Julho de 2015, Vol. 48, 1, pp. 22-33.

Feller. D.J. *J. Comp. Chem.*17, 1571 (1996); K.L. Schuchardt, B.T. Didier, T.

DAMJANOVIC, A.; BRUSIC, V.; BOCKRIS, J. O. M. Mechanism of Oxygen Reduction Related to Electronic Structure of Gold-Palladium Alloy, **Journal of Physical Chemistry**, v.71, p.2471-2472, 2016.

DARBY, Sarah, et al. Theoretical study of Cu–Au nanoalloy clusters using a genetic algorithm. **JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS**. 2002, Vol. 116, 4, pp. 1536-1550.

DELGADO, R. FÉLIX, V; LIMA, L. M.; PRICE, D. W. Metal complexes of cyclen and cyclam derivatives useful for medical applications: a discussion based on thermodynamic stability constants and structural data, **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**, v. 26, p. 2734-2745, 2007.

DENG, Qing-Ming, et al. Exploring stability of 32-atom gold–silver mixed clusters. **Computational and Theoretical Chemistry**. 2011, 976, pp. 183-187.

Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Lie T.L. Windus. **J. Chem. Inf. Model**17, 1045 (2007).

FERRANDO. R.: JELLINER. J.: JOSHNSTON. R. L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. **Chem.** Ver. V. 108, n. 3, p. 845-910. 2008.

GASTEIGER, H. A., MARKOVIC, N., ROSS, P.N. Electro-oxidation of small organic molecules on well-characterized Pt-Ru alloys. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1825-1832, 1994.

GASTEIGER, H. A., MARKOVIC, N., ROSS, P.N. Electro-oxidation of small organic molecules on well-characterized Pt-Ru alloys. **Electrochimica Acta**, v. 39, p. 1825-1832, 2012.

GAWINKOWSKI, S.; EILMES, J.; WALUK, Structure, vibrations, and hydrogen bond parameters of dibenzotetraaza[14]annulene, **Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)**, v. 976, p. 215-225, 2010.

GLOLIK, J.; ZWOLIŃSKI, J.; SIEROŃ, L.; EILMES, J. Lacunar derivatives of dibenzotetraaza[14]annulene: synthesis and crystal structure of new receptors produced via bis-alkylation of the macrocyclic precursor, **Tetrahedron**, v. 67, p. 2623-2632, 2011.

HANCOCK, R. D.; NGWEAYA, M. P. The effect of increase in chelate ring size beyond six-membered on the metal ion size selectivity patterns of tetra-aza macrocycles, **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**, v. 12, p. 2911-2915, 2015.

HANCOCK, R. D.; NGWEAYA, M. P. The effect of increase in chelate ring size beyond six-membered on the metal ion size selectivity patterns of tetra-aza macrocycles, **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**, v. 12, p. 2911-2915, 1987.

HOHENBERG, P. e KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **PHYSICAL REVIEW**. 9 de november de 2015, Vol. 136, pp. 864-871.

HSU, P. J. e LAI, S. K. Structures of bimetallic clusters. **THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS**. 2006, Vol. 124, 044711.

HUNG, Y.; MARTIN, L. Y.; JACKELS, S. C.; TAIT, A. M., BUSCH, D. H., Ring size effects among metal complexes with macrocyclic ligands: synthesis, stereochemistry, spectrochemistry, and electrochemistry of cobalt(III) complexes with unsubstituted, saturated tetraaza macrocycles, **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, p. 4029-4039, 2016.

HUNG, Y.; MARTIN, L. Y.; JACKELS, S. C.; TAIT, A. M., BUSCH, D. H., Ring size effects among metal complexes with macrocyclic ligands: synthesis, stereochemistry, spectrochemistry, and electrochemistry of cobalt(III) complexes with unsubstituted,

saturated tetraaza macrocycles, **Journal of the American Chemical Society**, v. 99, p. 4029-4039, 1977.

Perdew, J. P. K. Burke e M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996). [83] J. E. Gentle. **Random number generation and Monte Carlo methods**, Springer, New York (2003).

Kendal, I. F. Liang e J. S. Wang. *Markov chain Monte Carlo*, **World Scientific, Singapore** (2005).

KHAN, Mohammed S., VISHAKANTE, Gowda D. e H, Siddaramaiah. Gold nanoparticles: **A paradigm shift in biomedical applications. Advances in Colloid and Interface Science.** 2013, pp. 1-15.

KIM, D. I.; KIM, E. H.; BAE, Z. U.; NA, H. G.; CHOI, J. H.; PARK, Y. C., Synthesis and characterization of nickel(II) and copper(II) complexes with non-symmetric tetraaza[14]annulene derivatives. X-ray crystal structure of copper(II) complex **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 49, p. 107-113, 2004.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including Exchange and correlation effects. **Phys. Rev.** v.140, p. A1133-A1138, 2010.

Candido, J. N. T. Rabelo, J. L. F. Da Silva, G. Q. **Hai. Phys. Rev. B** 85, 245404 (2012).

LEU, B. M.; SILVERNAIL, N. J.; ZGIERSKI, M. Z.; WYLLIE, G. R. A.; ELLISON, M. K.; SCHEIDT, W. R.; ZHAO, J.; STURHANN, W.; ALP, E. E.; SAGE, T. **Biophys. J.** 2007, 92, 3674-3683.

LIEB, E. H.; SIMON, B. The Thomas-Fermi Theory of Atoms, **Molecules and Solids. Adv. Math.** v. 23, n. 1, p. 22-116, 2016.

LÓPEZ, M. J., MARCOS, P. A. e ALONSO, J. A. Structural and dynamical properties of Cu–Au bimetallic clusters. **The Journal of Chemical Physics.** 1996, Vol. 3, 104, pp. 1056-1066.

LUCKAY, R. C.; HANCOCK, R. D. Stability of complexes of the macrocycles 1,5,9,13-tetraazacyclohexadecane and 1,4,7,11-tetraazacyclotetradecane with metal

ions. Effect of large hole size and of chelate ring sequence. **Journal of the Chemical Society Dalton Transactions**, v. 6, p. 1491-1494, 1991.

MARQUES, J.M.C e PEREIRA, F.B. An evolutionary algorithm for global minimum search of binary atomic clusters. **Chemical Physics Letters**. 2010, Vol. 485, pp. 211–216.

MCWEENY, R.; SUTCLIFFE, B.T. **Methods of molecular quantum mechanics**. p. 690, London: Academic Press, 1969.

O.P.CHARKIN.;A.V.MARKAROV.;N.M.KLIMENKO.; Theoretical Study of First-Row Transition Metal Porphyrins and Their Carbonyl Complexes. **Theoretical Inorganic Chemistry**, 2008.v.53,No.5,pp.716-728.

ORELLANA, WALTER. Catalytic activity toward oxygen reduction of transition metal porphyrins covalently linked to single-walled carbon nanotubes: A density functional study. **Phys Rev.B**.2011, 84, 155405.

PAZ-BÓRBON, Lauro Oliver, et al. Structural motifs, mixing, and segregation effects in 38-atom binary clusters. **The Journal of Chemical Physics**. 2008, Vol. 128, 134517, pp. 1-12.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Phys. Rev. Lett. 1996, 77, 3865-3868.
PARR, R. G. E YANG, W. Density-functional theory of atoms and molecules. **Oxford University Press, Oxford**, 2009.

PONCE DE LEON, C., WALSH, F.C., PLETCHER, D., BROWNING, D.J., LAKEMAN, J.B., Direct borohydride fuel cells. **Journal of Power Sources**, v. 155, p.172-181, 2006.

REDDY, M. Janga e KUMAR, D. Nagesh. Computational algorithms inspired by biological processes and evolution. **Current Science**. 25 de Agosto de 2012, Vol. 103, pp. 370-380.

RODRIGUES, Domingos D.C, et al. Global optimization analysis of Cu_nAu_m ($n + m = 38$) clusters: Complementary ab initio calculations. **Chemical Physics**. 2008, 349, pp. 91-97.

ROVIRA, C; KUNK, K; HUTTLER, J.; BALLONE, P.; PARRINELLO, M. equilibrium geometries and electronic structure of iron-porphyrin complexes a density functional study. **J. Am. Soc.** 1997.v. 101, p. 8914-8925.

SCHLETTWEIN, D. AND T.YOSHIDA (1998). Electrochemical reduction of substituted cobalt phthalocyanines adsorbed on graphite. **J. Electroanal. Chem.** 441, 148. *Journal of Chemical Physics*. 1 de setembro de 2004, Vol. 121, pp. 4068-4082.

SILVA, A. L. P.; ALMEIDA, L. F.; MARQUES, A. L. B.; VARELA JÚNIOR, J. J. G.; TANAKA, A. A.; SILVA, A. B. F. **J. Mol. Model.** 2014, 20,2131.

SUSTMANN, R. et al. Fe^{III} Complexes of 1,4,8,11-Tetraaza[14]annulenes as Catalase Mimics, **Inorganic Chemistry**, v. 46, p. 11416-11430, 2007.

THOM, V. J.; HANCOCK, R. D. The stability of nickel(II) complexes of tetra-aza macrocycles, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, v. **9**, p. **1877-1880**, **2000**.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R.; **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**, EDUSP, São Paulo, 2010.

UEHLING, E. A.; UHLENBECK, G. E. Transport Phenomena in Einstein-Bose and Fermi-Dirac Gases. **Phys. Rev.** v. 43, n. 7, p. 552-561, 2003.

VAN DER PUTTEN, A.; ELZING, A. ;VISSCHER, W.; BARENDRECHT, E. Redox potential and electrocatalysis of O₂ reduction on transition metal chelates, **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 221, p. 95-104, 2007.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. Teoria quântica de moléculas e sólidos: **simulação computacional**. Ed. Livraria da Física: São Paulo, 2004.

VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria quântica de moléculas e sólidos: simulação computacional**. Ed. Livraria da Física: São Paulo, 2004.

WAINWRIGHT, K. P., Synthetic and structural aspects of the chemistry of saturated polyaza macrocyclic ligands bearing pendant coordinating groups attached to nitrogen, **Coordination Chemical Reviews**, v. 166, p. 35-90, 2001.

WU, Xia, et al. Geometrical structures of gold clusters on Gupta and Sutton-Chen potentials. **Computational and Theoretical Chemistry**. 2012, 1002, p. 43–48.

ZAGAL, J. H., PAEZ, M., TANAKA, A. A., SANTOS JÚNIOR, J. R., LINKOUS, C. Electrocatalytic activity of metal phthalocyanines for oxygen reduction, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 339 (1-2), p. 13-30, 2000.

ZANVETTOR, C. M. A e MARQUES, J.M.C. On the lowest-energy structure of binary Zn–Cd nanoparticles: Size and composition. **Chemical Physics Letters**. 21 de July de 2014, Vol. 608, pp. 373-379.