



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS**  
**PPGQUIM – PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO ENTRE OXIGÊNIO MOLECULAR E  
CLUSTERS BIMETÁLICOS DE Au-Cu e Au-Ag**

**São Luís – MA**  
**2017**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS**  
**PPGQUIM – PROGRAMA DE PÓS - GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO ENTRE OXIGÊNIO MOLECULAR E  
CLUSTERS BIMETÁLICOS DE Au-Cu e Au-Ag**

Augusto Cesar Azevedo Silva

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

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como parte do requisito para obtenção do título de mestre em Química

**São Luís – MA**  
**2017**

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Azevedo Silva, Augusto Cesar.

Estudo Teórico da Interação entre oxigênio molecular e clusters bimetálicos de Au-Cu e Au-Ag / Augusto Cesar Azevedo Silva. - 2017.

91 f.

Orientador(a): Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2017.

1. Cluster bimetálico. 2. DFT. 3. GA. 4. Oxigênio.  
I. Varela Júnior, Jaldyr de Jesus Gomes. II. Título.

Título: “Estudo teórico da interação entre oxigênio molecular e clusters bimetálicos de Au-Cu e Au-Ag

**Augusto Cesar Azevedo Silva**  
**Aprovado em 16 de Agosto de 2017**

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Jaldyr de Jesus Gomes Varela Júnior (Orientador-Colun-UFMA)**

---

**Prof. Dr. Eduardo Moraes Diniz (DEFIS/UFMA)**

---

**Prof. Dr. Adeilton Pereira Maciel (UFMA)**

*“As melhores soluções para os problemas surgem exatamente quando não se está pensando neles”.*

Autoria própria

## **AGRADECIMENTO**

Agradeço primeiro a Deus, por me proporcionar esses dois anos de conhecimento e proporcionar conhecimento e sabedoria nas horas mais difíceis da minha dissertação. Aos meus pais por sempre me incentivarem a progredir em meus estudos. Agraço aos meus amigos, Ziel, Elisama e Marta, por me incentivarem sempre a concluir o mestrado e Shuanne por me auxiliar em dúvidas relativas ao siesta. Ao meu orientador, Prof. Dr. Jaldyr Varela que aceitou me orientar durante esses dois anos de agradável convivência e disponibilizar a infraestrutura do LQQC e me guiar durante os durante os tortuosos caminhos da pesquisa. Ao prof. Dr. Jorge Marques da Universidade de Coimbra, ao qual disponibilizou seu algoritmo para o nosso laboratório, constituindo de grande valia para o nosso laboratório. Aos amigos que fiz no LQQC e laboratório de Eletroquímica, que me acolheu, como se fossemos velhos amigos, em especial Allan, Paulina e Willian. A todos os professores do PPGQUIM e da graduação (UFMA e UC) que me guiaram até ou durante o mestrado, o meu muito obrigado!

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Alguns tipos de clusters atômicos e moleculares. a) Fulereo, $C_{60}$ b) cluster metálico c) cluster iônico d) cluster molecular.....	1
Figura 2. Possíveis formas de segregação que clusters bimetálicos de forma $A_mB_n$ podem apresentar. a) Estrutura core -shell, b) Subcluster segregado c) mistura ordenada (esquerda) mistura desordenada (direita) d) estrutura multicamada .....	2
Figura 3. Adsorção dissociativa de oxigênio molecular em clusters bimetálicos de Au-Ag .....	5
Figura 4. Modelos de adsorção associativa do oxigênio em clusters bimetálicos a) modelo de Griffiths b) modelo de Pauling c) Modelo Ponte d) Modelo de Dupla ponte .....	6
Figura 5. Possíveis mecanismos de adsorção que o oxigênio molecular pode adsorver em clusters de Au bimetálicos.....	7
Figura 6. Estrutura dos clusters monometálicos de Au fixadas para a adição de Ag ou Cu9	
Figura 7. Operador crossover aplicado aos clusters bimetálicos estudados .....	12
Figura 8. Aplicação do operador mutação GA utilizado aos clusters bimetálicos.....	12
Figura 9. Esquema representativo do ciclo de autoconsistência. Neste ciclo $vKS(\rho)$ representa o potencial efetivo de Kohn – Sham. ....	14
Figura 10. Estrutura dos clusters bimetálicos de Au-Ag mais estáveis de cada série estudada. Na primeira linha a composição de Au e Ag presente na liga e o grupo pontual ao qual pertencem.....	24
Figura 11. Segunda Diferença de energia ( $\Delta 2E$ ) (esquerda) e Energia de Excesso ( $\Delta$ ) das séries dos clusters bimetálicos estudados de Au-Ag estudados. A esquerda, os picos correspondem à estruturas com estabilidade particular (números mágicos) .....	25
Figura 12. Padrão de ordenamento químico, ao qual expressa como os átomos de Ag e Au se dispõem na estrutura dos clusters correspondente à estrutura do mínimo de energia. A zona delimitada pela linha tracejada corresponde à zona em que o padrão predominante é o de misturas (ordenadas ou desordenadas) .....	26
Figura 13. Padrão de ordenamento químico, ao qual expressa como os átomos de Ag e Au se dispõem na estrutura dos clusters correspondente à estrutura do mínimo de energia.....	26
Figura 14. Gap de Kubo dos clusters bimetálicos de Au-Ag mais estáveis .....	29
Figura 15. Afinidade Eletrônica Vertical e Energia de Ionização Vertical dos clusters bimetálicos de Au-Ag.....	29
Figura 16. Dureza e Maciez de Pearson dos clusters bimetálicos de Au-Ag.....	30
Figura 17. Gap HOMO-LUMO dos orbitais $\alpha$ e $\beta$ dos clusters mágicos .....	31
Figura 18. Densidade projetada de Estados (PDOS) dos clusters mágicos, em que o nível de Fermi, corresponde à origem .....	32
Figura 19. Correlações entre a carga do átomo central em função dos átomos de Ag existentes no cluster, Energia de ligação e Gap de Kubo em função da carga do átomo central. ....	34
Figura 20. Orbitais de Fronteira (HOMO – LUMO) dos clusters de estabilidade particular de Au-Ag .....	35
Figura 21. Sítios Eletrofílicos dos clusters bimetálicos de Au-Ag mais estáveis em função da quantidade de Ag no sistema .....	36

Figura 22. Estrutura dos adutos resultantes da interação do cluster $Au_3Ag_{10}$ com o oxigênio molecular. Na segunda linha os átomos do cluster ao qual o oxigênio se adsorve no cluster. .....	37
Figura 23. Diagrama reacional demonstrando a mudança de conformação end-on para tripé passando pela ponte .....	38
Figura 24. Adutos resultantes da interação do cluster $Au_4Ag_9$ com o $O_2$ . Na segunda linha os modelos favorecidos .....	40
Figura 25. Estrutura dos adutos formados da interação do $Au_5Ag_8$ com o oxigênio molecular. Na segunda linha o modelo favorecido (end-on ou ponte).....	42
Figura 26. Adutos formados pela interação do cluster $Au_6Ag_7$ com o oxigênio molecular. Na linha abaixo o modelo favorecido pelo cluster .....	43
Figura 27. Adutos formados pela interação do cluster $Au_7Ag_6$ com o oxigênio molecular. Na linha abaixo o modelo favorecido pelo cluster .....	45
Figura 28. Correlações envolvendo: a energia de adsorção do cluster e a quantidade de átomo de Ag no aduto (a), a carga segundo o esquema NPA do oxigênio mais carregado (b), do metal mais carregado ligado ao oxigênio (d) e gap HOMO-LUMO em função da quantidade de Ag no aduto (c).....	47
Figura 29. Densidade de projetada de estados (PDOS) dos clusters a) $Au_3Ag_{10}$ b) $Au_4Ag_9$ c) $Au_5Ag_8$ d) $Au_6Ag_7$ e) $Au_7Ag_6$ antes e após a adsorção e do oxigênio molecular. Em que o nível de Fermi ( $E_F$ ) está configurado na origem.....	48
Figura 30. Correlação entre as frequências de estiramento das vibrações O-O ( $\nu O - O$ ) e Ag-O ( $\nu Ag - O$ ) no aduto.....	50
Figura 31. Clusters mágicos bimetalícos de Au-Cu de particular estabilidade, com a sua estequiometria bem com seus respectivos grupos pontuais de simetria.....	50
Figura 32. Segunda diferença de energia ( $\Delta 2E$ ) (esquerda) e energia de excesso ( $\Delta$ ) dos clusters bimetalícos de Au-Cu. Os picos na segunda diferença de energia correspondem às estruturas de estabilidade particular .....	51
Figura 33. Padrão de ordenamento ( $\sigma$ ) em que valores positivos correspondem às estruturas segregadas, valores de $\sigma$ próximos de zero à mistura e valores negativos à estruturas com formação de interfaces.....	52
Figura 34. Energia de ligação dos clusters bimetalícos de Au-Cu e monometalícos de Au e Cu .....	53
Figura 36. Energia de Ionização e Afinidade Eletrônica Vertical, Gap de Kubo e Dureza de Pearson dos clusters bimetalícos de Au-Cu de maior estabilidade .....	55
Figura 37. Densidade parcial de estados (PDOS) dos orbitais de valência dos clusters de maior estabilidade particular em que o nível de Fermi corresponde ao zero .....	56
Figura 38. Correlação entre energia de Ligação (esquerda) e quantidade de átomos de Au no cluster, em função da carga atômica NPA do átomo central.....	57
Figura 39. Orbitais HOMO e LUMO dos clusters bimetalícos de Au-Cu de particular estabilidade .....	59
Figura 40. Quantidade de sítios eletrofílicos dos cluster bimetalícos de Au-Cu em função da quantidade de Cu no cluster.....	60



Figura 41. Estrutura final dos adutos formados da interação do cluster $Au_3Cu_{10}$ com o oxigênio molecular. ....	62
Figura 42. Estrutura dos adutos formados através da interação do cluster $Au_4Cu_{11}$ com oxigênio molecular .....	63
Figura 43. Estrutura final dos adutos formados resultantes da interação entre $Au_6Cu_7$ e oxigênio molecular. Na linha abaixo o modelo ao qual o oxigênio se adsorve em cada estrutura. ....	64
Figura 44. Estrutura final dos adutos formados resultantes da interação entre $Au_6Cu_7$ e oxigênio molecular. Na linha abaixo o modelo ao qual o oxigênio se adsorve em cada estrutura. ....	66
Figura 45. PDOS dos adutos preferenciais dos clusters bimetálicos a) $Au_3Cu_{10}$ b) $Au_4Cu_{11}$ c) $Au_6Cu_7$ d) $Au_7Cu_{13}$ para a adsorção do oxigênio molecular (antes e após a interação). O nível de Fermi está configurado na origem .....	68

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros empíricos do potencial Gupta das interações Au-Au, Au-Ag e Au-Cu usadas no estudo. ....	10
Tabela 2. Algumas metodologias computacionais para a determinação do termo de troca e correlação.....	15
Tabela 3. Algumas metodologias computacionais para a determinação do termo de troca e correlação.....	16
Tabela 4. Comprimento de ligação médio das estruturas mais estáveis determinadas pelo GA utilizado, em que $d$ (Au-Au), $d$ (Au-Ag) e $d$ (Ag-Ag) representam respectivamente, o comprimento das ligações Au-Au, Au-Ag e Ag-Ag e seus respectivos desvios em relação à dados experimentais.....	27
Tabela 5. Comprimento das ligações Au-Au, Au-Ag e Ag-Ag das estruturas mais estáveis em nível DFT, com o funcional PBE e função de base DZP, cujos parâmetros idem à tabela 2.....	28
Tabela 6. Átomos, multiplicidade de spin dos mais estáveis, cargas dos sítios eletrofílicos de maior eletrofilicidade dos clusters bimetálicos de Au-Ag.....	34
Tabela 7. Posição inicial, Posição Final e as energias relativas e de adsorção dos átomos de oxigênio no cluster bimetálico Au <sub>3</sub> Ag <sub>10</sub> , nos colchetes a primeira posição diz respeito à do átomo de Au ao qual o oxigênio está ligado e os demais a posição ao qual os átomos de Ag se ligam no O <sub>2</sub> .....	37
Tabela 8. Posição inicial e final, e parâmetros energéticos e magnéticos da interação do cluster Au <sub>4</sub> Ag <sub>9</sub> com a molécula de oxigênio.....	39
Tabela 9. Posições finais e iniciais, parâmetros energéticos e polarização de spin das interações do cluster Au <sub>5</sub> Ag <sub>8</sub> com oxigênio molecular.....	41
Tabela 10. Posições finais e iniciais, parâmetros energéticos e polarização de spin das interações do cluster Au <sub>6</sub> Ag <sub>7</sub> com oxigênio molecular.....	44
Tabela 11. Posições finais e iniciais, parâmetros energéticos e polarização de spin das interações do cluster Au <sub>7</sub> Ag <sub>6</sub> com oxigênio molecular.....	46
Tabela 12. Frequência de estiramento das ligações Ag-Ag e Au-Ag nos sítios ativos onde o oxigênio se adsorve antes e após a interação.....	49
Tabela 13. Comprimento médio das ligações Au-Au, Au-Cu e Cu-Cu obtidas a nível GA comparadas à valores experimentais típicos das ligações Au-Au, Au-Cu e Cu-Cu.....	54
Tabela 14. Comprimento médio das ligações Au-Au, Au-Cu e Cu-Cu obtidas a nível DFT comparadas à valores experimentais.....	54
Tabela 15. Carga dos átomos centrais dos clusters bimetálicos de Au-Cu mais estáveis estudados para coordenação do átomo central igual a 6, multiplicidade de spin das moléculas, considerando a análise de cargas NPA (Natural Population Analysis) e o Gap HOMO-LUMO.....	58
Tabela 16. Átomos, cargas e sítios eletrofílicos de maior eletrofilicidade dos clusters bimetálicos de Au-Cu.....	61
Tabela 17. Posições Inicial e final e parâmetros energéticos dos adutos bimetálicos de Au <sub>3</sub> Cu <sub>10</sub> com oxigênio.....	61

Tabela 18. Posições iniciais e finais dos adutos, energia de adsorção da interação do oxigênio com o cluster $\text{Au}_4\text{Cu}_{11}$ .....	63
Tabela 19. Posições iniciais e finais dos adutos, energia de adsorção da interação do oxigênio com o cluster $\text{Au}_6\text{Cu}_7$ .....	64
Tabela 20. Posições iniciais e finais dos adutos, energia de adsorção da interação do oxigênio com o cluster $\text{Au}_7\text{Cu}_{13}$ .....	65
Tabela 21. Carga total sob o oxigênio e átomos metálicos ligados ao oxigênio, Gap HOMO-LUMO e energia do HOMO dos adutos formados entre os clusters bimetálicos e o $\text{O}_2$ .....	67
Tabela 22. Frequência de estiramento das ligações Au-Cu, Cu-Cu, Cu-O e O-O no aduto bimetálicos Au-Cu com $\text{O}_2$ .....	69

## RESUMO

Neste trabalho foi realizado o estudo teórico dos clusters bimetálicos de Au-Ag e Au-Cu, em que tais clusters foram determinados através da adição de átomos de Ag e Cu em estruturas puras de clusters de Au, através da metodologia conjunta GA-DFT. As estruturas de Au-Cu e Au-Ag, foram descritas de forma clássica usando o potencial Gupta via algoritmo genético. As estruturas de mais baixa energia foram otimizadas via DFT usando o funcional PBE através do pacote de programas SIESTA 3.2. Os clusters de maior estabilidade foram os com 13 átomos para clusters bimetálicos de Au-Ag, os clusters bimetálicos de Au-Cu estabilizaram com 13, 15 e 20 átomos. Ambos os clusters possuem um certo grau de aromaticidade, mais pronunciada nos átomos de Au-Ag, que nos átomos de Au-Cu. Os clusters de Au-Ag adsorvem o oxigênio de forma mais favorável em *end-on* ou ponte, enquanto que os clusters bimetálicos de Au-Cu adsorvem o oxigênio molecular em geral segundo o modelo ponte ou dupla ponte. A adsorção do oxigênio nos clusters bimetálicos está intrinsecamente relacionada à habilidade do oxigênio em realizar retrodoação  $\pi$  para os átomos metálicos.

## ABSTRACT

In this work the theoretical study of the bimetallic clusters of Au-Ag and Au-Cu was carried out, in which such clusters were determined by the addition of Ag and Cu atoms in pure structures of Au clusters, through the GA-DFT joint methodology. The Au-Cu and Au-Ag structures were described in a classical way using the Gupta potential via the genetic algorithm. The lower energy structures were optimized via DFT using the PBE functional through the SIESTA 3.2 program package. The most stable clusters were those with 13 atoms for Au-Ag bimetallic clusters, Au-Cu bimetallic clusters stabilized with 13, 15 and 20 atoms. Both clusters have a degree of aromaticity, more pronounced in the Au-Ag atoms, than in the Au-Cu atoms. The Au-Ag clusters adsorb the oxygen more favorably in end-on or bridge, whereas the bimetallic clusters of Au-Cu adsorb the molecular oxygen generally according to the bridge or double bridge model. The adsorption of oxygen in bimetallic clusters is intrinsically related to the ability of oxygen to perform  $\pi$  backdonation for the metallic atoms in the cluster.

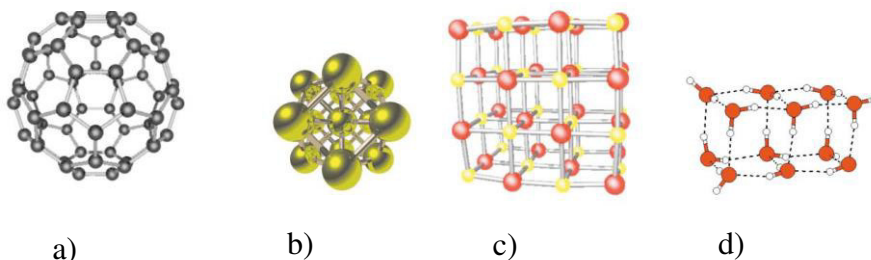
# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS.....	8
2.1 Objetivo Geral.....	8
2.2 Objetivos Específicos .....	8
3. DETALHES COMPUTACIONAIS .....	9
3.1 Modelo do potencial .....	9
3.2 Algoritmo Genético .....	10
3.3 Teoria do funcional da Densidade .....	13
3.3.1 A aproximação da densidade de spin local (LSDA).....	16
3.3.2 A Aproximação do gradiente generalizado (GGA).....	17
3.3.3 O funcional PBE (Perdew-Burke-Erzenhof) .....	19
3.4 Análise Energética e ordenamento químico .....	21
3.5 Análise da reatividade dos clusters e Adsorção de oxigênio molecular .....	23
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	24
4.1 Clusters Bimetálicos de Au-Ag .....	24
4.1.1 Estruturas Au-Ag GA .....	24
4.1.2 Análise das ligações dos clusters de Au-Ag e estabilidade dos clusters mais estáveis .....	27
4.1.3 Adsorção de oxigênio molecular nos clusters de Au-Ag de particular estabilidade.....	36
4.2 Estruturas Au-Cu .....	50
4.2.1 Estruturas Au-Cu determinadas pelo GA .....	50
4.2.2 Análise das ligações e estabilidade dos clusters mágicos de Au-Cu.....	53
4.2.3 Interação com oxigênio molecular.....	61
5. CONCLUSÃO .....	69
6. REFERÊNCIAS .....	72

# 1. INTRODUÇÃO

Clusters são agregados de um número contável de átomos ou moléculas iguais ou diferentes em que a quantidade de partículas varie, a princípio de 2 a  $10^n$  com n podendo ser superior a 6 ou 7. Caso os constituintes dos clusters sejam iguais, tem-se um cluster homoatômico, no caso de um cluster atômico, ou homomolecular no caso de um cluster molecular, conforme Figura 1. Se os constituintes, forem diferentes temos os clusters heteroatômico ou heteromoleculares, para um agregado atômico ou molecular respectivamente (JOHNSTON, 2002).

**Figura 1.** Alguns tipos de clusters atômicos e moleculares. a) Fulerenos,  $C_{60}$  b) cluster metálico c) cluster iônico d) cluster molecular



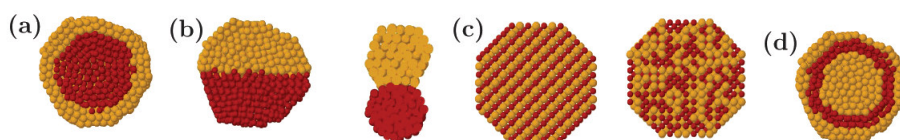
**Fonte:** Adaptado de (JOHNSTON, 2003)

Entre os vários sistemas de clusters bimetálicos presentes na literatura, entre os mais estudados estão os metais dos clusters da família de metais de cunhagem: Au, Ag e Cu. Uma das razões de surgirem cada vez mais estudos centrados na família dos metais de cunhagem se refere ao fato de nanoclusters metálicos e bimetálicos de Au apresentarem atividade catalítica, ao contrário do metal puro que não apresenta nenhuma atividade catalítica (IIZUKA et al., 2014; NAGY et al., 2015). Nestes estudos muito tem se discutido em termos da estabilidade, bem como a segregação de clusters de Au-Ag e Au-Cu com composição específica em geral via algoritmos genéticos, para tamanho maiores (CHEN et al., 2007; CURLEY et al., 2007; DARBY et al., 2002a; GOULD; LOGSDAIL; CATLOW, 2015; HSU; LAI, 2006; LÓPEZ; MARCOS; ALONSO, 1996; PAZ-BORBÓN et al., 2008; RODRIGUES et al., 2008; RODRIGUEZ-LÓPEZ; MONTEJANO-CARRIZALES; JOSÉ-YACAMÁN, 2003; WILSON; JOHNSTON, 2002) e DFT (Teoria do funcional da densidade) para menores (DENG et al., 2011; DONG, 2007; GOGOL'; PICHUGINA; KUZ'MENKO, 2016; GOULD; LOGSDAIL; CATLOW, 2015; HEARD; JOHNSTON, 2013; LEE et al., 2003; LYSGAARD et al., 2015; RAPALLO et al., 2005; TAFOUGHALT;

SAMAH, 2012; TRAN; JOHNSTON, 2009; YIN; GU; GONG, 2008), ou então as duas técnicas são combinadas.

No que se refere à segregação, há quatro possíveis casos de segregação, isto é, as formas em que os átomos em um cluster binário, podem se arranjar na estrutura, que são: core-shell, subcluster segregado, mistura ordenada ou desordenada e estrutura em multicamadas, representados de forma esquemática na Figura 2.

**Figura 2.** Possíveis formas de segregação que clusters bimetálicos de forma  $A_mB_n$  podem apresentar. a) Estrutura core-shell, b) Subcluster segregado c) mistura ordenada (esquerda) mistura desordenada (direita) d) estrutura multicamada



**Fonte:** Adaptado de (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008)

Uma estrutura *core-shell* ou núcleo-camada, consiste de uma estrutura em que os átomos do tipo A estão circundados por átomos do tipo B formando uma camada. O padrão core-shell é característico para uma variedade de estruturas de clusters bimetálicos, como clusters de Paládio e Platina ou Cobre e Prata. A estrutura subcluster segregado, consiste em uma estrutura em que os átomos do tipo A e B apresentam uma interface de mistura e poucas ligações do tipo A-B, sendo estas localizadas na interface. O padrão mistura corresponde ao estado em que os átomos no cluster se dispõem de forma ordenada (Figura 2 c) esquerda) ou randômica (Figura 2 c) direita). O padrão multicamadas, ocorre quando há formação de várias camadas do átomo do tipo A ou B, ou elas se alternam entre si, como na Figura 2d). Esse padrão foi detectado em simulações de crescimento de clusters bimetálicos de Cu-Ag e Ni-Ag, em que as camadas de Ni e Ag se alternam no cluster (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008).

Vários fatores influenciam a forma de segregação do cluster, dentre os quais podemos citar (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008):

- a) *Forças relativa das ligações A-A, A-B e B-B.* Para uma primeira aproximação, se as ligações A-B forem mais fortes, a mistura será favorecida, caso contrário, ocorrerá a



segregação, com a espécie que possuir a ligação homonuclear mais forte se dirigindo para o centro do cluster;

- b) *Energia de superfície da forma “bulk” dos elementos A e B.* O elemento com mais baixa energia de superfície se dirige para a superfície;
- c) *Tamanho atômico relativo.* Átomos pequenos tendem a ocupar o espaço no núcleo mais estericamente confinado, especialmente em clusters icosaédricos, onde o núcleo submete-se à compressão;
- d) *Transferência de cargas.* A transferência de elétron do átomo menos eletronegativo, para o de maior eletronegatividade, favorece a segregação em mistura ordenada ou aleatória;
- e) *Efeitos eletrônicos ou magnéticos específicos.* Determinados tamanhos, composições ou segregações são estabilizados por estrutura da camada eletrônica ou interação elétron-spin;

O cumprimento de um ou todos esses fatores, entretanto, não são decisivos para que determinados tamanhos ou geometrias possam apresentar padrões de segregação ou de mistura, mas sim o predomínio de um desses fatores frente aos demais, o que varia com cada estrutura. Portanto, uma estrutura que tem ligação A-A e B-B mais forte que A-B pode apresentar padrão mistura, desde que a transferência de carga seja mais efetiva nessa liga ou esta se estabilize naturalmente por algum efeito eletrônico ou específico desta estrutura.

No que concerne à modelagem destes sistemas Ferrando, Johnston e Jelinek (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008) recomendam que se utilizem primariamente algoritmos de otimização, como forma de contornar o problema dos homótopos, termo introduzido por Jelinek em relação aos isômeros de posição dos clusters bimetalicos, o que torna cálculos diretos via DFT altamente morosos e de alto custo computacional, pois, envolvem a determinação da estrutura que corresponde ao mínimo de energia por tentativas, sendo esta determinação sistematizada através de algoritmos de otimização como algoritmos evolucionários do tipo Genético (GA) ou estratégia evolucionária (EE). (JANGA REDDY; NAGESH KUMAR, 2012; PEREIRA; MARQUES, 2009).

A principal vantagem do uso de algoritmos genéticos em cálculos de clusters é o tempo computacional ganho, no cálculo da estrutura de menor energia, o que torna viável, de

certa forma o cálculo de clusters com tamanhos maiores via DFT, uma possibilidade plausível. Através de Algoritmos genéticos diversas estruturas de clusters bimetálicos de Au-Ag em geral de tamanhos fixos foram previamente determinadas e clusters de Au puro entre 3 e 32 átomos foram determinadas por Wu et al (WU et al., 2012) utilizando o potencial Gupta e o potencial de Sutton-Chen. As estruturas descritas pelos dois potenciais em geral são bem similares com pequenas diferenças estruturais entre os potenciais, sendo em geral estruturas espaciais, à exceção da estrutura de Au<sub>3</sub>, que possui estrutura planar.

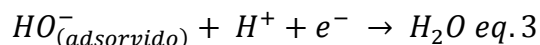
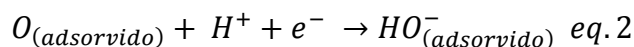
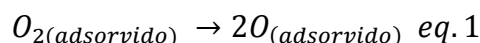
Entretanto, apesar de haver avanços significativos na previsão estrutural de clusters de Au e bimetálicos dos metais de cunhagem pouco se comenta em relação à natureza das ligações Au-Ag e Au-Cu em clusters bimetálicos, bem como de seus orbitais. Mingos (MINGOS, 2015), em seu trabalho, abordou a estrutura que clusters com uma composição de até 25 átomos apresentam, dividindo-os desta forma em clusters icosaedros, icosaedros com pares de vértices compartilhados, icosaedros com faces compartilhadas, icosaedros com arestas compartilhadas, icosaedros interpenetrados, ao qual correspondiam estruturas com 23, 25, 24, 19 e 17 átomos de Au e Ag puros, respectivamente.

Mingos (MINGOS, 2015), explorou ainda os padrões de ligações que clusters bimetálicos e monometálicos de alguns metais da família 11 e 10, onde fora observado o papel dos orbitais s, p e d, na ligação intermetálica nos clusters. Estudos computacionais, realizados por Lee *et al* (LEE et al., 2003) propuseram ainda o papel dos orbitais s e d nas ligações de clusters binários de Au, Au-Ag e Au-Au, neutros e aniônicos, destacando ainda efeitos relativísticos que os orbitais atômicos s e d teriam na ligação, assim como observado para metais que possuem orbitais d e f na camada de valência, gerando a configuração eletrônica característica do grupo 11  $nd^{10}(n + 1)s^1$  (AUTSCHBACH et al., 2002).

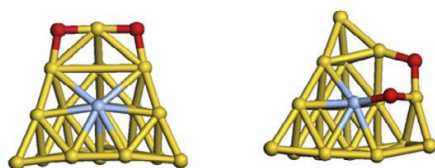
O papel de efeitos relativísticos já existentes nos átomos metálicos, também se manifesta nos clusters bimetálicos de Au-Ag (PYYKKÖ, 2012; SUN et al., 2015) e Au-Cu o que torna estes clusters de particular importância como materiais para sensores, em que possuem a capacidade de adsorver oxigênio molecular (DHIFALLAH et al., 2016; ITO et al., 2014; WILSON et al., 2015), monóxido de carbono (ITO et al., 2014; MA et al., 2016; YONG et al., 2015) e dióxido de carbono (LYSGAARD et al., 2015) adsorbatos de relevância em estudos eletroquímicos. Nanoclusters *core-shell* de Au-Ag e Au-Cu podem

interagirem ainda de forma eficaz com moléculas de importância biológica como o DNA, (PALAGIN; DOYE, 2016) atuarem como bactericidas (YANG et al., 2017) a alta biocompatibilidade destes clusters torna-os ainda relevantes em aplicações biomédicas in vivo (WANG et al., 2017). Clusters bimetálicos de ouro e cobre assimétricos, podem ainda apresentar quiralidade, constituindo materiais de particular relevância em sínteses orgânicas assimétricas (ELGAVI et al., 2012).

Em particular no que concerne à adsorção de oxigênio molecular, em *clusters* metálicos há duas possíveis formas de adsorção, a adsorção associativa e a adsorção dissociativa. A adsorção dissociativa, acontece quando durante o processo de adsorção química, ocorre o rompimento homolítico da ligação O=O, ficando então a molécula de O<sub>2</sub> adsorvida a diferentes átomos no cluster, conforme esquematizado na Figura 3. O mecanismo de redução dissociativo do oxigênio, gera como produto de reação água, conforme as equações a seguir, que descrevem as etapas da reação de redução de oxigênio (ORR), considerando o meio ácido:



**Figura 3.** Adsorção dissociativa de oxigênio molecular em clusters bimetálicos de Au-Ag

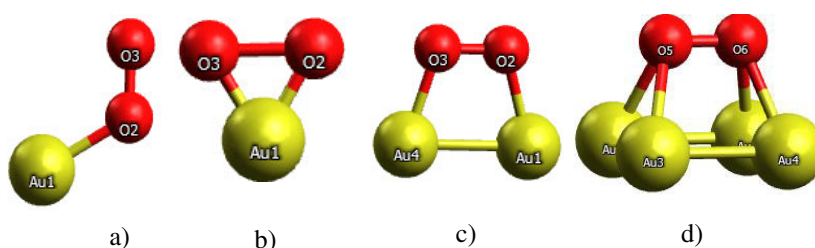


**Fonte:** Adaptado de (POLYNSKAYA; PICHUGINA; KUZ, 2015)

A adsorção associativa ocorre quando durante o processo de adsorção na superfície metálica, seja um complexo ou cluster bimetálico ou monometálicos, a molécula se adsorve sem o rompimento das ligações O-O. Existem a priori, quatro modelos que descrevem a adsorção associativa em clusters bimetálicos, que são os modelos de Griffiths, Pauling, Ponte e Dupla ponte (KINOSHITA, 1992). No modelo de Griffiths, o oxigênio interage lateralmente seus orbitais  $\pi$  com orbitais  $d_z^2$  vazios de um metal de transição, formando uma

estrutura similar a um epóxido com o metal. O modelo de Pauling o oxigênio interage seus orbitais  $\pi$  com orbitais  $d_z^2$  vazios de um metal, formando um ângulo de  $120^\circ$  com o metal. No modelo ponte a molécula de oxigênio adsorve de forma lateral em dois centros metálicos, em que o metal d deverá possuir orbitais d semipreenchidos para ligação de orbitais  $\pi^*$  do  $O_2$ . No modelo dupla ponte adsorve de forma lateral a três ou quatro centros metálicos, com os requisitos similares ao modelo ponte. Os quatro modelos de adsorção associativa estão esquematizados na Figura 4 a seguir.

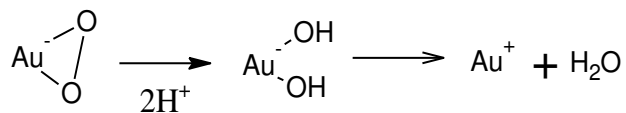
**Figura 4.** Modelos de adsorção associativa do oxigênio em clusters bimetálicos a) modelo de Griffiths b) modelo de Pauling c) Modelo Ponte d) Modelo de Dupla ponte



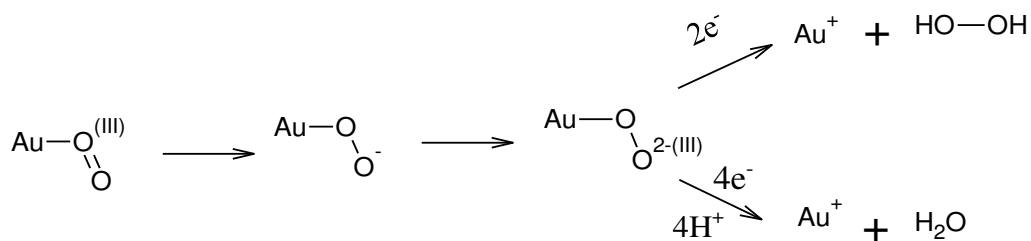
Clusters bimetálicos de Au em geral costumam realizar a adsorção, bem como a redução do oxigênio molecular em meio ácido (BOCKRIS; ABDU, 1998; KINOSHITA, 1992; LV et al., 2016). O mecanismo e os produtos da reação de redução dependem fundamentalmente da forma como o oxigênio se adsorve sobre os sítios de reação eletrofílicos (LV et al., 2016) existentes no cluster, uma vez que o oxigênio no estado singleto, possui preferência à se adsorver nos sítios eletrofílicos no cluster (ATKINS et al., 2012). Isto implica que para cada modo de adsorção do oxigênio em superfícies bimetálicas teremos, portanto, um mecanismo específico, bem como produtos diferentes, conforme descrito nas equações a seguir, em que descrevemos os possíveis mecanismos de redução do oxigênio, considerando o meio ácido e os diferentes modos de adsorção do oxigênio, apesar do mecanismo ser ilustrado para a adsorção no átomo de Au, (Figura 5) esse mecanismo pode ser aplicado para clusters monometálicos ou bimetálicos contendo os átomos de Ag e Cu.

**Figura 5.** Possíveis mecanismos de adsorção que o oxigênio molecular pode adsorver em clusters de Au bimetálicos

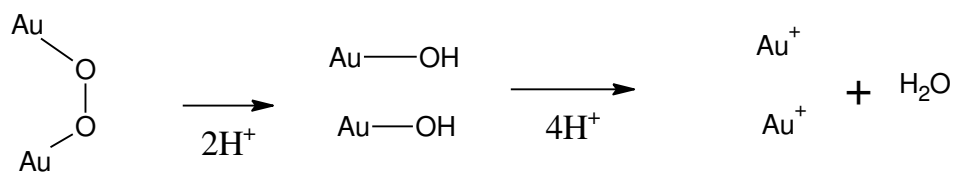
*Modelo Griffiths:*



*Modelo Pauling*



*Modelo de Ponte e dupla ponte*



**Fonte:** Adaptado de (KINOSHITA, 1992; SUEN et al., 2017)

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

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

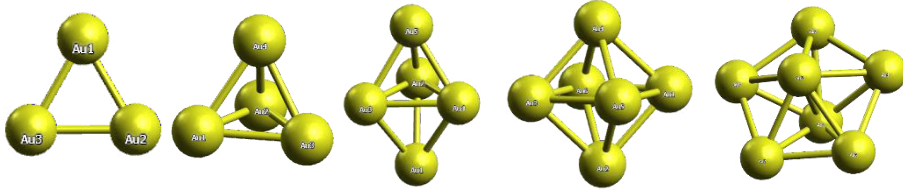
### **2.2 Objetivos Específicos**

- ✓ Determinar as estruturas dos clusters de Au puro, bem como estudar a sua energética e estabilidade destes clusters.
- ✓ Efetuar a interação dos clusters de Au puro com os átomos de Cu e Ag, usando o algoritmo genético (GA)
- ✓ Determinar a energética e estabilidades dos clusters bimetálicos de Au@Cu e Au@Ag
- ✓ Determinar as propriedades moleculares e eletrônicas dos clusters mais estáveis das ligas de Au – Cu, Au – Ag, e utilizando cálculos baseados em DFT, utilizando o pacote de programas siesta.
- ✓ Efetuar a adsorção de oxigênio nos clusters bimetálicos mais estáveis de Au-Ag e Au-Cu de maior estabilidade, usando os pacotes de programa Siesta 3.2 e Gaussian09.

### 3. DETALHES COMPUTACIONAIS

As estruturas dos clusters bimetálicos foram determinadas fixando estruturas de cluster Au monometálicos, (Figura 6) previamente calculados através do algoritmo genético (GA), e adicionando Ag entre 3 a 17 átomos, criando desta forma séries com composições fixas de Au e diferentes proporções de Ag na estrutura. Com os clusters bimetálicos de Au-Cu, fizemos de forma análoga, adicionando entre 3-25 átomos de Cu, criando também séries com proporções fixas de Au. A seguir detalharemos as técnicas computacionais utilizadas no estudo.

**Figura 6.** Estrutura dos clusters monometálicos de Au fixadas para a adição de Ag ou Cu



#### 3.1 Modelo do potencial

O potencial semi-empírico empregado neste estudo é o potencial Gupta, ao qual é um dos mais reportados na literatura para a descrição de interações interatômicas entre metais, proposto por Raju Gupta (CLERI; ROSATO, 1991; GUPTA, 1981) em 1981, surge como consequência da aproximação da ligação forte e é expresso pelas seguintes equações:

$$V_{cluster} = \sum_{i=1}^N (V_i^{banda} - V_i^{repulsão}) \text{ eq. (4)}$$

Em que o potencial de banda e o potencial de repulsão é definida pelas seguintes equações:

$$V_i^{banda} = - \sqrt{\sum_{j \neq i} \xi_{\alpha,\beta}^2 \exp \left[ -2q_{\alpha,\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_{\alpha,\beta}^0} - 1 \right) \right]} \text{ eq. (5)}$$

$$V_i^{repulsão} = \sum_{j \neq i} A_{\alpha,\beta} \exp \left[ -p_{\alpha,\beta} \left( \frac{r_{ij}}{r_{\alpha,\beta}^0} - 1 \right) \right] \text{ eq. (6)}$$

Em que a equação (1) descreve a forma geral do potencial, as equações (2) e (3) descrevem respectivamente o potencial de atração e o de repulsão. Os termos  $A_{ij}$ ,  $q_{ij}$ ,  $\xi_{ij}$ ,  $p_{ij}$ , são os

parâmetros do potencial, obtidos a partir da modulação dos dados experimentais da energia coesiva, parâmetros reticulares e constantes de independência elástica para a estrutura cristalina de referência a 0 K (CLERI; ROSATO, 1991). Cleri e Rosato (CLERI; ROSATO, 1991) determinaram os parâmetros de Gupta para um conjunto de metais. Os parâmetros do potencial para os sistemas em estudo, estão presentes na tabela 1, abaixo.

**Tabela 1.** Parâmetros empíricos do potencial Gupta das interações Au-Au, Au-Ag e Au-Cu usadas no estudo.

Parâmetro	Interações					
	<i>Au-Au</i> (em <i>Au-Ag</i> )	<i>Ag-Au</i>	<i>Ag-Ag</i>	<i>Au-Au</i> (em <i>Au-Cu</i> )	<i>Au-Cu</i>	<i>Cu-Cu</i>
<b>A (eV)</b>	0,2096	0,1488	0,1031	0,2061	0,15369	0,0855
<b>P</b>	10,139	10,494	10,850	10,229	11,050	10,960
<b>Q</b>	4,033	3,6077	3,1800	3,0475	3,0475	2,2780
<b><math>r_0/\text{Å}</math></b>	2,885	2,8885	2,8921	2,884	2,5556	2,5560
<b><math>\xi/(\text{eV})</math></b>	1,8153	1,4874	1,1895	1,7900	1,5605	1,2240

Fonte:(BARRON et al., 2013; CLERI; ROSATO, 1991; PAZ-BORBÓN et al., 2008)

### 3.2 Algoritmo Genético

Algoritmos evolucionários são métodos baseados nos processos e mecanismos da evolução biológica, proposta por Charles Darwin (JANGA REDDY; NAGESH KUMAR, 2012). Desenvolvidos nos anos 1970 por John Holland que desenvolveu apenas uma forma básica do algoritmo genético, porém há várias versões modificadas deste algoritmo de acordo com a finalidade pretendida. Estes algoritmos têm sido bem-sucedidos em problemas de otimização em campos como química, engenharia e modelagem molecular, por se adequarem á modulação de problemas reais. Os principais paradigmas da natureza inspiraram o desenvolvimento de vários classes de algoritmos evolucionários, sendo os principais o algoritmo genético (GA), A programação genética (GP), programação evolucionária (EP), estratégia evolucionária (EE) e evolução diferencial (DE) (JANGA REDDY; NAGESH KUMAR, 2012; PAZ BORBÓN, 2011).

Em particular, os problemas de natureza química são frequentemente modulados utilizando algoritmos evolucionários do tipo genético (GA). Algoritmos evolucionários do tipo genético (GA) são baseados na genética da população e evolução do nível da população, bem como a compreensão da estrutura e mecanismos da genética mendeliana.



Algoritmos genéticos (GA) funcionam em quatro etapas (JANGA REDDY; NAGESH KUMAR, 2012):

1. Inicialização da população usando uma geração randômica;
2. Avaliação da capacidade de cada indivíduo da população;
3. Repetir as etapas anteriores até que umas das condições seja satisfeita:
  - a) Selecionar os melhores indivíduos de cada população para a reprodução.
  - b) Realizar operações genéticas, crossover e mutação para gerar novos indivíduos.
  - c) Avaliar os melhores indivíduos de novos membros.
  - d) Realocar o último indivíduo melhor com novos indivíduos.
4. Reportar a melhor solução, isto é, o indivíduo mais adaptado.

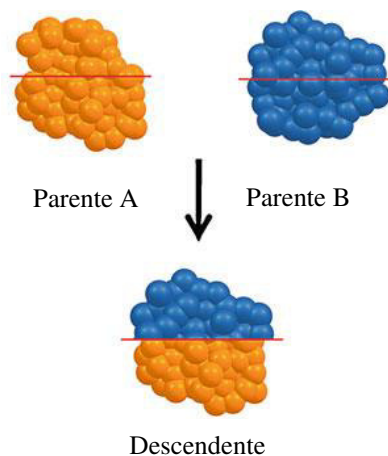
Neste trabalho, as estruturas dos clusters de Au-Ag e Au-Cu foram otimizadas através do algoritmo genético proposto por Marques e Pereira (MARQUES; PEREIRA, 2010; PEREIRA; MARQUES, 2009) utilizado anteriormente para o cálculo de clusters bimetálicos de Zn-Cd (ZANVETTOR; MARQUES, 2014) e de gases nobres (MARQUES; PEREIRA, 2013). O algoritmo desenvolvido realiza as otimizações das soluções iniciais em dois níveis: primeiro procura por estruturas tridimensionais (3D) candidatos ao mínimo putativo global e ao mesmo tempo envolve a composição do agregado, favorecendo desta forma, composições específicas. Em problemas que envolvem uma composição fixa o operador responsável por esse tipo de otimização não é envolvido (PEREIRA; MARQUES, 2009).

O GA utilizado para a determinação das estruturas foi modificado, de modo que permitisse o cálculo de clusters heterogêneos. 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 (MARQUES; PEREIRA, 2010; PEREIRA; MARQUES, 2009; ZANVETTOR; MARQUES, 2014). Em linhas gerais podemos afirmar que o GA utilizado determina as estruturas de menor energia potencial através dos seguintes passos (MARQUES; PEREIRA, 2010, 2015):

1. A população inicial é gerada através de 100 indivíduos, isto é, estruturas de clusters que são possíveis soluções para o problema. Cada indivíduo consiste de  $N$  átomos tal que  $N=N_A+N_B$  em que  $N_A$  é o número de átomos do tipo A e  $N_B$  número de átomos do tipo B, ao qual as posições das partículas são determinadas de forma randômica, considerando a posição do átomo do tipo A que é fixa, podendo admitir poucas variações;

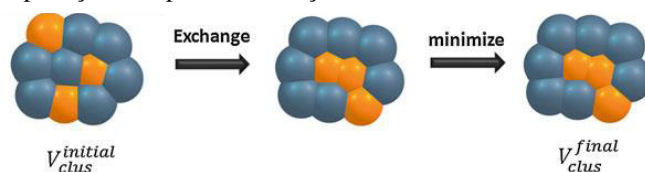
2. Cada indivíduo da população inicial é então minimizado através do algoritmo L-BFGS. O *fitness* de cada resultado é determinado através de um potencial apropriado para o sistema;
3. No modo de estado estacionário, somente um ou dois novos indivíduos são gerados em cada interação. Os descendentes gerados competem pela sobrevivência com as soluções existentes. Os descendentes são gerados através das seguintes sequências de etapas: (i) Torneio de seleção, no qual grupos de 5 clusters são formados com a saída de 2 parentes. (ii) Operador Crossover e operador mutação são aplicados ao cluster. O operador crossover realiza a troca de material genético entre os parentes, para que seja gerado um cluster com menor energia potencial, conforme esquematizado na Figura 7. Já o operador Mutação realiza alguma alteração na estrutura filha resultante da aplicação do operador crossover (PAZ BORBÓN, 2011). Há variações do operador Mutação, conforme o algoritmo genético utilizado, no GA em questão, utilizamos a mutação realiza a troca de átomos de tipo A para o tipo B sendo muito utilizado em clusters bimetálicos (PAZ BORBÓN, 2011), a Figura 8 mostra de forma esquemática como o operador mutação é aplicado nos clusters estudados;

**Figura 7.** Operador crossover aplicado aos clusters bimetálicos estudados



**Fonte:** Adaptado de (PAZ BORBÓN, 2011)

**Figura 8.** Aplicação do operador mutação GA utilizado aos clusters bimetálicos



**Fonte:** (PAZ BORBÓN, 2011)

(iv) um operador de pós otimização é aplicado em cada descendente. Essa pós-otimização é probabilística, o que implica que átomos que mais contribuem para a energia potencial tem mais chance de serem escolhidos.

4. O item 3 é repetido e em cada iteração a função que descreve o potencial foi avaliada  $1 \cdot 10^8$  vezes, com um número de iteração igual a 30 e um critério de convergência de  $1 \cdot 10^{-5}$  eV, entre cada estrutura correspondente ao mínimo putativo global (GM).

### 3.3 Teoria do funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT) consiste de uma alternativa às metodologias computacionais baseados nas equações de Hartree – Fock – Roothaan. O DFT se baseia que a energia eletrônica pode ser completamente determinada pela densidade eletrônica, o que significa que existe uma exata correspondência entre a energia e a densidade eletrônica do sistema, o que foi provado por Hohenberg e Kohn em 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964).

Em linhas gerais, independentemente do método do funcional da densidade utilizado para o cálculo, dois postulados gerais governam esta metodologia de cálculo:

1. A função de onda do estado fundamental e daí todas as propriedades deste estado são funcionais da densidade eletrônica,  $\rho(\mathbf{r})$ .
2. A energia do estado fundamental de um sistema multieletrônico sob um dado potencial externo  $v(\mathbf{r})$ , pode ser escrita como:

$$E_v[\rho(\mathbf{r})] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\rho] \text{ eq. (7)}$$

onde F é denominado de funcional universal de  $\rho$ , que independe do potencial externo  $v(\mathbf{r})$ . Substituindo – se a função densidade exata deste estado por uma outra função aproximada,  $\tilde{\rho}$ ,  $E_v$  aumenta, assim (CUSTODIO; MORGON, 1995):

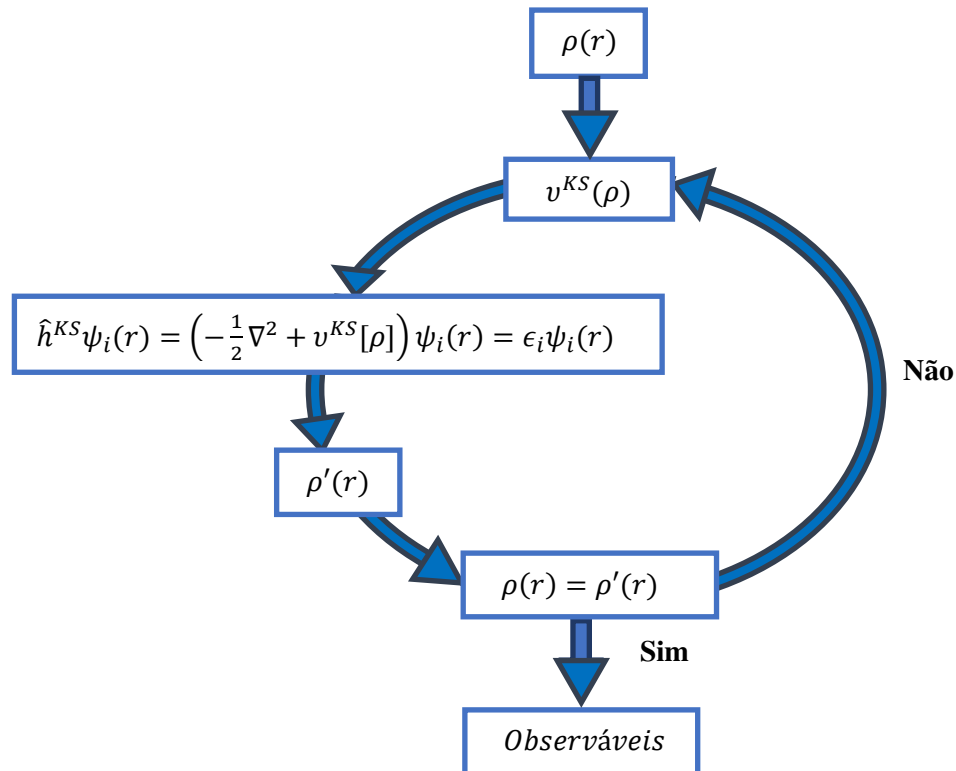
$$\tilde{E} = \tilde{E}[\rho] = \int v(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + F[\tilde{\rho}] \geq E_0 = E[\rho] \text{ eq. (8)}$$

Deste modo de acordo com as equações (6) e (7), nosso problema se resume em determinar a função de densidade eletrônica  $\rho$ , apropriada para cada sistema. Entretanto, a

descrição analítica para este sistema não é exata e o que se faz é determinar por meio de um processo de autoconsistência, qual a melhor função  $\rho$ , que minimiza a energia do sistema, de modo a gerar os valores observáveis (CUSTODIO; MORGON, 1995).

O processo iterativo começa com uma aproximação para a densidade  $\rho(r)$ , em seguida obtêm-se  $v^{KS}(r)$  e encontra-se uma nova densidade  $\rho'(r)$  aplicando a equação de Schrödinger, até que  $\rho(r) = \rho'(r)$  para uma dada tolerância previamente estabelecida, sendo necessário fazer uma escolha *a priori* do funcional de troca-correlação,  $E_{xc}[\rho]$ . O esquema, para o processo de cálculo autoconsistente, pode ser observado na Figura 10.

**Figura 9.** Esquema representativo do ciclo de autoconsistência. Neste ciclo  $v^{KS}(\rho)$  representa o potencial efetivo de Kohn – Sham.



Fonte:(SOUSA, 2013)

Um detalhe computacional importante a cerca da técnica, resume – se na determinação da energia do funcional  $\rho$ ,  $E[\rho]$ , ao qual, de modo simplificado, podemos defini-lo da seguinte forma (CUSTODIO; MORGON, 1995):

$$E[\rho] = E_{cinética} + V_{ec} + V_{ee} + E_{XC}[\rho] \text{ eq. (9)}$$

Os primeiros três termos correspondem respectivamente à energia cinética, energia potencial de atração elétron – núcleo e energia de repulsão elétron – elétron. O último termo,  $E_{XC}[\rho]$  corresponde à energia associada ao funcional de troca e correlação.

O funcional de troca e correlação,  $E_{XC}[\rho]$  pode ser separado em energia de troca e energia de correlação, o que torna a equação (6), apresente a seguinte forma:

$$E[\rho] = E_{cinética} + V_{ec} + V_{ee} + E_x[\rho] + E_c[\rho] \text{ eq. (10)}$$

Em que  $E_x[\rho]$ , corresponde ao funcional de troca e  $E_c[\rho]$  ao funcional de correlação, ao qual dependerá da forma do funcional. Diversos métodos foram propostos para a determinação do funcional de correlação, vista que a energia do funcional de troca é facilmente obtida através de integração numérica conforme a tabela 2 (CUSTODIO; MORGON, 1995; DUARTE; ROCHA, 2007).

**Tabela 2.** Algumas metodologias computacionais para a determinação do termo de troca e correlação

Metodologia	Expressão para a troca e correlação
Modelo de Thomas-Fermi (TF).	$E_{el}^{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int [\rho(r)]^{5/3} dr$ $+ \sum_A \rho(r)v(r)dr$ $+ \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{ r_2 - r_1 } dr_1 dr_2$
Modelo de Thomas-Fermi-Dirac (MTFD).	$V_{ee}[\rho] = U_{Coulomb}[\rho] + E_X^{DIRAC}[\rho]$ <p>Onde <math>E_X^{DIRAC}[\rho]</math> é definido, pela equação</p> $E_X^{DIRAC}[\rho] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho(r)]^{4/3} dr$
$X_\alpha$	$V_{X_\alpha} = \frac{3}{2} \alpha \left(\frac{3}{\pi}\right) \rho(r)^{1/3}, \text{ com } \alpha \text{ variando entre } 2/3 \text{ e } 1$ $E_{X_\alpha} = \frac{3}{4} \alpha \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int [\rho(r)]^{4/3} dr$

**Tabela 3 (cont.).** Algumas metodologias computacionais para a determinação do termo de troca e correlação

$$E_{X\alpha\beta} = E_{X\alpha}^{DIRAC} - B \int \left[ \frac{[\nabla\rho^\alpha(r)]^2}{\rho^\alpha(r)^{\frac{4}{3}}} + \frac{[\nabla\rho^\beta(r)]^2}{\rho^\beta(r)^{\frac{4}{3}}} \right] dr$$

Fonte: (CUSTODIO; MORGON, 1995)

Atualmente, três aproximações permitem calcular com boa precisão os termos de troca e correlação, que são as aproximações LSDA (*local spin density approximation*), LDA (*local density approximation*), e a GGA (*generalization gradiente approximation*).

### 3.3.1 A aproximação da densidade de spin local (LSDA)

A aproximação da densidade de spin local (LSDA) é baseada na introdução da correlação eletrônica no modelo de gás uniforme de elétrons, sendo, portanto, uma representação simplificada do potencial de troca e correlação com caráter local (CUSTODIO; MORGON, 1995; DUARTE; ROCHA, 2007; KOHN; L. J. SHAM, 1965). A aproximação LDA é válida para sistemas onde a densidade de cargas varia lentamente, conforme a região da molécula se comporta como um gás homogêneo de elétrons. A energia de troca-correlação é obtida, portanto, através da integração do espaço sobre toda a molécula, e considerando a polarização a expressão do termo de troca pode ser definido através da equação 11:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho)dr \text{ eq. (11)}$$

Onde  $\varepsilon_{xc}$  é a energia de troca-correlação por partícula do gás de elétrons com densidade  $\rho$  com o potencial LDA.

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \text{ eq. (12)}$$

Considerando que o termo  $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ , pode ser separado em funcional de troca e de correlação, conforme equação (7) e que de acordo com o método de Hartree-Fock-Slater, o termo de troca é denominado de funcional de troca de Dirac (CUSTODIO; MORGON, 1995) dado de acordo com a equação que descreve o potencial  $V_{X\alpha}$  e o termo de correlação é igual a 0, temos a seguinte expressão para o caso de spin polarizado:

$$\varepsilon_X[\rho^\alpha, \rho^\beta] = 2^{\frac{1}{3}} C_X \int \left[ (\rho^\alpha)^{\frac{4}{3}} + (\rho^\beta)^{\frac{4}{3}} \right] dr \text{ eq. (13)}$$

Onde  $C_X = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \text{ eq. (13. a)}$

No caso de spin não polarizado em que  $\alpha = \beta$ , temos a chamada aproximação LDA (Aproximação da densidade local). O método LDA sofre sérios problemas, quando aplicado à sistemas reais de interesse, que se desviam do comportamento de gás uniforme de elétrons, superestimando a energia de correlação em 100% (CUSTODIO; MORGON, 1995; DUARTE; ROCHA, 2007). Este desvio é o motivo pelo qual não é uma metodologia muito utilizada atualmente, embora alguns funcionais criados por meio desta aproximação, como o CA (CEPERLEY; ALDER, 1980), o VWN (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980) e o PW (PERDEW; WANG, 1992), ao qual procuraram corrigir as deficiências apresentadas pela metodologia LDA, utilizando a polarização de spin, portanto, a LSDA. Os erros oriundos em relação à superestimação da energia de correlação só foram corrigidos através das aproximações LSDA e a GGA, que apesar de não resolver o problema da energia de correlação pela introdução do gradiente no respectivo termo, reduz os erros associados ao cálculo da energia de correlação, à medida que se tornou base de diversos funcionais descritos e amplamente utilizados na literatura, como o PBE (XU; GODDARD, 2004).

A aproximação LSDA, no entanto obteve grande êxito na literatura, ao prever a geometria de complexos de metais de transição e sistemas no estado sólido. Este sucesso obtido através dos primeiros funcionais DFT, como o CA (CEPERLEY; ALDER, 1980), o VWN (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980) e o PW (PERDEW; WANG, 1992), tornaram a DFT uma metodologia amplamente utilizada no cálculo de estrutura eletrônica de sólidos e moléculas.

### 3.3.2 A Aproximação do gradiente generalizado (GGA)

Um dos meios de corrigir a energia de correlação é a correção pela metodologia da aproximação do gradiente generalizado (GGA). Segundo esta metodologia, a energia do funcional de correlação é descrita pela introdução do gradiente do funcional de troca. A

correção mais baixa do gradiente de funcional de troca, o denominado gradiente de primeira ordem é do tipo

$$\beta \frac{(\nabla\rho)^2}{\rho^{\frac{4}{3}}} \text{ eq. (14)}$$

Essa aproximação entretanto conhecida como aproximação da expansão do gradiente (GEA, do inglês, *Gradient expansion approximation*), não forneceu uma maior precisão em cálculos de sistemas reais. Um dos principais motivos foi a não obediência às condições de contorno impostas pelos funcionais exatos.

Esforços para a geração de novos funcionais foram realizados, indo além da correção pelo gradiente de primeira ordem (eq. 14) e corrigindo o comportamento assintótico para grandes distâncias. As correções ao modelo inicialmente proposto resultaram que na determinação do gradiente de densidade reduzido ( $s$ ) definido, pela equação (15):

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{(2k_F\rho)} \text{ eq. (15)}$$

Em que  $k_F$  é definido pela equação (16) a seguir:

$$k_F = (3\pi\rho)^{\frac{1}{3}} \text{ eq. (16)}$$

O parâmetro  $s$  indica a não-homogeneidade local da densidade e o termo para o funcional de troca do tipo GGA pode ser definido através da seguinte expressão:

$$E_x^{GGA} = \int d^3r(\rho)\epsilon_x^{uni}(\rho)F_x(s) \text{ eq. (17)}$$

Onde  $r(\rho)$  é a densidade total;  $\epsilon_x^{uni} = -\frac{3k_F}{4\pi}$  é a densidade de troca da energia de Slater na aproximação do gás de elétron uniforme e  $F_x(s)$  é o fator de aprimoramento do GGA no qual depende da dimensão do gradiente de densidade  $s$ , no qual é definido por (XU; GODDARD, 2004), conforme a equação (15). Para funcionais em que  $F_x(s) = 1$ , a expressão possui a mesma forma da aproximação LDA.



A determinação de funcionais do tipo GGA é uma área muito ativa, apesar de diversos funcionais já serem propostos. Entre os funcionais propostos mais populares destaca-se o PBE (*Perdew-Burke-Erzenhof*), muito utilizado em cálculo de estrutura eletrônica sólidos e o funcional B3LYP proposto por Becke, Lee, Yang e Par (1994), amplamente utilizado em cálculos de complexos de metais de transição e estruturas orgânicas de baixa complexidade.

### 3.3.3 O funcional PBE (*Perdew-Burke-Erzenhof*)

Um dos funcionais mais empregados em cálculos de DFT, principalmente em modelagem de sólidos é o PBE (*Perdew-Burke-Erzenhof*) com o GGA (Aproximação do Gradiente Generalizado). A metodologia GGA usa o funcional de troca incluindo o gradiente de primeira ordem, corrigindo, portanto, o potencial LDA (PERDEW; BURKE; WANG, 1996; XU; GODDARD, 2004).

Em funcionais baseados na GGA, temos as seguintes expressões para os funcionais de troca,  $E_x^{GGA}$ :

$$E_x^{GGA} = \int d^3r(\rho)\epsilon_x^{uni}(\rho)F_x(s) \text{ eq. (18)}$$

Portanto o termo para o funcional de correlação, e definido através da expressão:

$$E_c^{GGA} = \int d^3r\rho(r)\epsilon_c^{unif}(\rho)F_c(r_s, \zeta, t) \text{ eq. (19)}$$

Onde definimos

$$F_c(r_s, \zeta, t) \equiv 1 + \frac{H(r_s, \xi, t)}{\epsilon_c^{unif}(r_s, \zeta)} \text{ eq. (20)}$$

O funcional PBE consiste de um dos funcionais mais utilizados para a modelagem de sólidos como se constitui de um funcional do tipo GGA, o funcional de troca e correlação é determinado conforme nas equações (17), (18), (19) e (20), Modificando apenas a expressão para o fator de troca que assume a forma da equação (21):

$$F_X^{PBE}(s) = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \frac{\mu}{\kappa}s^2} \quad eq. (21)$$

Onde  $\kappa = 0,804$ , que corresponde ao valor máximo permitido pela ligação local de Lieb-Oxford no  $E_{xc}$  e  $\mu = 0,21951$  é o conjunto de resposta linear do gás uniforme de elétrons tal que coeficiente gradiente efetivo para que o coeficiente de troca cancele a correlação (PERDEW; BURKE; WANG, 1996; XU; GODDARD, 2004). Dessa forma podemos representar a energia do funcional PBE conforme as equações abaixo:

$$E_c^{PBE} = \int d^3r n \{ \epsilon_c(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, t) \} \quad eq. (22)$$

Onde definimos:

$$r_s = \left( \frac{3}{4} \pi n \right)^{1/3} \quad eq. (22.a)$$

$$t = \frac{|\nabla n|}{2k_s \phi n} \quad eq. (23)$$

$$\phi = \frac{1}{2} \left[ (1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3} \right] \quad eq. (24)$$

$$k_s = \left( \frac{4k_F}{\pi} \right)^{1/2} \quad eq. (25)$$

$$H^{PBE} = \gamma \phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\} \quad eq. (26)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} \left[ \exp \left\{ -\frac{\epsilon_c^{unif}}{\gamma \phi^3} \right\} - 1 \right]^{-1} \quad eq. (27)$$

Nas equações (26) e (27)  $\gamma = 0,031091$  e  $\beta = 0,066725$ .

### 3.4 Análise Energética e ordenamento químico

Os clusters mais estáveis de cada série foram refinados através de cálculos via DFT (Teoria do Funcional da Densidade) através do pacote de programas SIESTA 3.2 (SOLER et al., 2002) em que foi utilizado o funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzenhof) – GGA (Aproximação do Gradiente Generalizado) (DENG et al., 2011; HONG et al., 2012; JU; YANG, 2012; SUMALI; PRIYANKA; DHARAMVIR, 2013), e as funções de base DZP (CANAL NETO; JORGE, 2013; SUMALI; PRIYANKA; DHARAMVIR, 2013), para os átomos de Au, Cu e Ag. Pseudopotenciais com correções relativísticas foram também utilizados para os átomos de Au, Cu e Ag. A seleção das estruturas GA mais estáveis para refinamento via cálculo DFT foi realizado utilizando a segunda diferença de energia ( $\Delta_2 E$ ). A segunda diferença de energia expressa a estabilidade relativa de composições particulares, quando comparadas às composições vizinhas, em que os máximos representam composições relativamente estáveis em relação aos seus vizinhos, esta é expressa pela seguinte equação:

$$\Delta_2 E = E(N + 1) + E(N - 1) - 2 \cdot E(N) \text{ eq. 28}$$

Em que  $E(N+1)$ ,  $E(N-1)$ ,  $E(N)$ , são, respectivamente, as energias potenciais dos clusters superiores, energias potenciais dos clusters inferiores e energia do cluster. A estabilidade dos clusters bimetálicos em relação aos seus correspondentes puros foi também estudada através da energia de excesso ( $\Delta$ ), cujos valores negativos representam composições estáveis, relativo às composições puras, sendo expresso pela seguinte equação:

$$\Delta = \frac{E(A_m B_n) - mE_b(A_m) - nE_b(B_n)}{N^{\frac{2}{3}}} \text{ eq. 29}$$

Em que  $E(A_m B_n)$  é a energia potencial do cluster  $A_m B_n$ ,  $E_b(A_m)$  e  $E_b(B_n)$  as energias coesivas ou de ligação dos correspondentes puros; m e n a quantidade de átomos dos metais presentes no cluster.

As segregações dos clusters bimetálicos de Au-Ag e Au-Cu foram determinadas de forma quantitativa através do parâmetro de ordenamento químico ( $\sigma$ ), proposto por Bórbón (PAZ BORBÓN, 2011), onde M são os átomos de Ag no cluster bimetálico de Au-Ag e Cu no cluster de Au-Cu, e  $N(\text{Au-Au})$ ,  $N(\text{Au-M})$  corresponde às quantidade de ligação

homonucleares (Au-Au e M-M) e heteronucleares (Au-M), sendo definido pela seguinte equação:

$$\sigma = \frac{N(\text{Au} - \text{Au}) - N(\text{Au} - \text{M}) + N(\text{M} - \text{M})}{N(\text{Au} - \text{Au}) + N(\text{Au} - \text{M}) + N(\text{M} - \text{M})} \text{ eq. 30}$$

Esse parâmetro verifica a ausência ou a presença de segregação nas estruturas estudadas considerando as faixas: se  $\sigma < 0$  tem se coexistência entre formação de fases e misturas, neste caso padrão subcluster segregado se  $0 > \sigma > 0,05$  ocorrerá mistura e se  $\sigma > 0,05$  a estrutura segrega. A energia de ligação por átomo para cada clusters foi determinada de forma a complementar os aspectos relacionados à segregação das estruturas bimetálicas de Au-Ag e Au-Cu.

Duas modalidades de análise de cargas foram efetuadas para as estruturas mais estáveis. Uma análise primária via população de Mulliken (MULLIKEN, 1955, 1962a, 1962b, 1970), ao qual serão correlacionadas com a densidade projetada de estados (PDOS) e a análise de cargas via NBO (Natural Bonding Orbital) (FOSTER; WEINHOLD, 1980; REED; CURTISS; WEINHOLD, 1988), realizada pelo programa Gaussian09 (M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL et al., 2009) para maiores detalhes a cerca das ligações Au-Ag e Au-Cu nos clusters bimetálicos.

O caráter metálicos de cada cluster fora analisado através de três indicadores, o Gap de Kubo ( $\Delta$ ) (JOHNSTON, 1998), a afinidade eletrônica vertical (AEV) e o potencial de ionização vertical (IPV), dado através das equações a seguir:

$$\Delta \approx \frac{E_F}{N} \text{ eq. 31}$$

Em que  $E_F$  é o nível de Fermi e N o total de átomos do cluster bimetálico.

$$AEV = E[A_m B_n]^{-1} - E[A_m B_n] \text{ eq. 32}$$

$$IPV = E[A_m B_n]^{+1} - E[A_m B_n] \text{ eq. 33}$$

Onde  $E[A_m B_n]$ ,  $E[A_m B_n]^{-1}$ ,  $E[A_m B_n]^{+1}$ , correspondem às energias potenciais total dos clusters neutros, positivos e negativos, respectivamente.

### 3.5 Análise da reatividade dos clusters e Adsorção de oxigênio molecular

A discussão da reatividade dos clusters bimetálicos será dada através das funções de Fukui (FUKUI, 1982; MÉNDEZ; GAZQUEZ, 1994) para os ataques eletrofílicos ( $f_k^-$ ) e nucleofílicos ( $f_k^+$ ), ao qual são definidos respectivamente por

$$f_k^+ = q_k^{N_0+1} - q_k^{N_0} \text{ eq. 34}$$

$$f_k^- = q_k^{N_0} - q_k^{N_0-1} \text{ eq. 35}$$

Em que  $q_k^{N_0+1}$ ,  $q_k^{N_0}$  e  $q_k^{N_0-1}$  são as populações atômicas eletrônicas das estruturas carregadas positivamente, neutra e carregada negativamente, dos clusters respectivamente. Determinou-se a preferência de ataques eletrofílicos à nucleofílicos, calculando as eletrofilicidade e nucleofilicidade relativa, dada por:

$$NR = \frac{s_k^+}{s_k^-} \text{ eq. 36}$$

$$ER = \frac{s_k^-}{s_k^+} \text{ eq. 37}$$

Em que  $s_k^+$  e  $s_k^-$ , são correspondem à maciez eletrofílicas e nucleofílicas de cada átomo no cluster.

Após o estudo dos sítios eletrofílicos e nucleofílicos de cada cluster, o oxigênio foi adsorvido nas regiões de ataque eletrofílico dos clusters bimetálicos, segundo os modelos de adsorção descritos na seção 1. A energia de adsorção do oxigênio nos clusters bimetálicos, fora determinada utilizando a equação (38), a seguir:

$$E_{Ads} = E(A_m B_n O_2) - [E(A_m B_n) + E(O_2)] \text{ eq. 38}$$

Onde  $E(A_m B_n O_2)$  e  $E(O_2)$  correspondem às energias potenciais totais dos adutos e do oxigênio respectivamente.

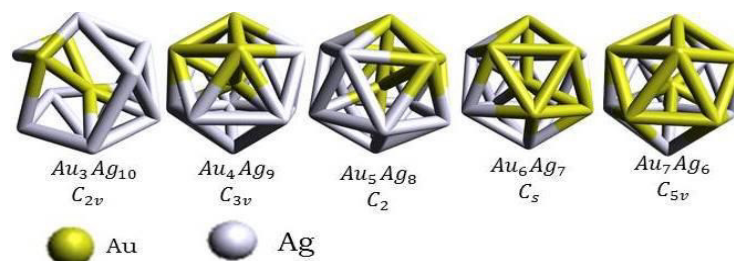
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Clusters Bimetálicos de Au-Ag

#### 4.1.1 Estruturas Au-Ag GA

A análise das estruturas Au-Ag obtidas via algoritmo genético revelou que as estruturas mais estáveis (Figura 11), em relação aos sucessores dentro de uma série, foram as estruturas bimetalicas com 13 átomos em todas as séries estudadas, conforme mostra a segunda diferença de energia (Figura 12). Estes agregados apresentam a geometria icosaédrica regular no caso do  $Au_4Ag_9$ ,  $Au_5Ag_8$  e  $Au_6Ag_7$  ou irregular no caso dos agregados  $Au_3Ag_{10}$  e  $Au_7Ag_6$ . Nos demais clusters com tamanho superior à 13 adotam variações dessa geometria, como o icosaedro interpenetrado ou cuboctaedro, sendo essa geometria mais presentes em clusters com alto teor de Ag.

**Figura 10.** Estrutura dos clusters bimetalicos de Au-Ag mais estáveis de cada série estudada. Na primeira linha a composição de Au e Ag presente na liga e o grupo pontual ao qual pertencem

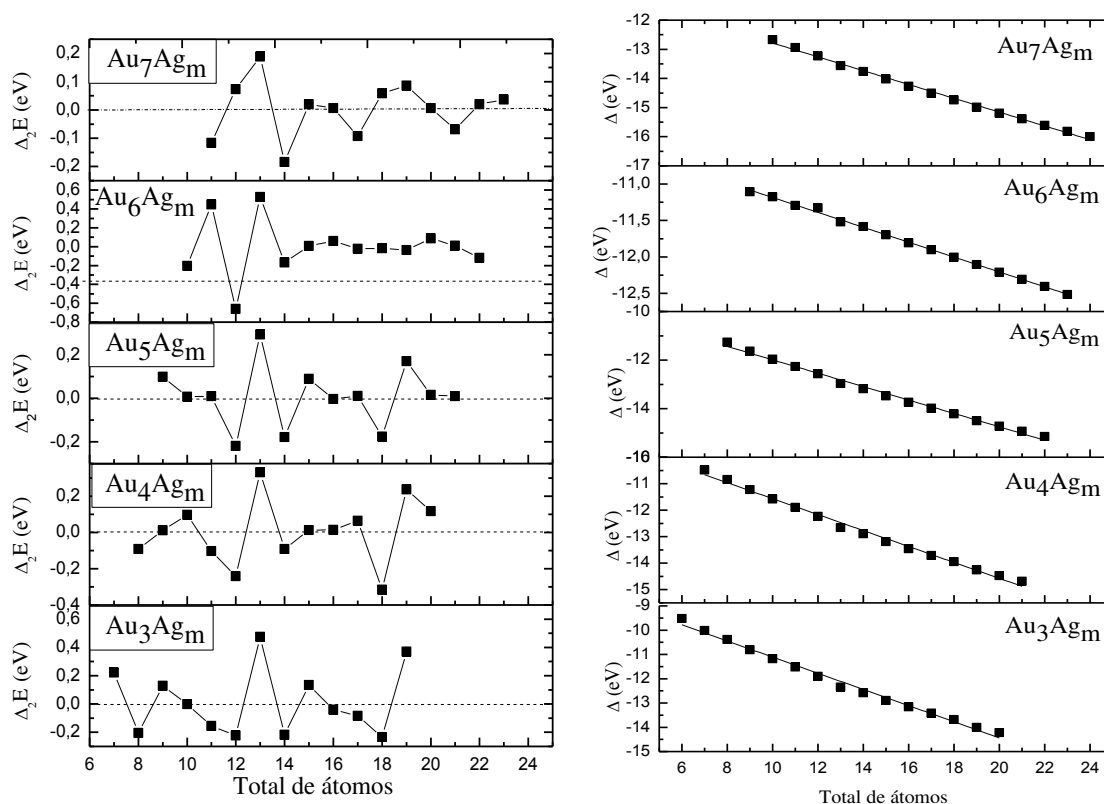


A estabilidade dos clusters de Au-Ag com 13 átomos icosaédrica frente aos demais ocorre pelo fato dessas estruturas possuírem menor fator de compressão (BARRON et al., 2013) e clusters maiores serem formados como fusão ou interpenetração de icosaedros com outras geometrias, ou mesmos outros icosaedros, conforme sugere Mingos (MINGOS, 2015) ao explicar a formação de clusters de Au puros com 19 e 24 átomos. Ao correlacionarmos a energia de excesso dos clusters bimetalicos de Au-Ag com o tamanho do cluster verificamos que esta diminui conforme a quantidade de prata no sistema aumenta.

O abaixamento da energia de excesso (Figura 3) mediante o acréscimo de Ag nos demonstra que a quantidade de Ag presente estabiliza o sistema, uma vez que nanoclusters de Ag são altamente estáveis (DESIREDDY et al., 2013). Uma inspeção rápida na energia de excesso também permite identificar os clusters de estabilidade particular, como os pontos

de mínimo e que os mágicos são estabilizados pelos seus sucessores e na série  $Au_6Ag_m$  o altamente instável  $Au_6Ag_6$  ao qual constitui como uma espécie de estrutura de transição entre  $Au_6Ag_5$  (estável) e  $Au_6Ag_7$  (composição mágica).

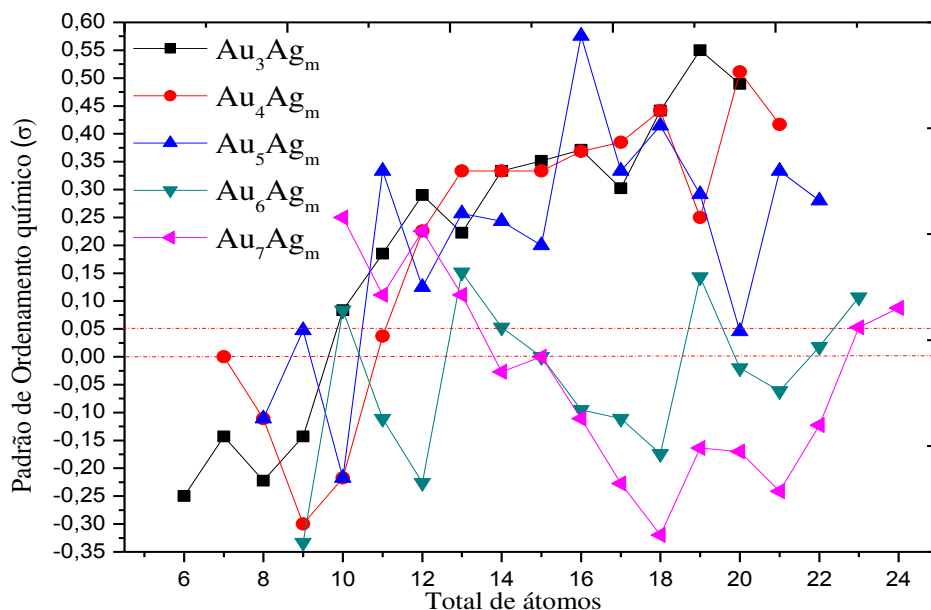
**Figura 11.** Segunda Diferença de energia ( $\Delta_2 E$ ) (esquerda) e Energia de Excesso ( $\Delta$ ) das séries dos clusters bimetalícos estudados de Au-Ag estudados. A esquerda, os picos correspondem à estruturas com estabilidade particular (números mágicos)



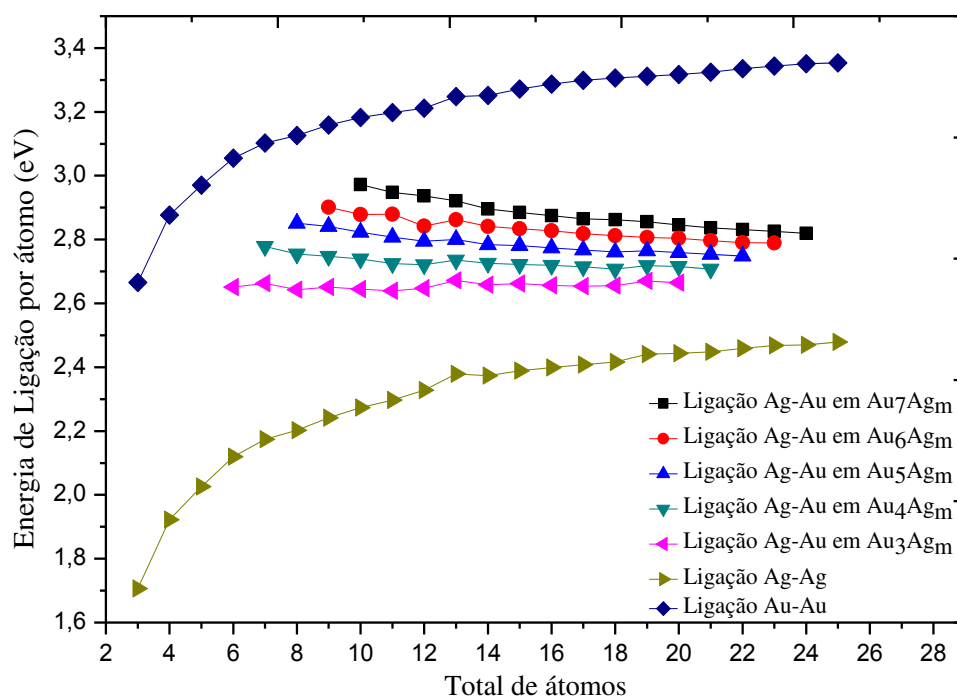
Os clusters bimetalícos de Au-Ag, em geral possuem a tendência a segregar-se segundo o padrão núcleo-camada, em que os átomos de Ag em geral ocupam a superfície do cluster (GOMES et al., 2014) e os átomos de Au mais internamente, sendo comum em estruturas com excesso de Ag, pois a Ag possui uma energia média de superfície maior que a do Au (CERBELAUD et al., 2011; GOMES et al., 2014) ou coexistem com formação de fases e misturas (PAZ-BORBÓN et al., 2008), conforme se verifica ao observar-se o padrão de ordenamento químico (Figura 4). A facilidade com que ligações Ag-Ag tendem a se formar perante as ligações de Au-Au e ainda se comparadas às ligações de Ag-Ag, também explicam os padrões de ordenamento químico encontrados, núcleo-camada, subcluster segregado e mistura. O padrão subcluster segregado é encontrado somente em estruturas cujo

número de átomos de Au é menor ou igual aos de Ag visto que nestes clusters, as ligações Au-Ag e Ag-Ag (Figura 5) competem entre si em termos de formação, formando uma interface Au-Ag, característica de compostos que apresentam tal padrão de segregação.

**Figura 12.** Padrão de ordenamento químico, ao qual expressa como os átomos de Ag e Au se dispõem na estrutura dos clusters correspondente à estrutura do mínimo de energia. A zona delimitada pela linha tracejada corresponde à zona em que o padrão predominante é o de misturas (ordenadas ou desordenadas)



**Figura 13.** Padrão de ordenamento químico, ao qual expressa como os átomos de Ag e Au se dispõem na estrutura dos clusters correspondente à estrutura do mínimo de energia.





Com o aumento da quantidade de prata nas estruturas, a energia de ligação conjugado e a de superfície, passa a ser mais claro, vista que em estruturas com quantidade de Ag menor ou igual à de Au, estes dois fatores passam a ser mais decisivos para a explicação do ordenamento químico nas estruturas bimetálicas estudadas, além disso, espécies com menor raio atômico também tendem a ir para o centro, como meio de redução de efeitos estéricos (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008; JOHNSTON, 2003). Este fator passa a ser irrelevante para maioria das estruturas, que apresentam segregação núcleo-camada, entretanto explica satisfatoriamente a estabilização de estruturas do tipo mistura e formação de camadas, em que alguns átomos de Ag se dirigem para o centro do cluster, de forma a evitar efeitos estéricos.

#### 4.1.2 *Análise das ligações dos clusters de Au-Ag e estabilidade dos clusters mais estáveis*

Na Tabela 2 a seguir, estão presentes o comprimento médio das ligações Au-Ag, Au-Au e Ag-Ag, nos clusters bimetálicos mais estáveis de cada série estudada, com seus respectivos desvios em relação ao comprimento de ligação experimental obtido através de estruturas análogas de clusters bimetálicos de Au-Ag, cujo os comprimentos de ligações obtidos através de análise de EXASF foram respectivamente Au-Au: 2,85 Å, Au-Ag: 2,86 Å e Ag-Ag: 2,83 Å (IIZUKA et al., 2014; WANG et al., 2013)

**Tabela 4.** Comprimento de ligação médio das estruturas mais estáveis determinadas pelo GA utilizado, em que d (Au-Au), d (Au-Ag) e d (Ag-Ag) representam respectivamente, o comprimento das ligações Au-Au, Au-Ag e Ag-Ag e seus respectivos desvios em relação à dados experimentais

Cluster	Parâmetros de Ligação					
	d (Au-Au)		d (Au-Ag)		d (Ag-Ag)	
	Calculado	Desvio (%)	Calculado	Desvio (%)	Calculado	Desvio (%)
<b>Au<sub>3</sub>Ag<sub>10</sub></b>	2,639	-8,07	2,741	-4,15	2,856	-1,19
<b>Au<sub>4</sub>Ag<sub>9</sub></b>	2,591	-9,73	2,754	-3,71	2,872	-0,63
<b>Au<sub>5</sub>Ag<sub>8</sub></b>	2,634	-8,24	2,775	-2,98	2,889	-0,03
<b>Au<sub>6</sub>Ag<sub>7</sub></b>	2,723	-5,13	2,751	-3,81	2,910	0,70
<b>Au<sub>7</sub>Ag<sub>6</sub></b>	2,749	-4,21	2,738	-4,25	2,934	1,52

Fonte: baseado em (IIZUKA et al., 2014; WANG et al., 2013)

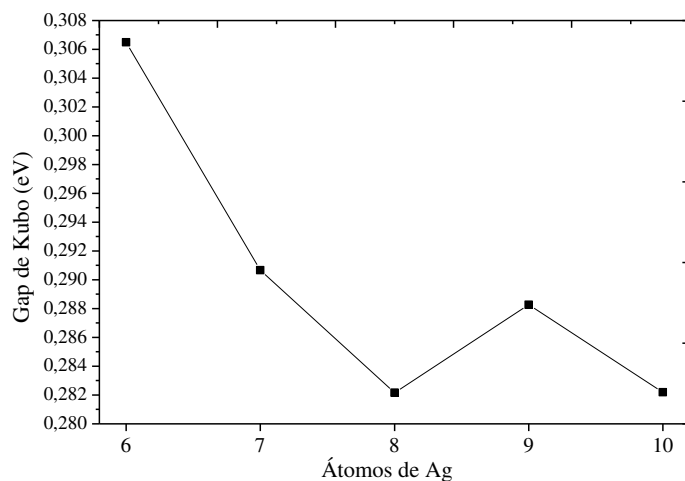
**Tabela 5.** Comprimento das ligações Au-Au, Au-Ag e Ag-Ag das estruturas mais estáveis em nível DFT, com o funcional PBE e função de base DZP, cujos parâmetros idem à tabela 2

Cluster	Parâmetros de Ligação					
	d(Au-Au)		d (Au-Ag)		d (Ag-Ag)	
	Calculado	Desvio (%)	Calculado	Desvio (%)	Calculado	Desvio (%)
<b>Au<sub>3</sub>Ag<sub>10</sub></b>	2,991	4,95	2,894	1,20	2,919	3,15
<b>Au<sub>4</sub>Ag<sub>9</sub></b>	-	-	2,846	-0,49	2,990	5,65
<b>Au<sub>5</sub>Ag<sub>8</sub></b>	2,817	-1,15	2,839	-0,75	2,861	1,11
<b>Au<sub>6</sub>Ag<sub>7</sub></b>	2,857	0,23	2,866	0,20	2,989	5,62
<b>Au<sub>7</sub>Ag<sub>6</sub></b>	3,017	5,86	2,847	-0,47	3,083	8,95

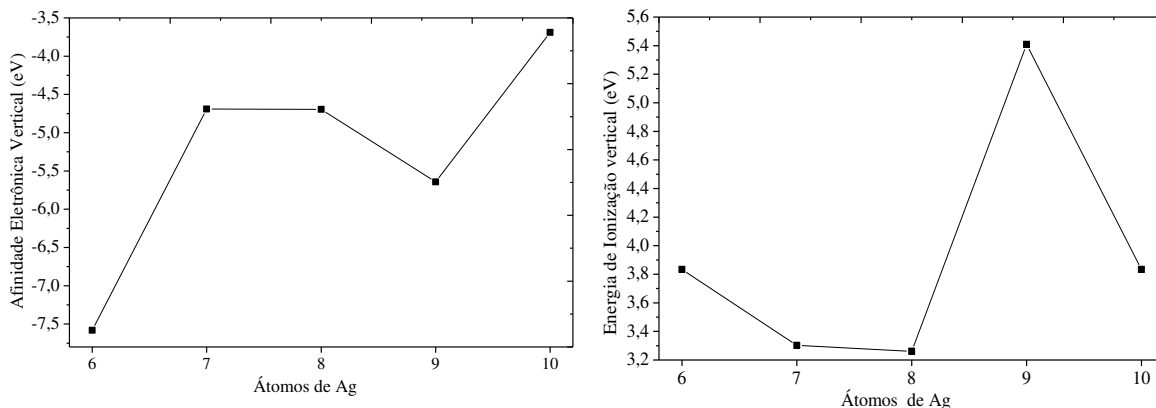
Com a análise da Tabela 2 podemos verificar ainda que a metodologia em que foi utilizado o potencial Gupta com o algoritmo genético, aproximou – se com precisão dos valores experimental típico para as ligações, sendo esta precisão refletida nos baixos valores de desvio relativo em relação aos comprimentos experimentais, descrevendo de forma precisa, o comprimento das ligações Ag-Ag. Ao analisarmos a Tabela 3 em que constam os comprimentos de ligação Au-Au, Au-Ag e Ag-Ag estudados, verificamos um aumento no comprimento de ligação, resultando em quebras de ligações Au-Au em relação às estruturas GA e surgimento de ligações Au-Ag, com isso, entretanto os desvios na metodologia DFT empregada se comparada à GA, para as ligações heteronucleares são menores, se comparadas ao GA, o que implica que o GA descreve bem ligações homonucleares, enquanto que a metodologia DFT, descreveu com precisão as ligações heteronucleares Au-Ag, por incluir os efeitos relativísticos associados a essa ligação.

A análise do gap de Kubo (Figura 14) revelou que os clusters bimetálicos de Au-Ag em geral possuem baixos gap de Kubo, indicando que estes clusters em geral possuem um forte caráter metálico, cujo gap de diminui conforme o teor de Ag na liga aumenta, entretanto volta a aumentar a partir de 9 átomos de Ag no sistema, voltando a diminuir com 10 átomos de prata no sistema, que apresenta um gap de Kubo com intensidade similar a estrutura com 8 átomos de Ag.

**Figura 14.** Gap de Kubo dos clusters bimetálicos de Au-Ag mais estáveis



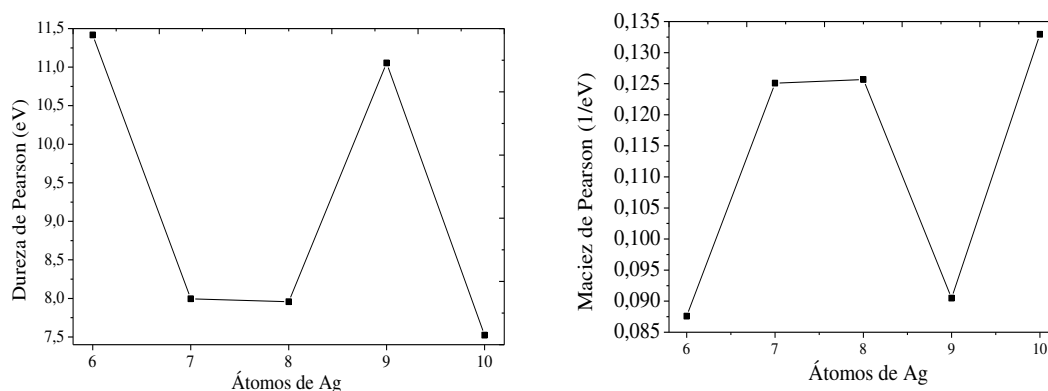
**Figura 15.** Afinidade Eletrônica Vertical e Energia de Ionização Vertical dos clusters bimetálicos de Au-Ag



A afinidade eletrônica vertical adiabática dos clusters aumenta conforme, o teor de Ag no sistema aumenta e potencial de ionização vertical diminui conforme o teor de Ag também diminui, entretanto volta a aumentar quando nove átomos de prata estão contidos no sistema diminuindo novamente quando 10 átomos de prata estão presentes no cluster. Este comportamento pode ser explicado, considerando que a estrutura com 9 átomos de prata  $Au_4Ag_9$  possui gap de Kubo (Figura 15) maior que seus vizinhos 8 e 10, indicando um maior caráter covalente do cluster, em relação aos demais, apresenta alta energia de ionização vertical e baixa afinidade eletrônica vertical (ver Figura 16) isto implicaria que esta estrutura poderia atuar como um semiconductor, mesmo constituída por metais, materiais tipicamente condutores de corrente elétrica.

O comportamento metálico destas estruturas, em que tem-se baixas energias de ionização verticais e altas afinidades eletrônicas verticais, implica em que estes clusters podem se comportar como bases duras de Lewis, conforme o teor de Ag no sistema, vista que a dureza de Pearson nestes sistemas diminui, proporcionalmente, ao teor de Ag no sistema, a única exceção desse comportamento é o cluster  $Au_4Ag_9$ , que por possui alta energia de ionização e baixa afinidade eletrônica vertical se comporta como ácido duro de Lewis, possuindo, portanto, um caráter covalente mais forte que os demais clusters. Por outro lado, pelo Princípio da máxima dureza de Pearson (PARR; PEARSON, 1983; PATENT; PEARSON, 1963; PEARSON, 1986) a dureza pode ser interpretada como um parâmetro de estabilidade e a maciez um parâmetro de reatividade, e à luz do DFT conceitual (DUAN; POEPPELMEIER; MINGOS, 2012), quanto maior a dureza maior a estabilidade e menor a reatividade da estrutura (Figura 17), implicando que nos clusters mágicos com 13 átomos, conforme o teor de Ag aumenta a estrutura passa a ser mais reativa e, portanto, menos estável.

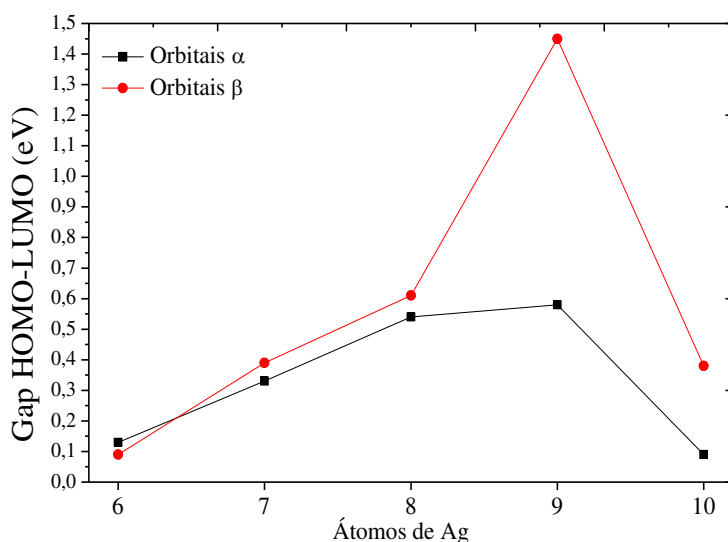
**Figura 16.** Dureza e Maciez de Pearson dos clusters bimetalicos de Au-Ag



Ao analisarmos o gap HOMO-LUMO (Figura 18) dos compostos de particular estabilidade, observou – se que há um aumento do gap, conforme o número de Ag no sistema aumenta, retraindo – se quando 10 átomos de Ag estão presentes no sistema. Isto nos sugere que a prata possui o efeito de proporcionar estabilidade ao sistema, vista que quanto maior a estabilidade, maior o gap, sendo a única exceção, a estrutura  $Au_3Ag_{10}$  que possui gap  $\alpha$  e  $\beta$  baixos em relação aos demais sugerindo alta reatividade, em relação aos demais, o que nos permite ordena-los de forma crescente quanto à estabilidade da seguinte forma:  $Au_3Ag_{10} > Au_7Ag_6 > Au_6Ag_7 > Au_5Ag_8 > Au_4Ag_9$ .

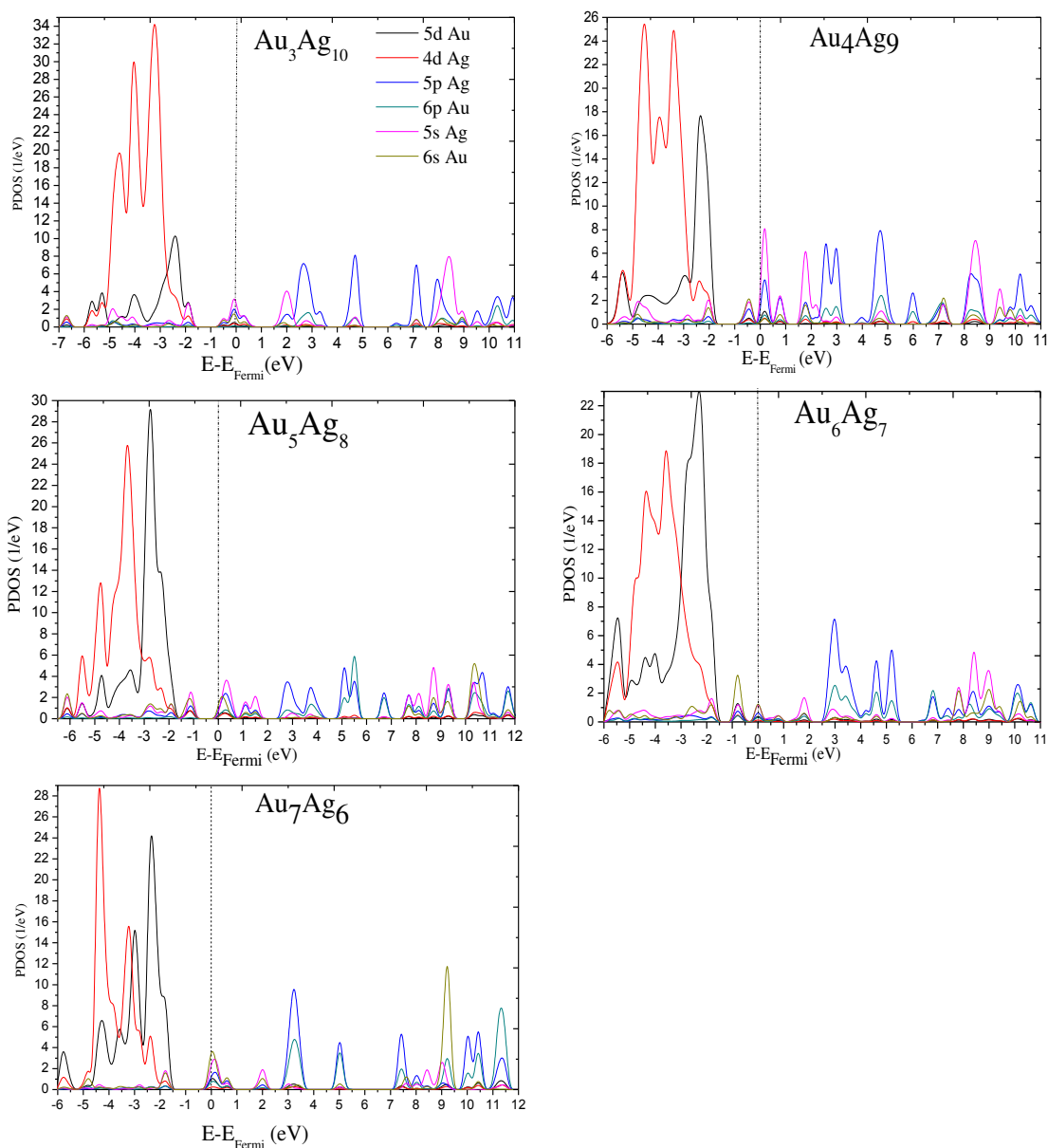
Essa característica peculiar implica que estes clusters mesmo possuindo mesma quantidade de átomos podem apresentar características diversas entre si quanto á reatividade já que não possuem gap similares, implicado em características peculiares no que diz respeito à reatividade, bem como o papel dos orbitais d na reatividade de tais clusters, conforme verificamos através da densidade projetada de estados (Figura 11), cujo nota – se a banda d do Au sobreposta à d de Ag, e uma posterior separação das bandas no cluster Au<sub>7</sub>Ag<sub>6</sub> o que pode ser compreendido, em virtude da Ag e Au possuírem eletronegatividade próximas de 1,93 e 2,4 (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008) (escala de Pauling) respectivamente, tornando essas ligações fracamente polarizadas.

**Figura 17.** Gap HOMO-LUMO dos orbitais  $\alpha$  e  $\beta$  dos clusters mágicos



O aparecimento da banda p e a contribuição considerável da banda d frente aos demais orbitais nos sugere uma expansão da camada de valência dos orbitais separa os orbitais p degenerados e ocorre uma posterior hibridização entre os orbitais s, p e d, como propõem Kuang et al (KUANG; WANG; LIU, 2013), ao explicar aspectos de ligação em clusters de Au dopados com Ag com até 12 átomos, ao analisarmos segundo os orbitais próximos ao nível de Fermi, (ver Figura 19, zero), observa-se a sobreposição em todos os clusters dos orbitais 5s e 5p da Ag, com fraca participação dos orbitais 5d e 6s do Au, um forte indício de uma hibridização *spd*.

**Figura 18.** Densidade projetada de Estados (PDOS) dos clusters mágicos, em que o nível de Fermi, corresponde à origem



A forte interação entre os orbitais d-d da Ag e do Au, bem como o fortalecimento de hibridizações s-d, contribuem também para o alargamento da banda d nos *clusters* bimetálicos estudados (HÄKKINEN; MOSELER; LANDMAN, 2002; HONG et al., 2012). A diminuição do alargamento acompanha redução do teor de Ag no sistema, implicando que as interações d-d sejam mais intensas em clusters bimetálicos de Au-Ag ricos em prata, uma vez que o cluster Au<sub>3</sub>Ag<sub>10</sub> possui picos relacionados à banda d mais intensos, que os demais. A existência de efeitos sinérgicos e relativísticos em relação na estabilização na

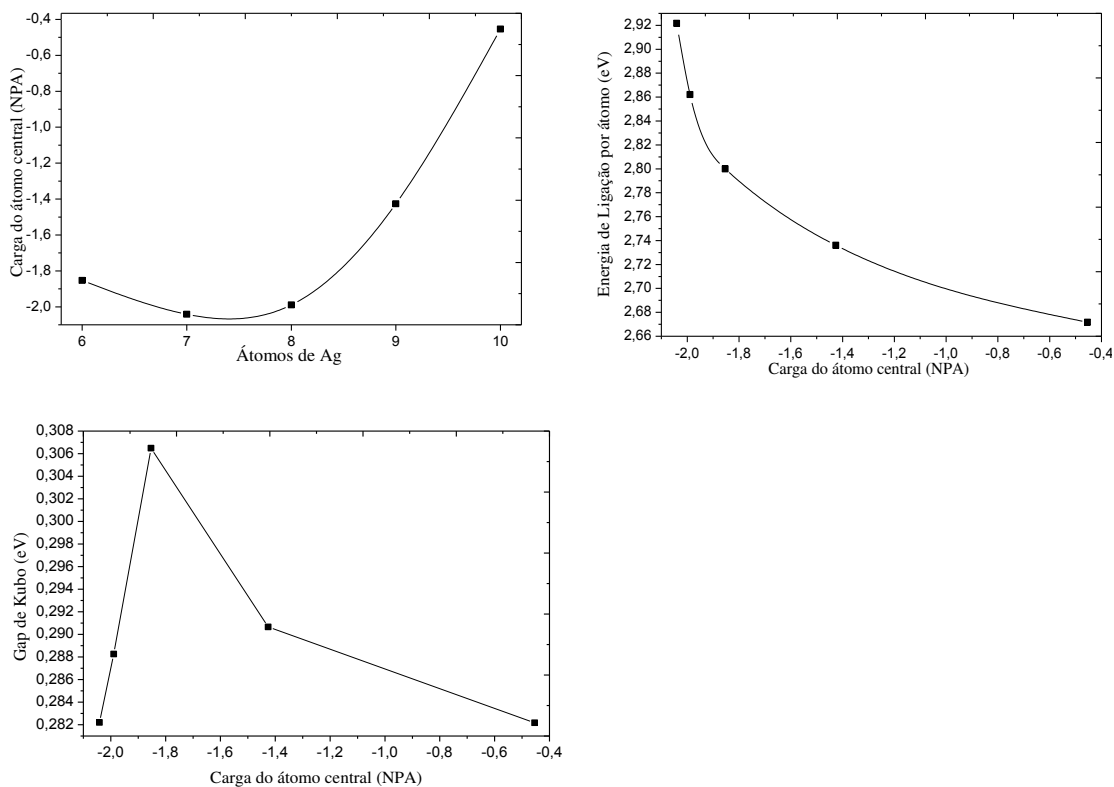
configuração eletrônica de átomos de Au e Ag (AUTSCHBACH et al., 2002), bem como de seus *clusters* bimetálicos (WANG et al., 2013) e a desestabilização de orbitais d preenchidos, tem como resultado, a formação de orbitais híbridos sd, eliminando portanto as degenerescências existentes nos orbitais d, removidos através de efeitos relativísticos na formação deste orbital híbrido (HÄKKINEN; MOSELER; LANDMAN, 2002; MUNOZ et al., 2015).

Cálculos complementares de análise de cargas considerando os orbitais naturais confirmaram a expansão da camada de valência dos orbitais d para os orbitais p, contribuindo de forma fraca para as ligações Au-Au, Au-Ag e Ag-Ag presentes nos clusters e coordenação fixa de seis elétrons nos átomos centrais de Au, tendo como consequência um acúmulo de carga parcial negativa, no átomo de Au central de cada cluster, conforme Tabela 5.

O acúmulo de cargas negativas no cluster neutro implica que interações entre moléculas e os clusters mágicos dificilmente ocorrem no átomo central, mesmo que esse átomo não tenha impedimento estérico, em virtude da barreira positiva formada pelos átomos existentes na camada, ocasionada pela transferência parcial de cargas dos átomos periféricos para o central razão pela qual os átomos mais próximos ao centro do Au possuem cargas mais baixas, uma vez que o átomo de Au central atua como receptor de elétrons, retirando a densidade eletrônica dos mais próximos a eles (PAZ-BORBÓN et al., 2008).

O efeito do Au como receptor de elétrons é intensificado, conforme o teor de Ag no sistema e a energia de ligação dos clusters bimetálicos aumentam, implicando que a ligação Au-Ag será mais forte em sistemas com elevada concentração de cargas e mais fraca em sistema com baixa concentração de cargas. Um outro efeito que o acúmulo de cargas no átomo de Au central é o aumento do gap de Kubo, conforme a concentração de cargas diminui e posterior retração, quando a carga chega a 1,8, o que sugere que até essa faixa, os clusters tenham uma maior caráter covalente (HSU; LAI, 2006; ZHAO et al., 2015) (Figura 20).

**Figura 19.** Correlações entre a carga do átomo central em função dos átomos de Ag existentes no cluster, Energia de ligação e Gap de Kubo em função da carga do átomo central.

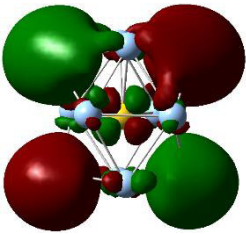
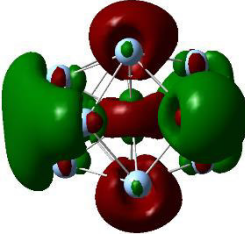
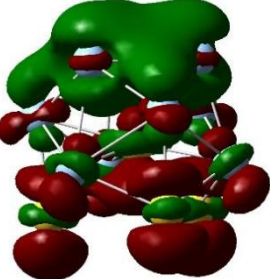
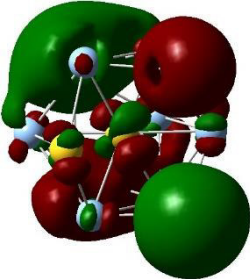
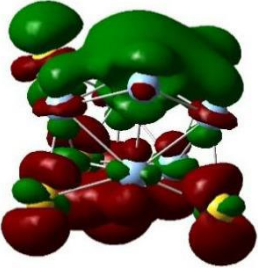
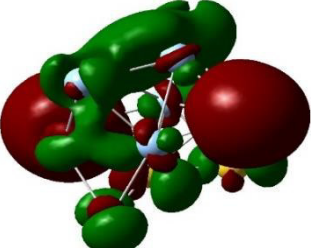
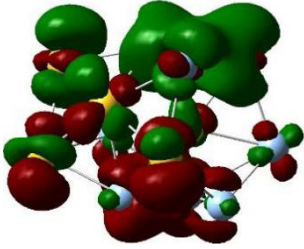
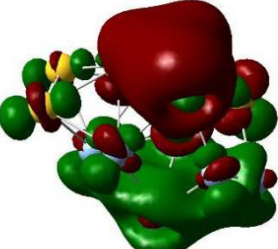
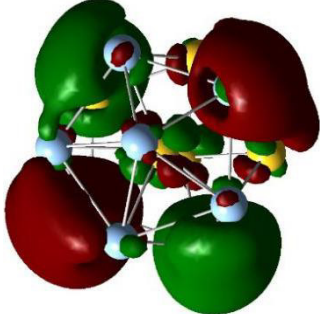
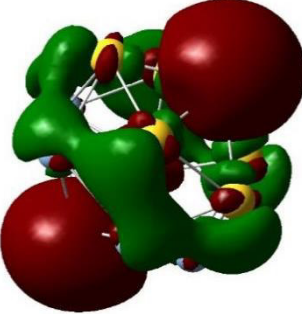


**Tabela 6.** Átomos, multiplicidade de spin dos mais estáveis, cargas dos sítios eletrofílicos de maior eletrofilicidade dos clusters bimetalicos de Au-Ag

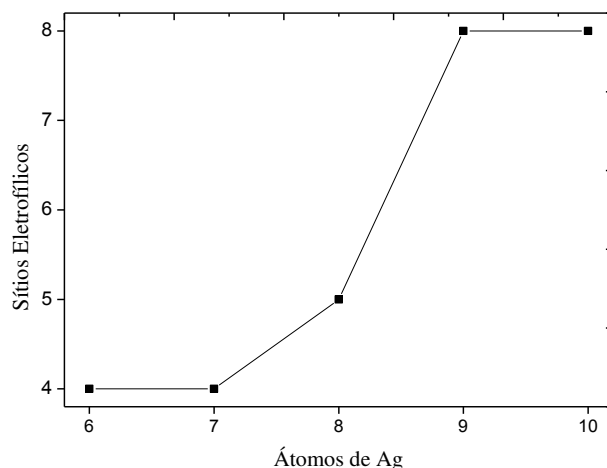
Cluster	Átomo de maior ER	ER (Sítio mais eletrofílico)	Sítios Eletrofílicos	Carga (NPA) do sítio mais eletrofílico	Carga do átomo central (NPA)	Multiplicidade de spin
<b>Au<sub>3</sub>Ag<sub>10</sub></b>	Au	2,73	8	-0,08214	-2,041	4
<b>Au<sub>4</sub>Ag<sub>9</sub></b>	Ag	2,38	8	0,24427	-1,989	6
<b>Au<sub>5</sub>Ag<sub>8</sub></b>	Ag	6,56	5	0,45809	-0,454	6
<b>Au<sub>6</sub>Ag<sub>7</sub></b>	Au	2,76	4	0,08184	-1,426	6
<b>Au<sub>7</sub>Ag<sub>6</sub></b>	Ag	7,56	4	0,36024	-1,853	2



Figura 20. Orbitais de Fronteira (HOMO – LUMO) dos clusters de estabilidade particular de Au-Ag

Cluster	HOMO	LUMO
Au <sub>3</sub> Ag <sub>10</sub>		
Au <sub>4</sub> Ag <sub>9</sub>		
Au <sub>5</sub> Ag <sub>8</sub>		
Au <sub>6</sub> Ag <sub>7</sub>		
Au <sub>7</sub> Ag <sub>6</sub>		

**Figura 21.** Sítios Eletrofilicos dos clusters bimetálicos de Au-Ag mais estáveis em função da quantidade de Ag no sistema



A quantidade de sítios eletrofilicos, entretanto, não determina qual cluster será o mais apropriado para uma interação, pois, o que define os sítios mais prováveis para um ataque eletrofilico são os elevados valores de eletrofilicidade relativa (ER), o que implica que dos clusters estudados, o que melhor interagiria seria o  $Au_7Ag_6$ , por possui maior ER se comparados aos demais e o pior o  $Au_3Ag_{10}$ , por possuir menor ER. Os sítios de maior ER em geral correspondem aos átomos de Ag que por possuírem maior carga positiva na superfície, favorecem ataques eletrofilicos, os átomos de Au em geral, só são sítios de elevada ER quando possuem baixa carga, reduzindo seu caráter receptor e atuando como doador de densidade eletrônica. Nestes sítios onde o átomo de Au funciona como sítios eletrofilico, o transferência de cargas da superfície para o átomo de ouro mais interno, não é tão eficiente tornando o Au com um sítio eletrofilico de moderada intensidade, quando temos a situação contrária, o átomo de Ag passa a funcionar como sítio eletrofilico de maior ER, uma vez que neste contexto, a transferência de cargas é mais efetiva, isto ocasiona um largo aumento na cargas superficiais dos átomos de Ag superficiais, fazendo com que a distribuição de cargas nos átomos de Ag seja em sua maioria, positiva enquanto que à dos átomos de Au, negativa (HONG et al., 2012)

#### 4.1.3 Adsorção de oxigênio molecular nos clusters de Au-Ag de particular estabilidade

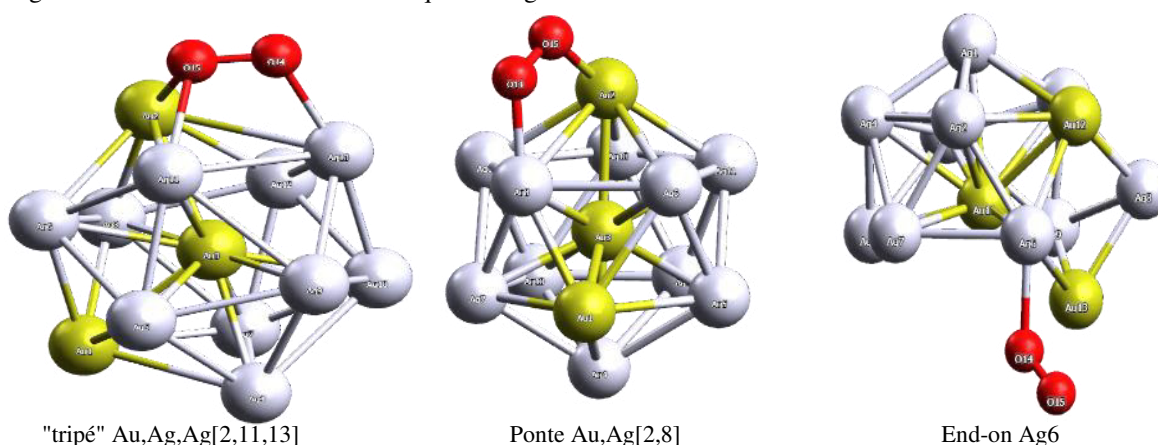
Após serem definidos quais seriam os átomos correspondentes aos sítios de maior probabilidade de ataque eletrofilico, conforme seção anterior, adsorveu-se oxigênio

molecular nestes sítios, considerando os modelos de adsorção característicos de end-on e ponte. Não se considerou a possibilidade da adsorção dissociativa dos átomos de oxigênio nos clusters bimetálicos de Au-Ag, por não ser característico dos clusters, a dissociação a molécula de O<sub>2</sub> em átomos de oxigênio.

#### Adsorção do oxigênio molecular em Au<sub>3</sub>Ag<sub>10</sub>

No cluster Au<sub>3</sub>Ag<sub>10</sub>, havia três sítios de elevada eletrofilicidade relativa: os átomos 2 e 3 de Au e os átomo 11 de Ag, ambos relativamente próximos entre si. As configurações iniciais e finais, bem como as energias de adsorção do oxigênio em cada posição estão na tabela 7 e os adutos formados pelas interações do oxigênio com o cluster Au<sub>3</sub>Ag<sub>10</sub>, estão presentes na Figura 21.

**Figura 22.** Estrutura dos adutos resultantes da interação do cluster Au<sub>3</sub>Ag<sub>10</sub> com o oxigênio molecular. Na segunda linha os átomos do cluster ao qual o oxigênio se adsorve no cluster.



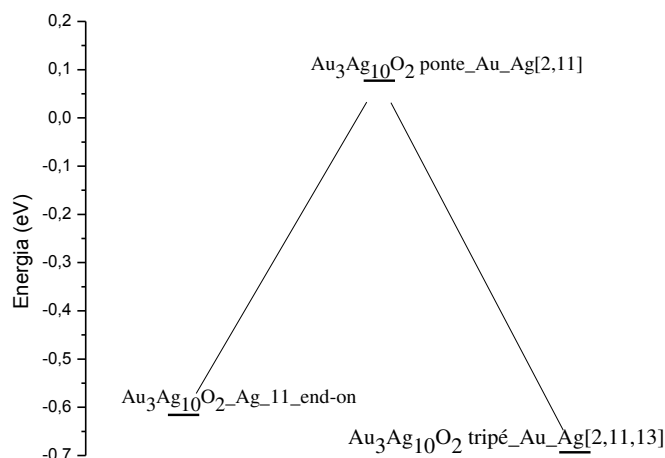
**Tabela 7.** Posição inicial, Posição Final e as energias relativas e de adsorção dos átomos de oxigênio no cluster bimetálico Au<sub>3</sub>Ag<sub>10</sub>, nos colchetes a primeira posição diz respeito à do átomo de Au ao qual o oxigênio está ligado e os demais a posição ao qual os átomos de Ag se ligam no O<sub>2</sub>

Aduto (posição inicial)	Aduto (posição final)	$\Delta E$ (eV)	$E_{\text{adsorção}}$ (eV)	Polarização de Spin ( $\mu_B$ )
Ag_11_end_on	"tripé" _Au,Ag,Ag[2,11,13]	0,077280	-0,615898	0,0020260
Au 2 end-on	Ponte Au,Ag[2,8]	0,289499	-0,403679	-0,000834
Au 3 end-on	Ag6 end_on	0,312153	-0,381025	1,2550370
Au,Ag[2,11]ponte	"tripé" _Au,Ag,Ag[2,11,13]	0	-0,693178	-0,003309

Ao adsorvermos o oxigênio no átomo 11 de oxigênio na posição end-on, este favoreceu a posição tripé, se ligando após a interação a três centros metálicos, mais precisamente aos átomos de Au e 11 e 13 de Ag. Situação análoga acontece ao adsorver o oxigênio no modelo ponte nos átomos 2 de Au e 11 de Ag, também favorecendo a posição

tripé em que o O<sub>2</sub> adsorve no caso Ag 11, modificando a conformação inicialmente proposta. A convergência para a mesma posição final nos sugere que a conformação em que o átomo de oxigênio se liga segundo o modelo ponte nos átomos de O<sub>2</sub>, constitui na verdade, um intermediário de reação e condição neste cluster, para que a conformação “tripé” seja favorecida, conforme observa-se na Figura 22.

**Figura 23.** Diagrama reacional demonstrando a mudança de conformação end-on para tripé passando pela ponte



Um fator a considerar também é que os três átomos que estabelecem o tripé com o oxigênio são sítios eletrofílicos de elevada ER, sendo de 1,53 (Ag 13); 1,04 (Ag 11) e 2,53 (Au 2) e que os átomos de Ag possuem alta densidade de spin de Mulliken sendo de 0,319196 (Ag 11) e 0,287832 (Ag 13), frente ao átomo 2 de Au com densidade de spin 0,176933. Portanto, podemos afirmar que a densidade de spin, desempenha um importante papel para a formação da estrutura em tripé, uma vez que o oxigênio possui tendência natural a ligar a sítios de alta densidade eletrônica.

A adsorção do oxigênio molecular em *end-on* no átomo 2 de Au, resulta em uma mudança de conformação para a ponte, diferindo do modelo inicialmente proposto. A mudança de conformação de *end-on* para ponte é possível, pois segundo Kinoshita (KINOSHITA, 1992) há a possibilidade de conversão entre as conformações *end-on* e ponte. Esta conversão, entretanto, parece obedecer a regras similares às observadas para a conversão da estrutura *end-on* e para ponte, já que o átomo 8 de Ag no cluster possui alta densidade de spin no cluster e também um potencial sítio eletrofílico, uma vez que possui também alta ER. Essas duas características, a alta densidade de spin do átomo e a preferência pelos sítios de

alta ER, mais precisamente pelos átomos de Ag, norteiam a adsorção do O<sub>2</sub> no cluster, implicando no rearranjo que o O<sub>2</sub> ao adsorver-se em *end-on* no átomo 3 de ouro, passa a se adsorver no átomo 8 de Ag, que possui maior densidade de spin que o átomo 3 de Au, inicialmente adsorvido. A posição *end-on* entretanto é a menos favorecida em relação às estruturas ponte e “tripé”, isto implica que o aduto resultante da estrutura “tripé” é o preferencialmente formado, (menor energia de adsorção) implicando, portanto, que o oxigênio neste cluster terá preferência a reduzir-se na superfície do cluster, segundo o mecanismo 4e<sup>-</sup>, formando, como produto a água.

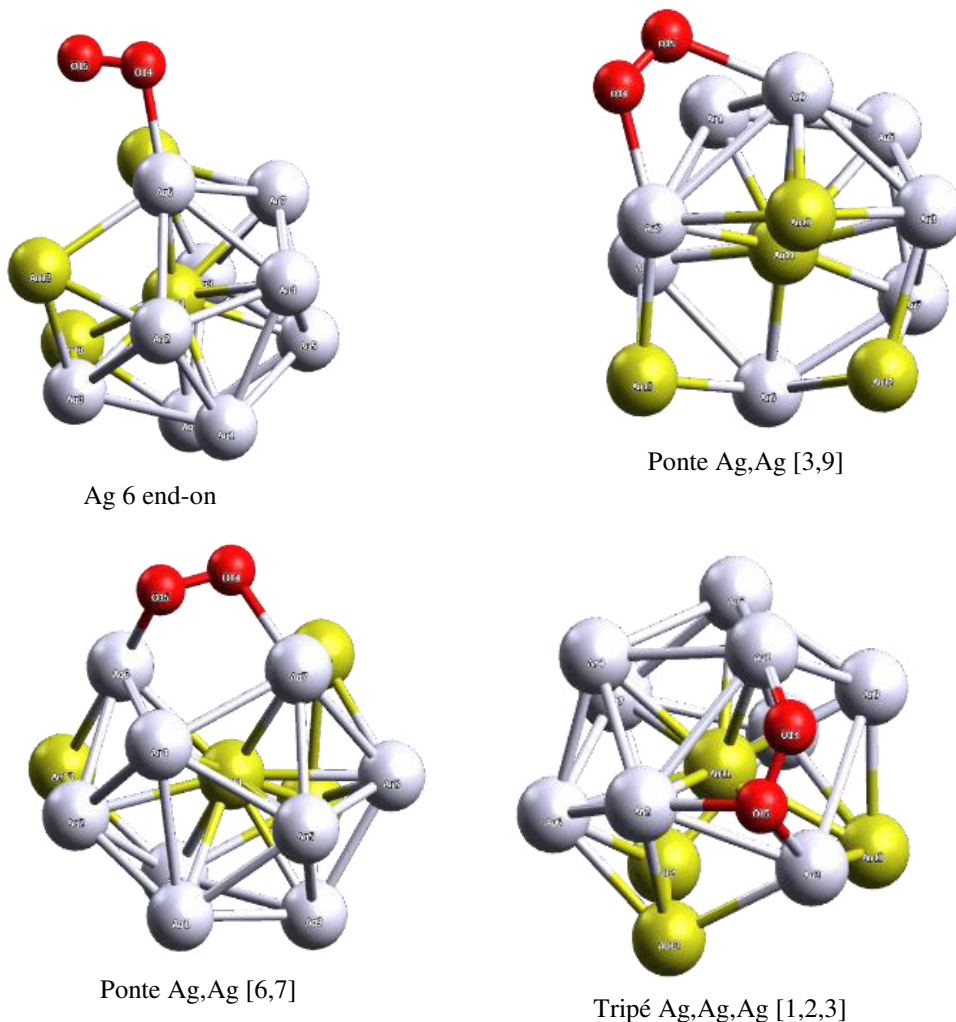
#### Adsorção do oxigênio molecular no cluster Au<sub>4</sub>Ag<sub>9</sub>

O cluster Au<sub>4</sub>Ag<sub>9</sub> possui similarmente ao cluster Au<sub>3</sub>Ag<sub>10</sub> 9 sítios disponíveis para ataque eletrofílico, mais apenas dois sítios de elevada ER, que correspondem aos átomos de 3 e 6 de Ag. Na tabela 8, estão presentes as posições iniciais e finais dos adutos e os parâmetros energéticos referentes as interações do O<sub>2</sub> com o cluster, ao qual nota-se que a posição ponte em que o átomo de oxigênio adsorve nos átomos 3 e 9 de Ag é a mais energética favorecida, por possuir menor  $\Delta E$  e  $E_{\text{adsorção}}$  em relação às demais adsorções em ponte e tripé podendo ser estabelecida a seguinte ordem em relação às adsorções mais favorecidas, em ordem crescente das energias de adsorção  $Ag\ 6\ end - on > ponte\ Ag, Ag[6,7] > tripé\ Ag, Ag, Ag[1,2,3] > ponte\ Ag, Ag[3,9]$ . As estruturas dos adutos resultantes da interação do O<sub>2</sub> com o cluster estão presentes na Figura 24.

**Tabela 8.** Posição inicial e final, e parâmetros energéticos e magnéticos da interação do cluster Au<sub>4</sub>Ag<sub>9</sub> com a molécula de oxigênio

Aduto (posição inicial)	Aduto (posição final)	$\Delta E$ (eV)	$E_{\text{adsorção}}$ (eV)	Polarização de Spin
Ag,Ag[1,3]_ponte	"tripé" _Ag,Ag,Ag[1,2,3]	0,143251	-0,531473	0,000987
Ag,Ag[6,7] ponte	Ag,Ag[6,7] ponte	0,350755	-0,323969	0,000823
Ag 3 end on	Ag,Ag[3,9] ponte	0	-0,674724	0,967222
Ag 6 end on	Ag 6 end on	0,454956	-0,219768	1,497077

**Figura 24.** Adutos resultantes da interação do cluster  $Au_4Ag_9$  com o  $O_2$ . Na segunda linha os modelos favorecidos



Analogamente, ao cluster  $Au_3Ag_{10}$  no cluster  $Au_4Ag_9$  houve também a mudança da conformação *end-on* para ponte, conforme previsto por Kinoshita (KINOSHITA, 1992) e ponte para tripé, ocorrida somente uma vez quando o oxigênio se adsorve nos átomos 1 e 3 de Ag do cluster. A formação do tripé neste caso é favorecida pelo átomo 2 de Ag se situar próximo e possuir elevada densidade de spin de Mulliken (0,308730), este átomo é por definição sítio de ataque nucleofílico, o que nos sugere, portanto que a densidade de spin de Mulliken possui peso significativamente na formação da estrutura “tripé”. A estrutura em tripé entretanto não é a mais favorecida neste caso, como no cluster  $Au_3Ag_{10}$ , porque um dos átomos metálicos envolvidos na formação do tripé, não é sítio eletrofílico, ao passo que na formação da estrutura em ponte envolvendo os átomos 3 e 9 de Ag, ambos os sítios são eletrofílicos e possuem também alta densidade de spin com 0,351633 (átomo 3 de Ag) e

0,338752 (átomo 9 de Ag), favorecendo esta estrutura e impedindo a mudança de conformação para a estrutura em “tripé”. Por motivos análogos, não há mudança de conformação quando o oxigênio se adsorve em end-on no átomo 6 de Ag, vista que neste caso, os átomos de Au não são sítios de ataques eletrofílico e sim nucleofílico, o que implica que caso houvesse um rearranjo conformacional da Ag para o ouro, esta modificação estaria diretamente ligada a densidade de spin de Mulliken, vista que os três átomos de Au, são os que possuem maior densidade de spin de Mulliken em relação aos demais átomos da molécula.

#### Adsorção do oxigênio molecular no cluster Au<sub>5</sub>Ag<sub>8</sub>

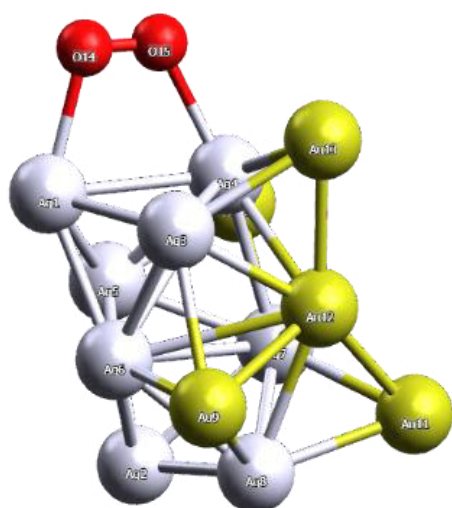
O cluster Au<sub>5</sub>Ag<sub>8</sub> possui dois átomos de alta ER, que correspondem aos átomos 1 e 2 de Ag no cluster. Na tabela 9 estão presentes as posições iniciais e finais da interação do cluster Au<sub>5</sub>Ag<sub>8</sub> com o oxigênio, bem como alguns parâmetros energéticos pertinentes às interações, ao qual pode-se perceber que as interações em ponte são energeticamente favorecidas em detrimento das interações em *end-on*, considerando a energia de adsorção. Estes dois átomos além de serem os de maior ER, possuem também elevada densidade de spin de Mulliken na estrutura, sendo 0,473314 (Ag 1) e 0,463540 (Ag 2). Esta característica torna estes dois sítios incapazes de realizar a mudança conformacional *end-on* ponte, bem como qualquer possível rearranjo para outro sitio eletrofílico. Na Figura 25 estão os adutos formados entre o cluster Au<sub>5</sub>Ag<sub>8</sub> e o oxigênio molecular.

**Tabela 9.** Posições finais e iniciais, parâmetros energéticos e polarização de spin das interações do cluster Au<sub>5</sub>Ag<sub>8</sub> com oxigênio molecular

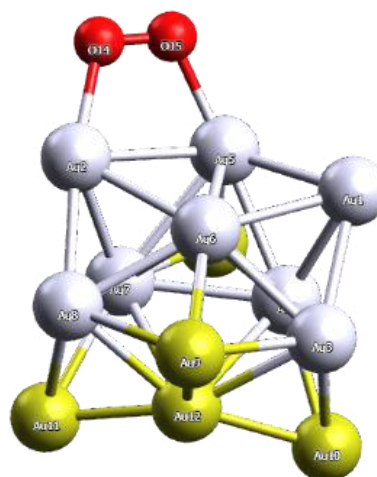
<b>Aduto (posição inicial)</b>	<b>Aduto (posição final)</b>	<b>ΔE (eV)</b>	<b>E<sub>adsorção</sub> (eV)</b>	<b>Polarização de Spin</b>
Ag,Ag[1,4] ponte	Ag,Ag[1,4] ponte	0	-0,296025	1,237507
Ag,Ag[2,5] ponte	Ag,Ag[2,5] ponte	0,027824	-0,268201	0,004789
Ag 1 end on	Ag 1 end on	0,380739	0,084714	1,590737
Ag 2 end on	Ag 2 end on	0,173136	-0,122889	1,336587



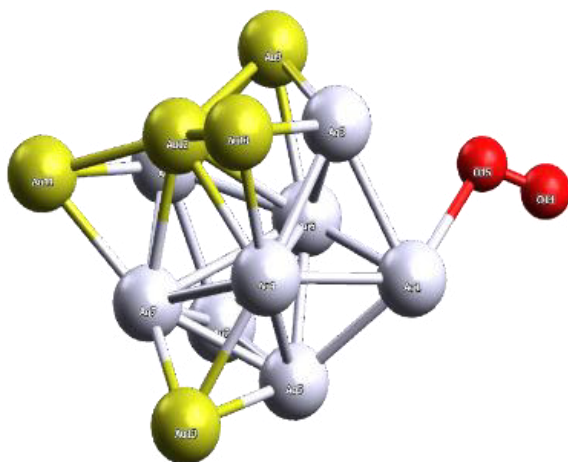
**Figura 25.** Estrutura dos adutos formados da interação do  $\text{Au}_5\text{Ag}_8$  com o oxigênio molecular. Na segunda linha o modelo favorecido (end-on ou ponte)



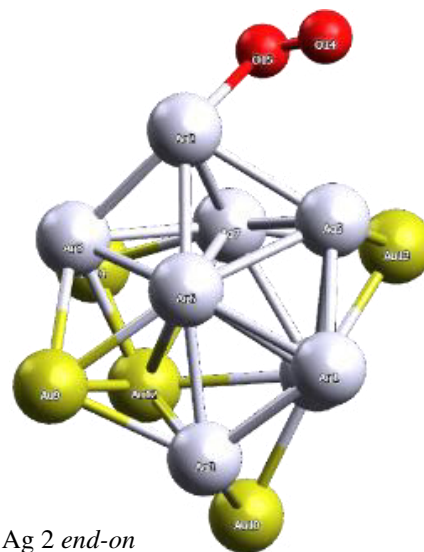
Ponte Ag, Ag[1,4]



Ponte Ag, Ag[2,5]



Ag 1 *end-on*



Ag 2 *end-on*

Por um outro lado, esta estrutura possui somente 4 sítios eletrofílicos, para que o oxigênio possa se adsorver e em comparação aos clusters anteriores, que possuíam 8 sítios eletrofílicos. Nesta estrutura não houve ainda recorrência da estrutura tripé ou dupla ponte, o que pode ser explicado pelo fato que não nenhum sitio eletrofílico relativamente elevado ou com alta densidade de spin de Mulliken nas proximidades do sítio. A elevada ER dos dois sítios eletrofílicos em relação aos demais 4,93 (Ag 1) e 6,56 (Ag 2), é um fator que inibe a mudança conformacional ou possíveis rearranjos. Entretanto, as estruturas em *end-on* continuam a ser desfavorecidas em relação às estruturas com a conformação em ponte, em que as estrutura mais favorecida neste cluster continua a ser o aduto em que o oxigênio está

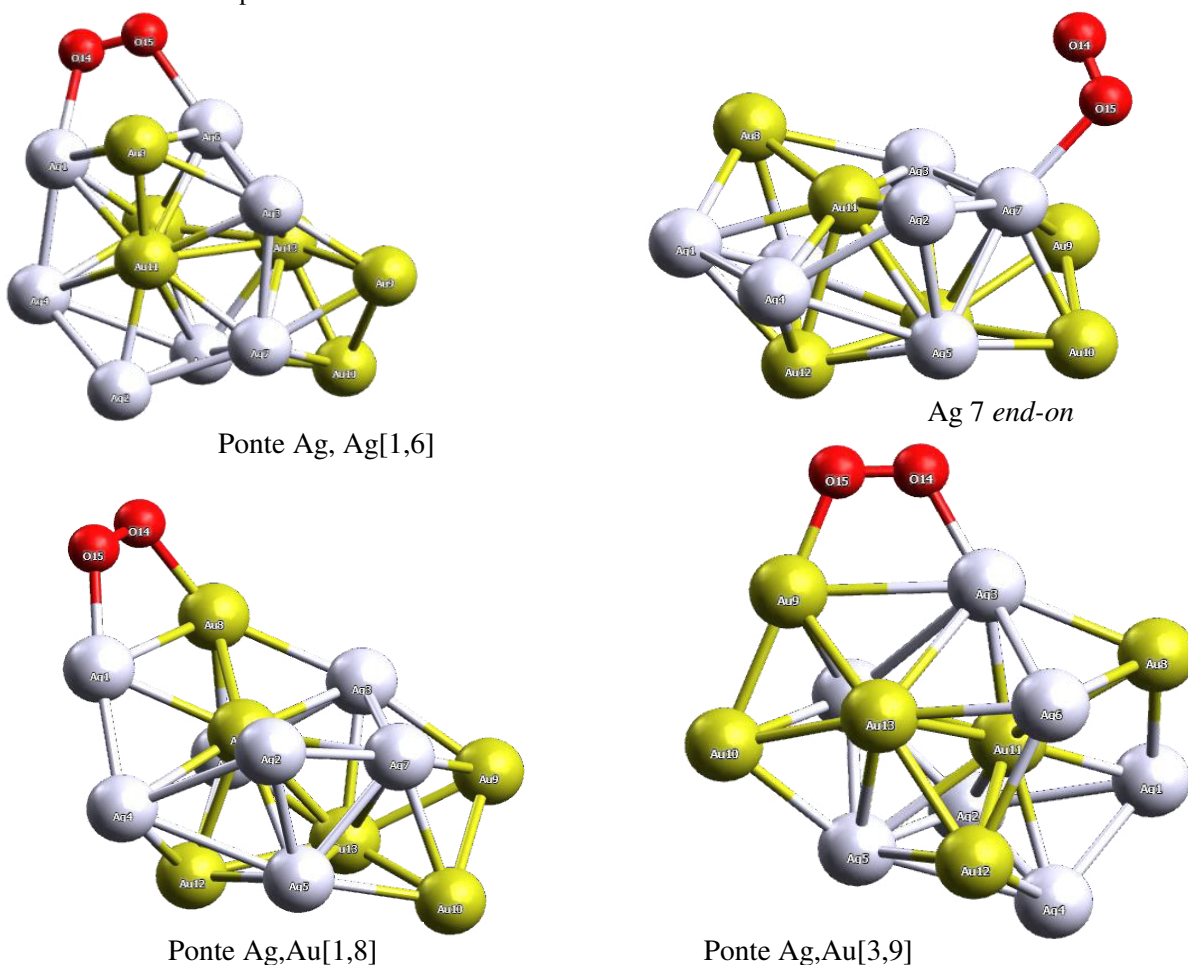


ligado aos átomos 1 e 4 de Ag, ao qual pode ser explicado neste caso pelo oxigênio estar ligado ao átomo com densidade de spin mais elevada, bem como ao de maior ER, embora a outra estrutura em ponte, em que o oxigênio se liga aos átomos 2 e 5 de Ag, possua uma energia de adsorção relativamente próxima, esta é desfavorecida em detrimento do átomo 5 de Ag não ser um sítio de ataque eletrofílico embora este átomo possua uma densidade de spin de Mulliken similar ao 2, o que tornaria em termos práticos uma conformação mais favorecida, o que somente poderia ocorrer se o átomo 5 fosse um sítio eletrofílico.

#### Adsorção do oxigênio molecular no cluster $Au_6Ag_7$

No cluster  $Au_6Ag_7$  há quatro sítios disponíveis para ataque eletrofílico, que correspondem aos átomos de 1 e 3 de Ag e 8 e 9 de Au, sendo os átomos de Au possuem maior ER. Nestes quatro sítios foram analisados a interação do oxigênio com o cluster, segundo os modelos *end-on* e ponte, conforme a Figura 26.

**Figura 26.** Adutos formados pela interação do cluster  $Au_6Ag_7$  com o oxigênio molecular. Na linha abaixo o modelo favorecido pelo cluster



**Tabela 10.** Posições finais e iniciais, parâmetros energéticos e polarização de spin das interações do cluster Au<sub>6</sub>Ag<sub>7</sub> com oxigênio molecular

Aduto (posição inicial)	Aduto (posição final )	$\Delta E$ (eV)	Eadsorção (eV)	Polarização de Spin
Au 8 end-on	Ag [1,6]_ponte	0	-0,819583	1,160801
Au 9 end-on	Ag 7 end-on	0,425344	-0,394239	1,601626
Au,Ag[8,1] ponte	Au,Ag[8,1] ponte	0,70802	-0,111563	0,000044
Au,Ag[9,3] ponte	Au,Ag[9,3] ponte	0,829922	0,010339	0,000024

Similarmente aos demais clusters, o modelo da ligação em ponte fora favorecido em detrimento do modelo end-on quando oxigênio adsorve no átomo 8 de Au, havendo uma mudança de conformação abrupta para ponte adsorvendo nos átomos 1 e 6 de Ag, sendo esta estrutura a mais favorecida por possuir menor energia de adsorção. Seguindo a tendência dos demais clusters mágicos de Au-Ag estudados, a ponte formada pelos átomos de Ag na conformação em Au<sub>5</sub>Ag<sub>8</sub> cumpre o princípio da elevada densidade de spin ou da elevada ER, vista que o átomo 6 de Ag possui alta densidade de spin de intensidade 0,685035, que por sua vez é maior que a densidade de spin do átomo 1 de Ag de 0,518397, o que o viabilizaria este átomo como sítio eletrofílico, gerando a formação da conformação em ponte.

De forma contrária a esperada em relação aos clusters anteriores, ocorre o rearranjo conformacional do átomo 8 de Au para o átomo 7 de Ag, conservando a mesma conformação (*end-on*). Pode-se explicar esse rearranjo com base que o átomo 7 de Ag possui moderada ER, o que pode viabilizar a princípio a formação do aduto, no entanto este aduto é preterido em relação à conformação em ponte pelo átomo 7 de Ag (0,364846) possuir densidade de spin bem menor se comparado ao átomo 8 (0,703939) de Au, o que pela tendência dos anteriores, o oxigênio deveria manter-se ligado ao átomo 8 de Au em *end-on*, por este átomo combinar os fatores de elevada densidade de spin e elevada ER.

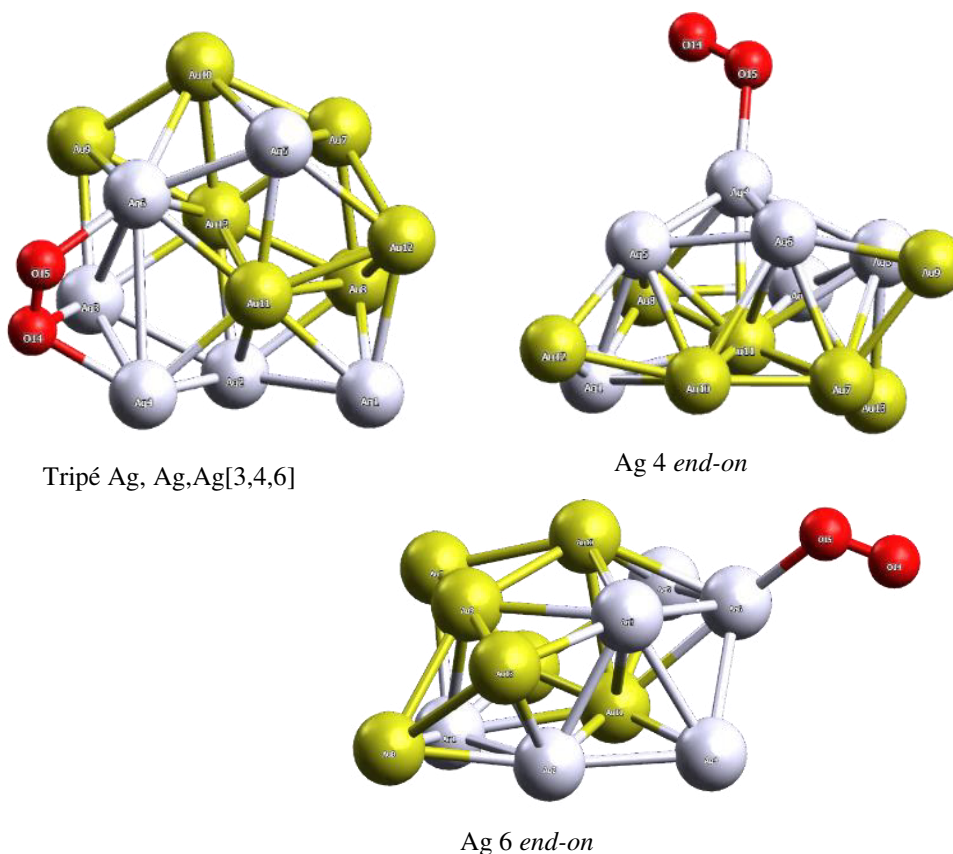
Analogamente ao cluster anterior, as estruturas em ponte foram favorecidas no entanto a estrutura o aduto em que o oxigênio se adsorve nos átomos 9 e 3 de Ag possui a mais alta energia de adsorção em relação aos demais, o que implica que este aduto dificilmente seria formado em relação ao aduto em pontes em que os átomos de oxigênio se ligam aos átomos 1 e 8 de Ag. Pode-se explicar essa preferência em virtude dos átomos 1 e 8 de Ag possuírem alta densidade de spin, fazendo com que esta estrutura seja a mais facilmente formada em relação à ponte 9,3 de Ag. Essa estrutura, no entanto, não é a mais

favorecida entre as estruturas em ponte, porque o segundo átomo metálico possui densidade de spin mais baixa que o átomo 6 de Ag, fazendo com que esta estrutura em que o oxigênio se liga em ponte nos átomos 1 e 6 de prata seja a preferencial dentre as outras estruturas em ponte.

#### Adsorção do oxigênio molecular no cluster $Au_7Ag_6$

No cluster  $Au_7Ag_6$  há 4 sítios disponíveis para ataque eletrofílico do oxigênio na superfície do cluster. Nestes sítios o oxigênio interagiu segundo o modelo *end-on* ou ponte, conforme a Figura 27, em que mostra a interação do cluster  $Au_7Ag_6$  com o oxigênio em relação aos modelos mencionados.

**Figura 27.** Adutos formados pela interação do cluster  $Au_7Ag_6$  com o oxigênio molecular. Na linha abaixo o modelo favorecido pelo cluster



**Tabela 11.** Posições finais e iniciais, parâmetros energéticos e polarização de spin das interações do cluster  $Au_7Ag_6$  com oxigênio molecular

Aduto (posição inicial)	Aduto (posição final)	$\Delta E$ (eV)	$E_{\text{adsorção}}$ (eV)	Polarização de Spin
Ag,Ag[4,6] ponte	"tripé" Ag,Ag,Ag [3,4,6]	0,271712	-1,936222	0,000038
Ag 4 <i>end on</i>	Ag 4 <i>end on</i>	0	-2,207934	1,538085
Ag 6 <i>end on</i>	Ag 6 <i>end on</i>	0,071192	-2,136742	1,430672

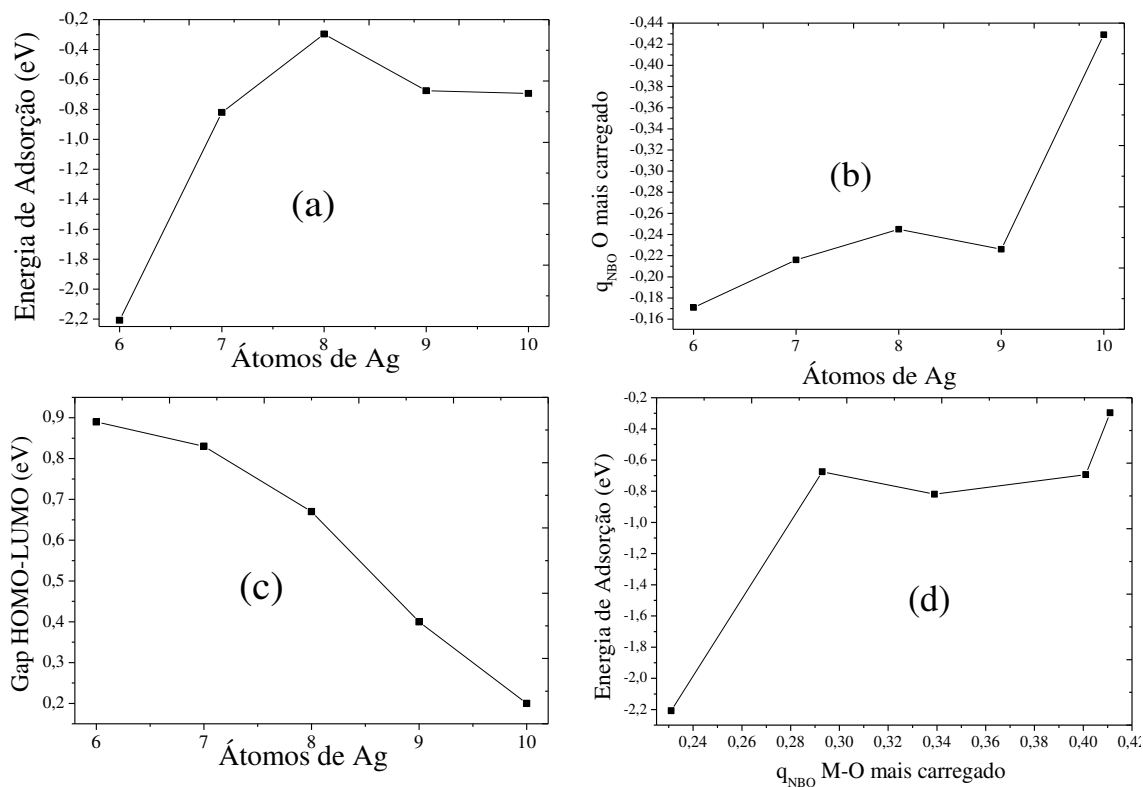
Ao adsorver oxigênio nos cluster  $Au_7Ag_6$ , a estrutura favorecida foi a estrutura em que o oxigênio se adsorveu no átomo 4, em *end-on* e no átomo 6 em *end-on*, a estrutura entretanto em tripé é desfavorecida em relação às demais conformações, contrariando a tendência dos demais clusters em que a estrutura em ponte ou tripé era sempre a mais favorecida. Pode-se compreender esse fato, vista que os átomos 4 e 6 de Ag possuem a mais alta ER bem como são átomos de moderada densidade de spin, conforme verificou-se anteriormente, elevada ER e moderada e alta densidade de spin são parâmetros para que determinada conformação seja favorecida em detrimento de outra. Portanto quando o oxigênio se liga no átomo 4 de Ag segundo o modelo *end-on*, esta estrutura é a mais favorecida, haja vista que esta estrutura obedece a ambos os princípios, alta densidade de spin e elevada ou moderada ER.

A conformação resultante da ligação do átomo 6 de Ag em *end-on* entretanto não é favorecida, pois a densidade de spin do átomo 6 é menor que a densidade de spin do átomo 4 de Ag, embora a densidade de spin deste cluster seja apreciável, motivo pelo qual a energia de absorção deste cluster seja relativamente próxima à adsorção no átomo 4 de Ag. Por motivos similares a estrutura em tripé em que os átomos de oxigênios se ligam aos átomos 3,4 e 6, pois, o átomo 3 de Ag constitui um sítio nucleofílico, mesmo possuindo densidade de spin apreciável e próxima ao átomo 4 de Ag.

Comparação entre os adutos preferenciais para adsorção do oxigênio molecular

Considerando os adutos de maior estabilidade entre as interações de cada cluster com oxigênio, percebe-se que a energia de adsorção aumenta conforme o teor de Ag aumenta na estrutura. Portanto, é possível de acordo com as Figuras 27 (a) e 27 (c) ordenar os clusters de acordo com a tendência que estes possuem em adsorver o oxigênio em sua superfície, do seguinte modo:  $Au_7Ag_6 > Au_6Ag_7 > Au_4Ag_9 > Au_3Ag_{10} > Au_5Ag_8$ .

**Figura 28.** Correlações envolvendo: a energia de adsorção do cluster e a quantidade de átomo de Ag no aduto (a), a carga segundo o esquema NPA do oxigênio mais carregado (b), do metal mais carregado ligado ao oxigênio (d) e gap HOMO-LUMO em função da quantidade de Ag no aduto (c).

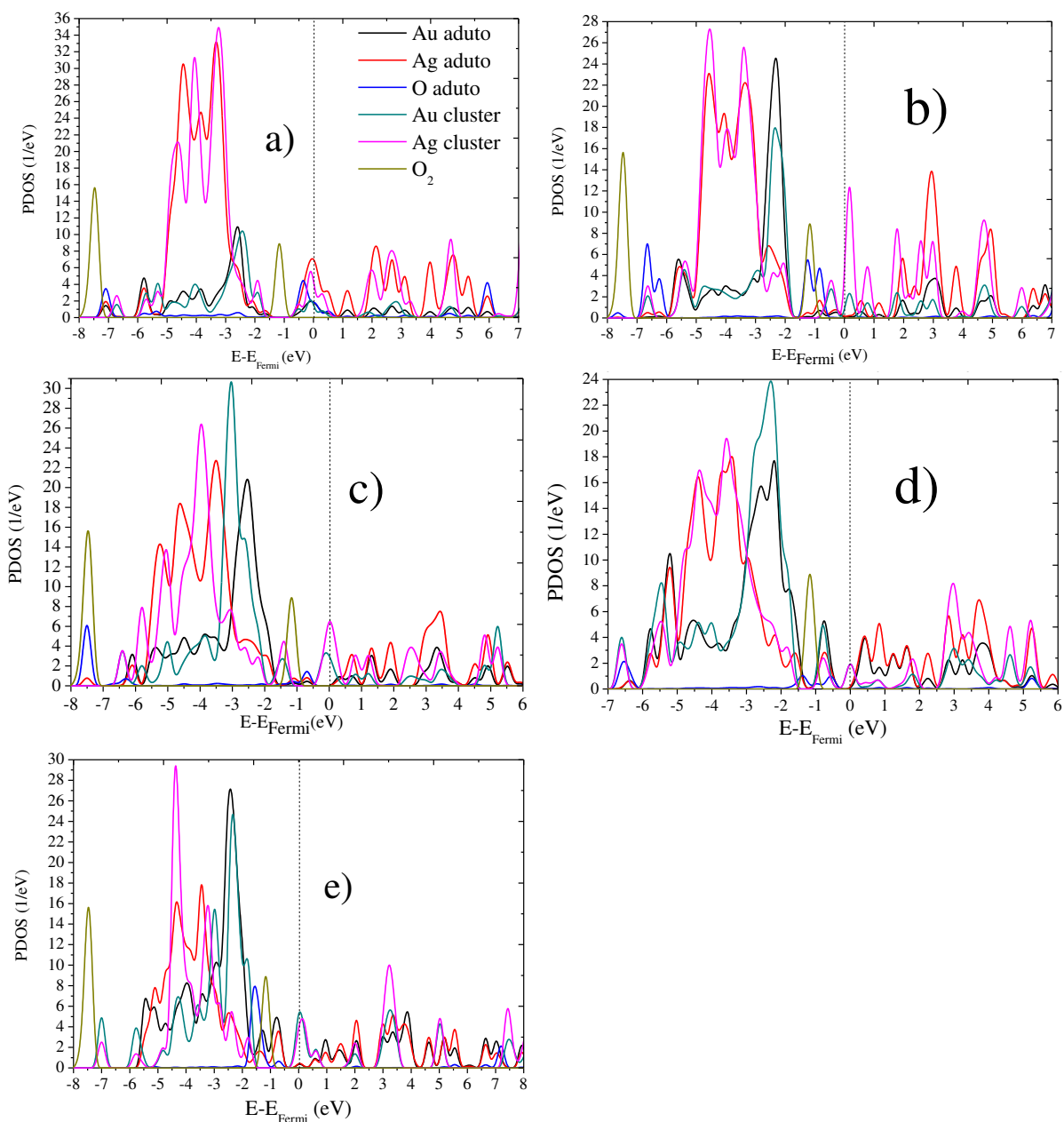


Essa ordem a exceção do aduto formado pelo cluster  $Au_5Ag_8$  coincide com dos sítios eletrofílicos em função da quantidade de Ag aumentam, portanto, infere-se que quanto menor a quantidade de sítios eletrofílicos presentes no cluster mais efetiva a adsorção do oxigênio no cluster, vista que de todos os clusters o  $Au_7Ag_6$  gerou o aduto mais estável em comparação aos demais, haja vista que este é o que possui a menor quantidade de sítios eletrofílicos em relação aos demais. Portanto não há competição entre os diferentes modos de adsorção do oxigênio no cluster, implicando em um aduto mais estável em comparação aos demais. Além disso, o cluster  $Au_7Ag_6$  é o cluster que apresenta o LUMO mais baixo entre os estudados, o oxigênio naturalmente atua como acceptor de elétrons, tornando este cluster naturalmente o que melhor irá adsorver o oxigênio (AUSTIN; MPOURMPAKIS, 2014; YONG et al., 2015).

A análise das PDOS (Figura 29) dos adutos mais estáveis entre os analisados, revelou que em todas as estruturas em geral o oxigênio atua como um acceptor de densidade eletrônico, puxando densidade eletrônica dos orbitais  $d_z^2$  dos átomos de Ag e Au do cluster

para o seu orbitais  $p_z$ . Ao ocorrer essa transferência em geral ocorre uma diminuição da densidade de estados em torno da banda d, e p dos átomos que se encontram ligados ao oxigênio bem como o deslocamento do nível de Fermi dos adutos em relação aos clusters, ocorrendo em todos os clusters a exceção do  $\text{Au}_7\text{Ag}_6\text{O}_2$  em que a retração ocorreu somente na PDOS dos átomos de Ag.

**Figura 29.** Densidade de projetada de estados (PDOS) dos clusters a)  $\text{Au}_3\text{Ag}_{10}$  b)  $\text{Au}_4\text{Ag}_9$  c)  $\text{Au}_5\text{Ag}_8$  d)  $\text{Au}_6\text{Ag}_7$  e)  $\text{Au}_7\text{Ag}_6$  antes e após a adsorção e do oxigênio molecular. Em que o nível de Fermi ( $E_F$ ) está configurado na origem.



Este deslocamento pode ser compreendido como um aumento do caráter covalente proporcionado pela interação entre o oxigênio molecular e o cluster. A retração da densidade de estados, indica que ocorre retrodoação  $\pi$  em todos os adutos formados, esta retração favorece a adsorção do oxigênio no cluster, vista que a ligação metal-oxigênio fica mais intensa, a custo que diminui a intensidade da ligação entre os átomos de oxigênio, retirando densidade eletrônica e abaixando a DOS.

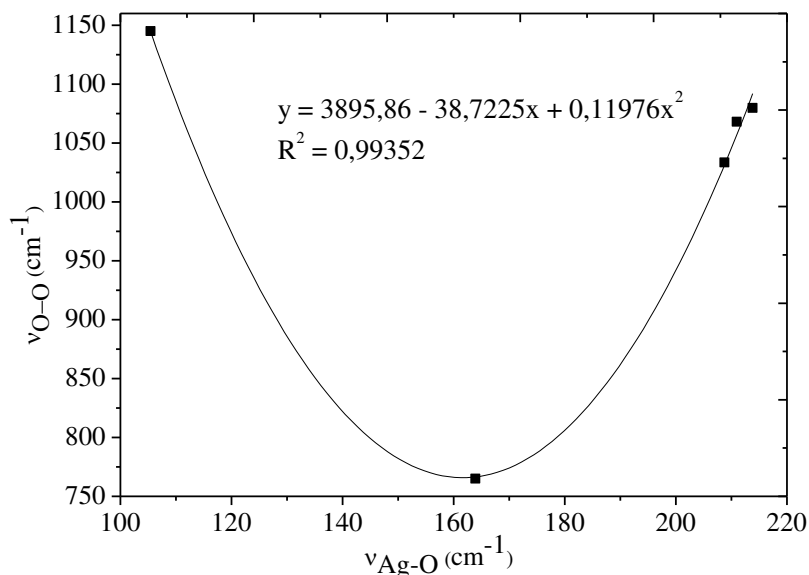
**Tabela 12.** Frequência de estiramento das ligações Ag-Ag e Au-Ag nos sítios ativos onde o oxigênio se adsorve antes e após a interação

Composição	Cluster		Aduto	
	Au-Ag	Ag-Ag	Au-Ag	Ag-Ag
Au <sub>3</sub> Ag <sub>10</sub>	45,76	75,37	34,63	86,07
Au <sub>4</sub> Ag <sub>9</sub>	118,94	125,13	67,72	96,84
Au <sub>5</sub> Ag <sub>8</sub>	102,01	74,41	73,98	93,63
Au <sub>6</sub> Ag <sub>7</sub>	112,96	85,24	69,71	103,08
Au <sub>7</sub> Ag <sub>6</sub>	154,34	123,04	67,58	81,81

A evidência da retrodoação  $\pi$  dos átomos de oxigênios para os átomos metálicos nos adutos, neste caso em particular, os de prata, fica mais evidente quando se analisa a frequência da vibração de estiramento das ligações metálicas Au-Ag e Ag-Ag nos clusters, antes e após a interação. Após a interação ser realizada de forma ocorre uma diminuição da frequência vibracional de estiramento da ligação Au-Ag, consequência da retrodoação  $\pi$  do oxigênio para os átomos metálicos de Au e Ag ao qual o oxigênio esta adsorvido e aumento da frequência de estiramento da ligação Ag-Ag, nos clusters Au<sub>3</sub>Ag<sub>10</sub>, Au<sub>5</sub>Ag<sub>8</sub> e Au<sub>6</sub>Ag<sub>7</sub> no qual surge como consequência da retrodoação  $\sigma$  do metal para o oxigênio (c.f. Tabela 12). Por outro lado, nos clusters Au<sub>4</sub>Ag<sub>9</sub> e Au<sub>7</sub>Ag<sub>6</sub> a retrodoação se dá forma exclusivamente envolvendo os elétrons  $\pi$ , sendo portanto, completa fazendo com que estes dois adutos adquiram uma estabilidade adicional. A retrodoação completa faz com que a ligação com oxigênio se dê de forma mais efetiva, implicando em uma energia de adsorção menor e maior intensidade do gap HOMO-LUMO, isto gera como consequência, que o cluster Au<sub>7</sub>Ag<sub>6</sub> seria o melhor para adsorver O<sub>2</sub>. Correlacionando as frequências de estiramento das ligações O-O no aduto em função da ligação Ag-O (figura 30) nos clusters observa-se que houve um comportamento quadrático, cujo ponto de mínimo, corresponde ao cluster Au<sub>3</sub>Ag<sub>10</sub>, logo pode-se afirmar ainda que nesta estrutura, tem-se ainda baixos efeitos da retrodoação  $\pi$  do

oxigênio, no aduto formado pela interação entre o O<sub>2</sub> e o cluster, possuindo portanto, baixa intensidade HOMO-LUMO e sendo o menos estável entre os adutos.

**Figura 30.** Correlação entre as frequências de estiramento das vibrações O-O ( $\nu_{O-O}$ ) e Ag-O ( $\nu_{Ag-O}$ ) no aduto

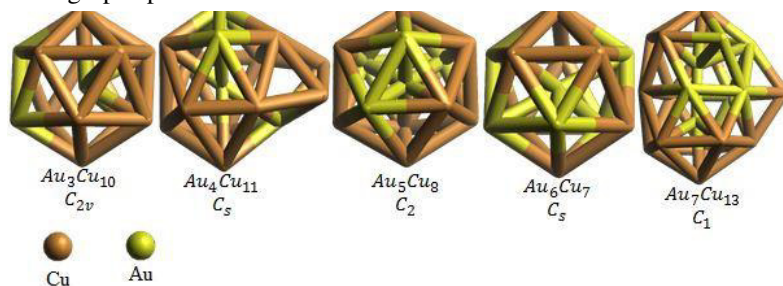


## 4.2 Estruturas Au-Cu

### 4.2.1 Estruturas Au-Cu determinadas pelo GA

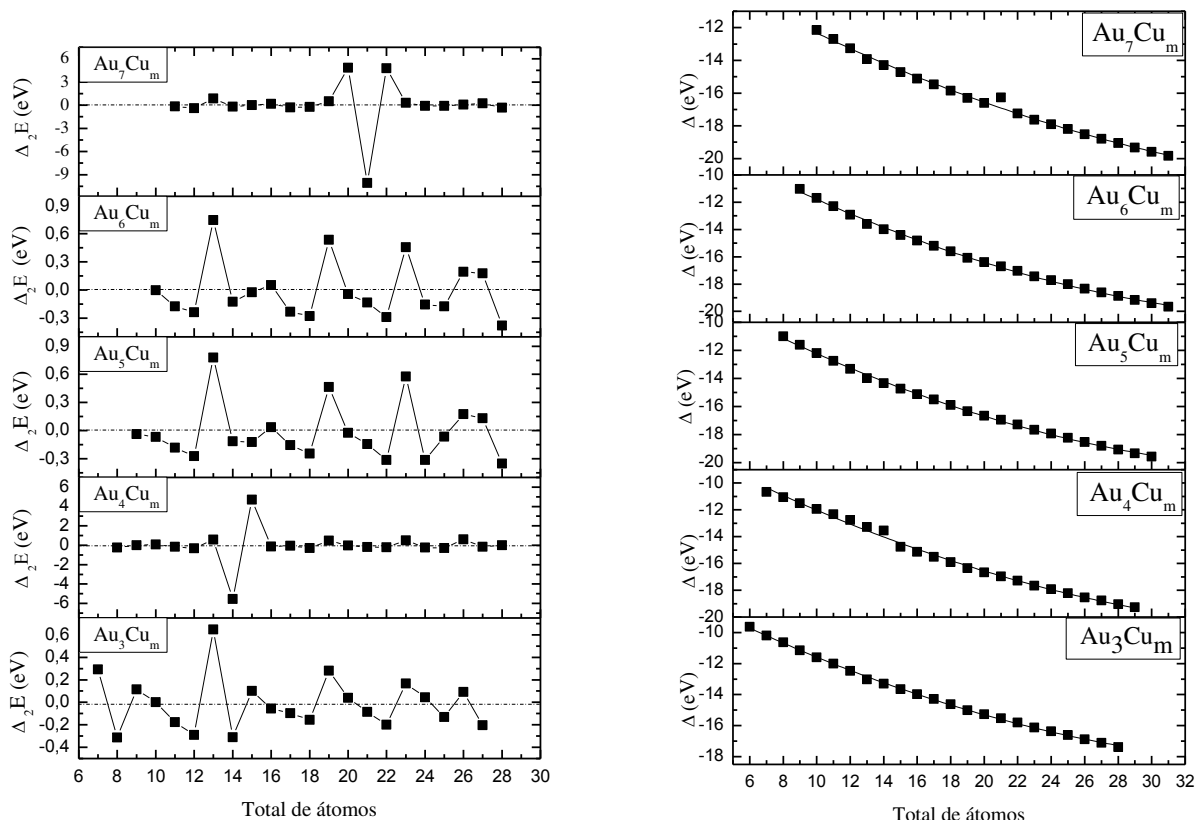
As estruturas dos clusters bimetálicos mais estáveis (Figura 30) entre as séries estudadas, foram os clusters Au<sub>3</sub>Cu<sub>10</sub>, Au<sub>5</sub>Cu<sub>8</sub> e Au<sub>6</sub>Cu<sub>7</sub> com 13 átomos, Au<sub>4</sub>Cu<sub>11</sub> com 15 átomos e Au<sub>7</sub>Cu<sub>13</sub> com 20 átomos, ao considerarmos a segunda diferença de energia,  $\Delta_2E$  (Figura 31). Além desses clusters citados, há outros também de particular estabilidade em virtude dos átomos de Cu estabilizar o cluster, vista que conforme a quantidade de cobre aumenta no sistema, a energia de excesso,  $\Delta$  (Figura 31) abaixa, explicando em nível GA em parte, a estabilidade particular de estruturas maiores como Au<sub>7</sub>Cu<sub>13</sub>, Au<sub>5</sub>Cu<sub>18</sub> e Au<sub>6</sub>Cu<sub>17</sub>.

**Figura 31.** Clusters mágicos bimetálicos de Au-Cu de particular estabilidade, com a sua estequiometria bem com seus respectivos grupos pontuais de simetria





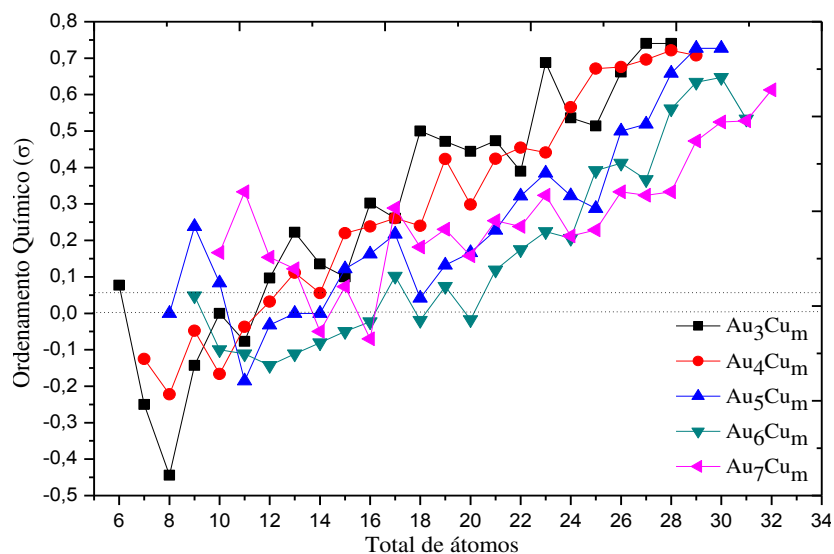
**Figura 32.** Segunda diferença de energia ( $\Delta_2 E$ ) (esquerda) e energia de excesso ( $\Delta$ ) dos clusters bimetalicos de Au-Cu. Os picos na segunda diferença de energia correspondem às estruturas de estabilidade particular



Estes agregados apresentam com certa frequência estruturas com geometria icosaédrica (regular ou irregular), bem como as estruturas cuboctaédricas de simetria  $T_d$ , correspondendo então as estruturas de Wilson et al (WILSON; JOHNSTON, 2002) com 13 e 55 átomos e Hsu (HSU; LAI, 2006) ou estruturas de baixa simetria como grupos  $C_n$  ou  $C_s$ , principalmente em estruturas com larga quantidade de cobre, sendo portanto, um dos seus efeitos da adição de cobre a redução da simetria do sistema (WU; CAI; SHAO, 2009). As estruturas de um modo geral segregam segundo o padrão núcleo-camada, com uma camada de cobre e núcleo de ouro ou segundo o padrão *subcluster* segregado, em que os átomos de ouro e cobre formam uma interface, se assemelhando a dois agregados presentes na mesma molécula. A formação de interfaces ocorre em geral nos agregados bimetalicos, em que a quantidade de cobre é igual à de ouro, em vista de uma possível competição entre as ligações Au-Au e Au-Cu e a energia de superfície do ouro ser menor que à do cobre, o que formaria

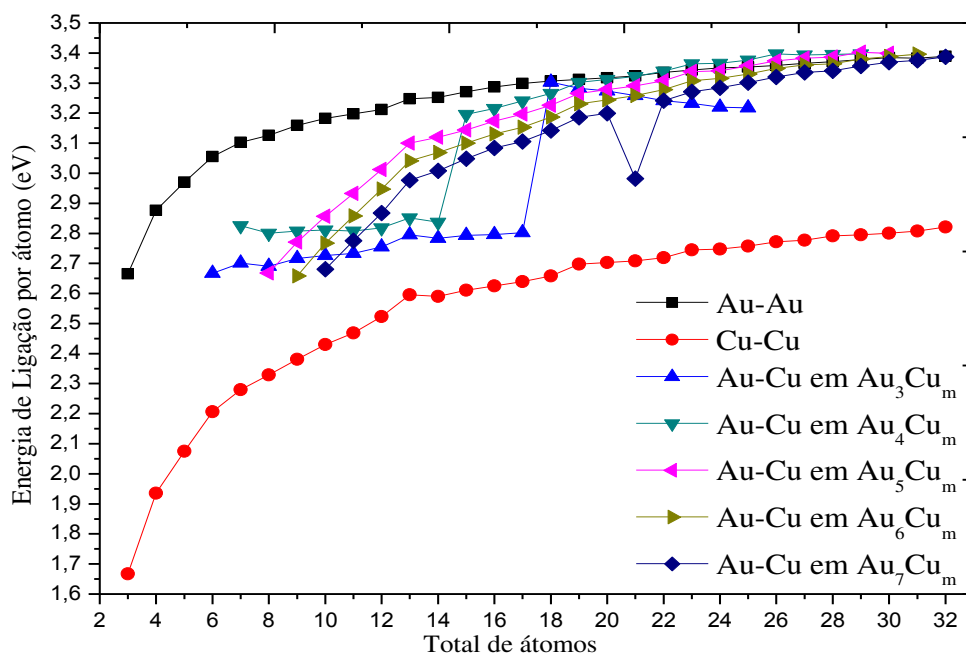
a interface, como uma via de redução de efeitos estéricos (LORDEIRO et al., 2003; PANIZON; FERRANDO, 2016; RODRIGUES et al., 2008).

**Figura 33.** Padrão de ordenamento ( $\sigma$ ) em que valores positivos correspondem às estruturas segregadas, valores de  $\sigma$  próximos de zero à mistura e valores negativos à estruturas com formação de interfaces.



A presença de estruturas com segregação *core-shell* ocorre em estruturas com largo excesso de cobre, em que as ligações Au-Au e Au-Cu passam a ser mais intensas, implicando que efeitos relacionados à energia de superfície dos dois átomos não são determinantes para a segregação, além disso, em clusters maiores, as ligações Au-Au e Au-Cu competem entre si em termos de energia de ligação (TRAN; JOHNSTON, 2009; ZHANG; FOURNIER, 2006) e a ligação Cu-Cu é mais facilmente formada nos clusters que as Au-Cu e Cu-Cu (Figura 32), gerando, portanto, possíveis dispersões de átomos de ouro em clusters com quantidade inferior à 20 átomos de Cu (DARBY et al., 2002b). A facilidade de formação das ligações Cu-Cu em comparação com as demais ligações no cluster é refletida no padrão de ordenamento químico (Figura 33) em que se confirma a forte tendência à segregação em clusters com alto teor de cobre e a tendência à formação de interfaces Au-Cu em clusters com teores de cobre igual ou inferior à composição de ouro, neste caso a energia de superfície média dos átomos contribui para a formação de interfaces Au-Cu, quando a quantidade de átomos de Au está próximas ou igual à de Cu no cluster, nestas estruturas que prevalecem a formação de subcluster segregado, a energia de superfície média dos átomos não é o fator determinante para a ligação, mas sim a intensidade das energias de ligações por átomo das ligações homonucleares (Au-Au e Cu-Cu) e heteronucleares (Au-Cu) existentes no cluster.

Figura 34. Energia de ligação dos clusters bimetálicos de Au-Cu e monometálicos de Au e Cu



#### 4.2.2 Análise das ligações e estabilidade dos clusters mágicos de Au-Cu

A Tabela 13 demonstra o comprimento médio das ligações dos clusters bimetálicos de particular estabilidade obtidos à nível GA. Para o cálculo do desvio, consideramos o comprimento das ligações de estruturas análogas de clusters bimetálicos de Au-Cu, cujo comprimento das ligações Au-Au, Au-Cu e Cu-Cu foram respectivamente 2,80 Å; 2,68 Å e 2,61 Å, determinadas experimentalmente através de EXAFS (MEITZNER et al., 1985; WANG et al., 2013). Considerando os dados experimentais obtivemos desvios relativamente altos em relação no que diz respeito às ligações Au-Au determinadas por meio do GA, entretanto para as ligações Au-Cu e Cu-Cu obtivemos desvios aceitáveis, o que significa que o GA descreveu com precisão as ligações Cu-Cu apresentando baixos desvios médios. Os desvios encontrados na Tabela 6, entretanto se encontram de acordo com outros trabalhos computacionais que utilizaram metodologias em nível DFT-GGA e GA que apresentam resultados similares para tais comprimentos de ligação (HSU; LAI, 2006; WU; CAI; SHAO, 2009), implicando que as metodologias então utilizadas são acuradas para a descrição da ligação metálica nos clusters bimetálicos estudados.

Ao otimizarmos as estruturas de maior estabilidade, o desvio do comprimento de ligação Au-Au e Au-Cu calculado em relação ao experimental diminuem (Tabela 14),

embora os desvios relacionados ao comprimento das ligações Cu-Cu aumentam em relação ao GA, implicando que similarmente aos clusters Au-Ag o GA descreveu melhor as ligações homonucleares Cu-Cu e Ag-Ag enquanto a metodologia DFT, foi mais bem sucedida ao descrever as ligações Au-Cu, por considerar os efeitos relativísticos associados à essa ligação.

**Tabela 13.** Comprimento médio das ligações Au-Au, Au-Cu e Cu-Cu obtidas a nível GA comparadas à valores experimentais típicos das ligações Au-Au, Au-Cu e Cu-Cu.

Cluster	Parâmetros de Ligação					
	d(Au-Au)		d (Au-Cu)		d (Cu-Cu)	
	Calculado	Desvio (%)	Calculado	Desvio (%)	Calculado	Desvio (%)
Au <sub>3</sub> Cu <sub>10</sub>	2,686	-4,08	2,507	-6,46	2,597	-0,51
Au <sub>4</sub> Cu <sub>11</sub>	2,507	-10,47	2,570	-4,12	2,681	2,73
Au <sub>5</sub> Cu <sub>8</sub>	2,504	-10,56	2,567	-4,23	2,667	2,17
Au <sub>6</sub> Cu <sub>7</sub>	2,501	-10,67	2,569	-4,13	2,637	1,03
Au <sub>7</sub> Cu <sub>13</sub>	2,517	-10,11	2,549	-4,87	2,708	3,75

**Fonte.** Baseado em (MEITZNER et al., 1985; NAGY et al., 2015; WANG et al., 2013)

**Tabela 14.** Comprimento médio das ligações Au-Au, Au-Cu e Cu-Cu obtidas a nível DFT comparadas à valores experimentais

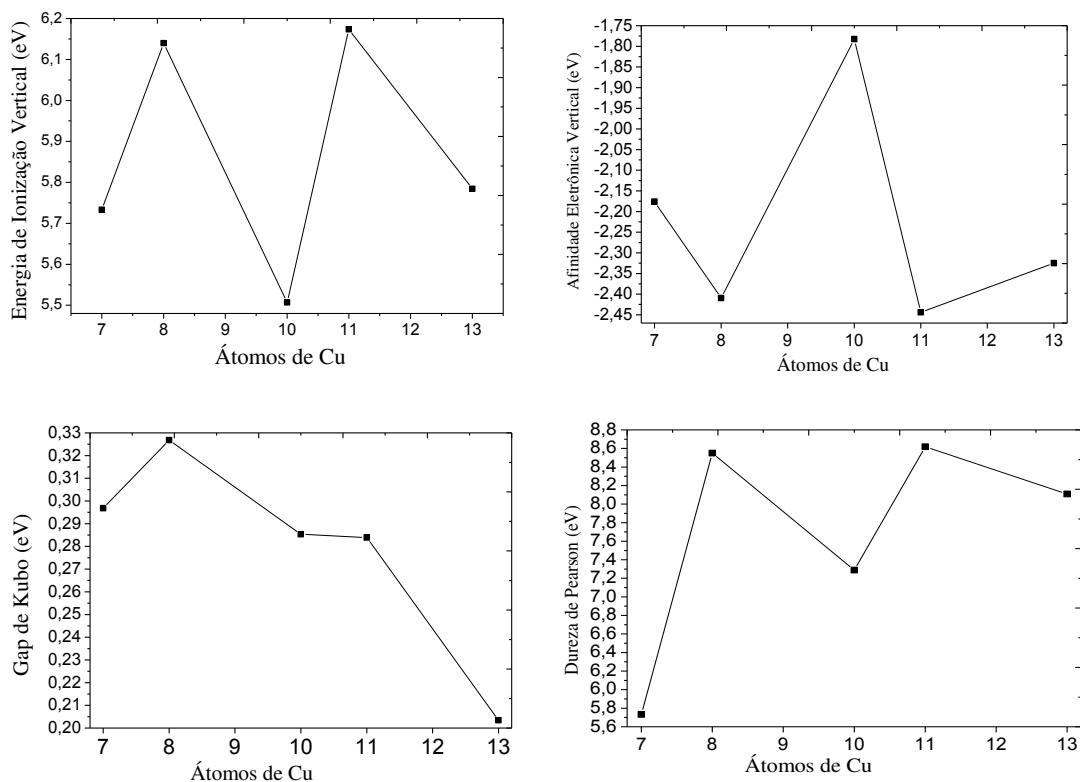
Cluster	Parâmetros de Ligação					
	d(Au-Au)		d (Au-Cu)		d (Cu-Cu)	
	Calculado	Desvio (%)	Calculado	Desvio (%)	Calculado	Desvio (%)
Au <sub>3</sub> Cu <sub>10</sub>	-	-	2,833	5,72	2,523	-3,35
Au <sub>4</sub> Cu <sub>11</sub>	2,978	6,37	2,646	-1,27	2,493	-4,48
Au <sub>5</sub> Cu <sub>8</sub>	2,922	4,35	2,633	-1,75	2,510	-3,83
Au <sub>6</sub> Cu <sub>7</sub>	2,958	5,64	2,631	-1,81	2,510	-3,84
Au <sub>7</sub> Cu <sub>13</sub>	2,883	2,97	2,672	-0,29	2,534	-2,90

**Fonte.** Baseado em (MEITZNER et al., 1985; NAGY et al., 2015; WANG et al., 2013)

Ao analisarmos a afinidade eletrônica e o potencial de ionização das ligas bimetálicas de Au-Cu (Figura 36) observamos que estas em geral apresentam um comportamento periódico. Pode-se entender esse comportamento ao analisarmos o comportamento do gap de Kubo (Figura 36) em que a presença de 8 átomos de cobre na liga diminui o caráter metálico da liga, entretanto, após esse limiar a adição de Cu no sistema passa a possuir um efeito contrário diminuindo o gap de Kubo, implicando em aumento do caráter metálico do cluster. Portanto, o cobre passa a possuir dois efeitos sobre o caráter metálico nos clusters bimetálicos de aumentar o gap de Kubo com até 9 átomos de cobre e abaixar o gap de Kubo a partir de

10 átomos, o que gera como consequência, o comportamento periódico do Potencial de ionização e afinidade eletrônica adiabática vertical.

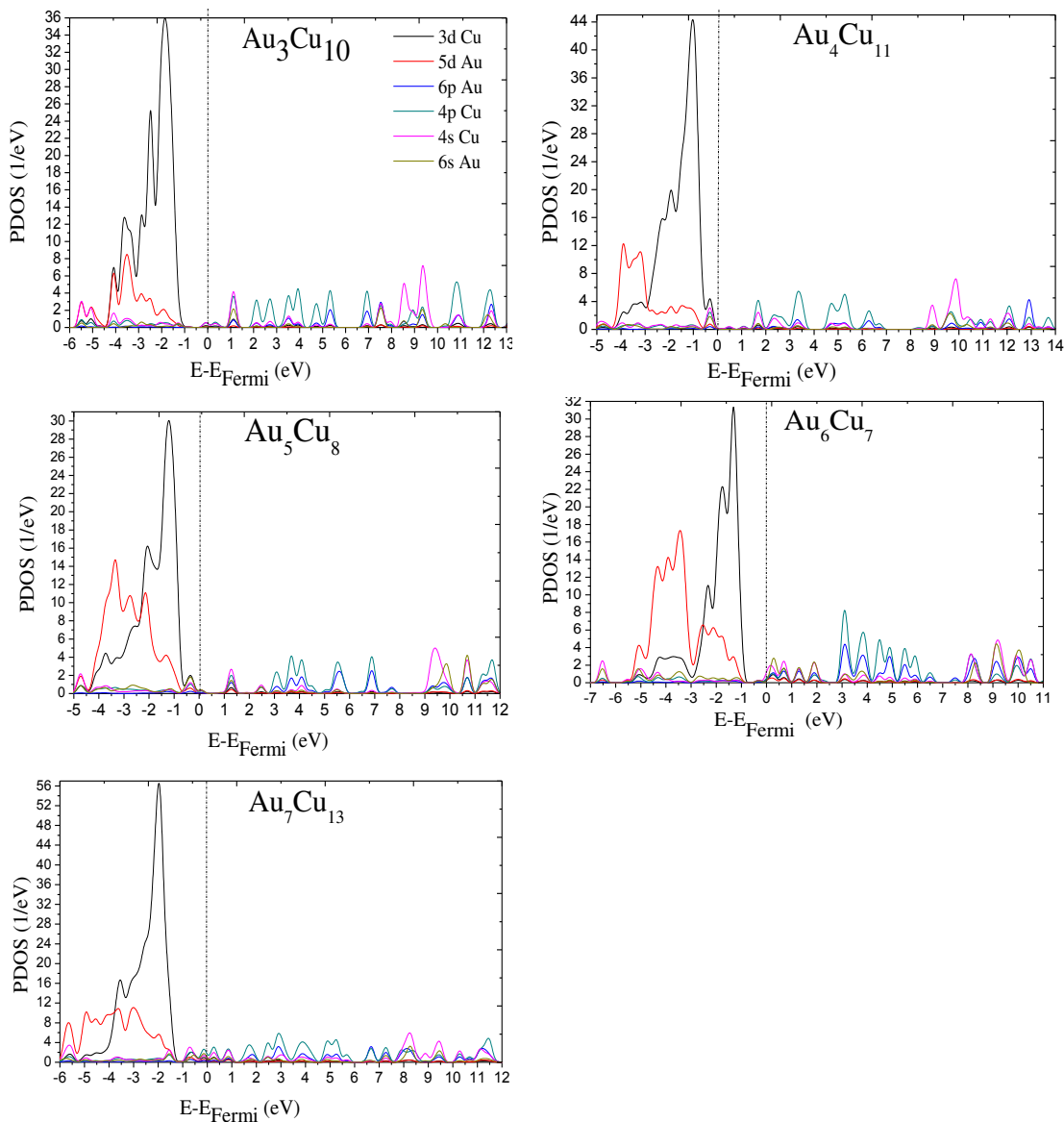
**Figura 35.** Energia de Ionização e Afinidade Eletrônica Vertical, Gap de Kubo e Dureza de Pearson dos clusters bimetálicos de Au-Cu de maior estabilidade



Analogamente aos clusters de Au-Ag, os de Au-Cu tendem a se comportar como bases duros de Lewis, vista que possuem uma tendência maior à ceder do que a aceitar elétrons. Esse efeito é relacionado à polarização existente entre as ligações Au-Cu, que ocasiona a separação das bandas d do Au e Cu (Figura 19) antes sobrepostas nos *clusters* bimetálicos de Au-Ag, em virtudes das ligações serem fracamente polares, quase apolares, implicando em ligações covalentes mais intensas (ZHAO et al., 2015). Similarmente ao observado nos clusters bimetálicos de Au-Ag as interações d-d existentes nos clusters bimetálicos de Au-Cu se intensificam de acordo com a quantidade de Cu existente na estrutura, resultados de efeitos relativísticos que estabilizam os átomos de ouro e cobre, (AUTSCHBACH et al., 2002; FERRANDO; FORTUNELLI; ROSSI, 2005) de efeitos sinérgicos estabilizadores (NIKOLAEV et al., 2015) e uma maior quantidade de ligações Au-Cu existentes no sistema. A intensidade da interação entre as bandas d do ouro e do cobre

resulta em formações de hibridizações entre os orbitais s, p e d, verificadas pelas sobreposições das respectivas densidades parciais de estados dos orbitais, próximo ao nível de Fermi. A interação entre os orbitais d de ambos os átomos determina a intensidade das ligações hibridizadas, em que estas são mais intensas quando as interações d-d são de menor intensidade, conforme mostra a PDOS (Figura 37).

**Figura 36.** Densidade parcial de estados (PDOS) dos orbitais de valência dos clusters de maior estabilidade particular em que o nível de Fermi corresponde ao zero

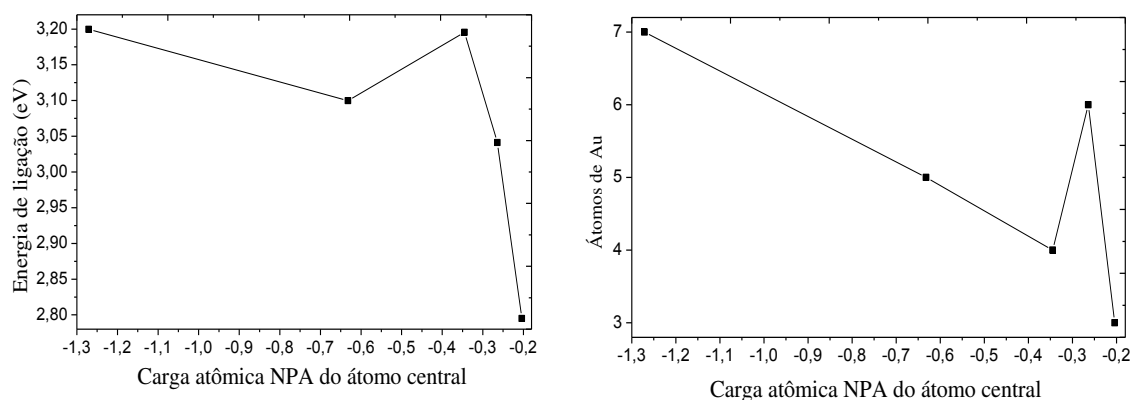


As hibridizações *spd* bem como as expansões da camada de valência do orbital s para p são confirmadas através do esquema de análise de cargas NPA, em que nota-se orbitais p hibridizados com orbitais d e s em ligações Au-Cu e Cu-Cu. A análise de cargas revelou

ainda a transferência de cargas (TRAN; JOHNSTON, 2009) entre os átomos de cobre para os átomos de ouro, ocorrendo em alguns casos a concentração de cargas em átomos de cobre que se encontram ligados diretamente ao centro de ouro metálico, bem como o do próprio ouro central, reflexos do ouro atuar como receptor de elétrons, ao retirar densidade eletrônica. Similarmente ao observado nos clusters bimetálicos de Au-Ag mágicos, houve uma concentração de cargas nos átomos de ouros central de cada cluster, (ver Tabela 14) essa concentração é ocasionada por uma barreira de cargas positivas, o que gera uma transferência de cargas apreciável entre os átomos de ouro e cobre. O ouro portanto, atua como forte receptor de elétrons (HEARD; JOHNSTON, 2013), retira densidade eletrônica dos átomos de cobre próximo à ele, implicando em sua inativação como sítio reacional.

O acúmulo de cargas no cluster, entretanto, diminui conforme a intensidade da energia de ligação por átomo e a quantidade de Au presente no cluster bimetálico aumenta, implicando que o fenômeno da concentração de cargas nos clusters de Au-Cu, ocorrerá de forma mais intensa em estruturas com baixa quantidade de átomos de Au e baixas intensidades de energia de ligação por átomo (Figura 38).

**Figura 37.** Correlação entre energia de Ligação (esquerda) e quantidade de átomos de Au no cluster, em função da carga atômica NPA do átomo central



A análise do gap HOMO-LUMO demonstrou que os elétrons  $\beta$  e  $\alpha$  se alternam quanto ao papel de estabilizar os clusters bimetálicos de Au-Cu, à exceção do  $Au_7Cu_{13}$ , que por possuir configuração singleto os elétrons  $\alpha$  são os únicos responsáveis pela estabilidade, assim como sua reatividade, o que nos permite organizar os clusters em ordem crescente de estabilidade da seguinte forma:  $Au_7Cu_{13} > Au_4Cu_{11} > Au_6Cu_7 > Au_5Cu_8 > Au_3Cu_{10}$ .

Analisando esta fila de reatividade, observa-se que entre os mais estáveis correspondem às estruturas de 13 átomos, enquanto a mais reativa, a estrutura  $Au_7Cu_{13}$ , com 20 átomos, implicando que, quanto menor o tamanho do cluster mais estável e entre os estáveis com 13, uma maior quantidade de cobre no cluster, implica um aumento no Gap HOMO-LUMO, e como nos clusters de Au-Ag, um aumento do teor de Cu no sistema, estabiliza-o, corroborando com os dados obtidos em nível GA.

**Tabela 15.** Carga dos átomos centrais dos clusters bimetálicos de Au-Cu mais estáveis estudados para coordenação do átomo central igual a 6, multiplicidade de spin das moléculas, considerando a análise de cargas NPA (*Natural Population Analysis*) e o Gap HOMO-LUMO

Cluster	Carga do átomo central	Multiplicidade de Spin	Gap HOMO-LUMO (eV)	
			<b>a</b>	<b>B</b>
<b>Au<sub>3</sub>Cu<sub>10</sub></b>	-0,204	2	0,02	1
<b>Au<sub>4</sub>Cu<sub>11</sub></b>	-0,345	2	0,52	0,43
<b>Au<sub>5</sub>Cu<sub>8</sub></b>	-0,632	2	0,9	0,41
<b>Au<sub>6</sub>Cu<sub>7</sub></b>	-0,264	2	0,24	0,7
<b>Au<sub>7</sub>Cu<sub>13</sub></b>	-1,271	1	0,37	-

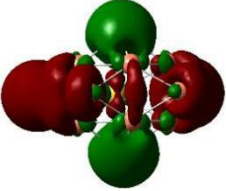
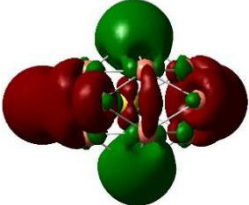
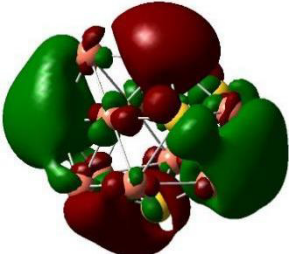
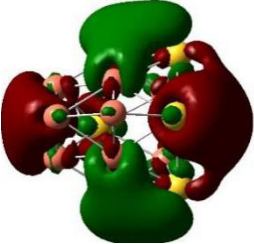
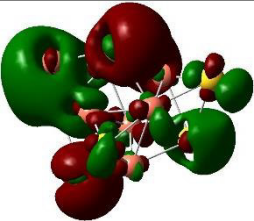
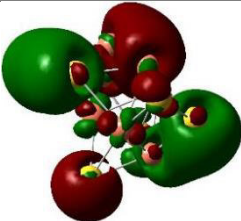
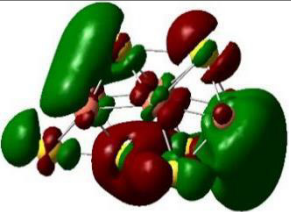
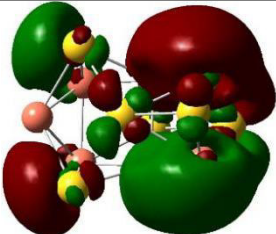
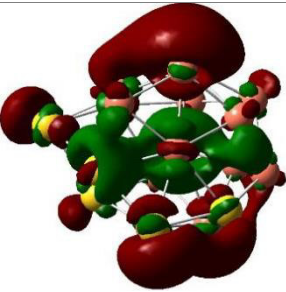
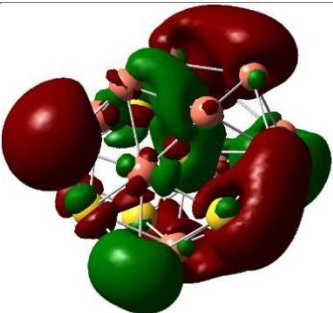
As estruturas  $Au_3Cu_{10}$  e  $Au_7Cu_{13}$ , correspondem também às estruturas de maior e menor concentração de cargas no átomo central respectivamente, o que nos sugere que estruturas com maior concentração de cargas sejam mais estáveis, enquanto que estruturas com baixa concentração de cargas sejam mais reativas, já que nestas estruturas os baixos Gap HOMO-LUMO, (Tabela 16) o que nos sugere reatividade e transferência de cargas do átomo central para os da superfície ocorre de forma mais efetiva.

Analisando a forma dos orbitais HOMO e LUMO (Figura 39), observa-se que as ligações Au-Cu no agregado são formadas a partir da sobreposição dos orbitais  $d_z^2$ , em particular nos átomos que se encontram na superfície, a forma como os orbitais se encontram deslocalizados entre os átomos na superfície sugere que estes possuem um certo caráter aromático. O caráter aromático parece ser determinante para a estabilização dos clusters bimetálicos de ouro e cobre, gerando orbitais moleculares com maior extensão na molécula e Gaps HOMO-LUMO mais elevados. A aromaticidade ocasionada pelos orbitais  $d_z^2$  ocasiona um gap HOMO-LUMO de moderada intensidade, bem como explica de forma satisfatória a fila de estabilidade dos clusters mágicos de ouro-cobre. A aromaticidade, entretanto, não chega a ser tão intensa como nos clusters bimetálicos de ouro e prata, pois



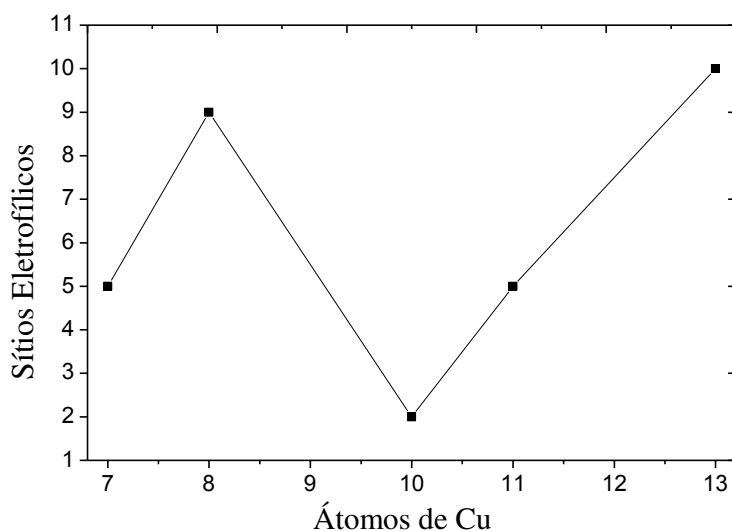
nestes clusters a presença de orbitais  $d_{xy}$  ocasiona um efeito mais intenso, gerado pela possibilidade de ligações  $\pi$  conjugadas.

**Figura 38.** Orbitais HOMO e LUMO dos clusters bimetalicos de Au-Cu de particular estabilidade

Cluster	HOMO	LUMO
Au <sub>3</sub> Cu <sub>10</sub>		
Au <sub>4</sub> Cu <sub>11</sub>		
Au <sub>5</sub> Cu <sub>8</sub>		
Au <sub>6</sub> Cu <sub>7</sub>		
Au <sub>7</sub> Cu <sub>13</sub>		

Os orbitais  $d_z^2$  não ocasionam um efeito intenso em virtude da aromaticidade ser tão somente pela deslocalização de elétrons  $\sigma$ , como descrito por Tsipis et al (TSIPIS, 2005) nos clusters de Al, Boldvrey (BOLDYREV; WANG, 2016) nos clusters de  $\text{CuAl}_4^{-1}$ , Au monometálicos (ZANTI; PEETERS, 2013) e Tanaka em  $\text{Au}_5\text{Zn}^+$  (TANAKA et al., 2003). A aromaticidade implica também na preferência que os clusters bimetálicos de ouro e cobre possuem de apresentar tendência a sofrer ataques eletrofílicos, constituindo esta tendência, aumentando conforme a quantidade de átomos de cobre aumenta até o patamar de 10 em que retrai e volta a aumentar novamente, em que podemos associar, a uma maior e menor extensão do papel da aromaticidade na extensão do sistema conforme verificamos na Figura 40.

**Figura 39.** Quantidade de sítios eletrofílicos dos cluster bimetálicos de Au-Cu em função da quantidade de Cu no cluster



Analogamente aos clusters bimetálicos de Au-Ag, a quantidade de sítios eletrofílicos, não determina qual cluster seria o mais apropriado para uma interação, pois, o fator determinante é o alto valor da eletrofilicidade relativa do sítio eletrofílico, o que implica neste caso que os cluster mais apropriados, considerando somente a eletrofilicidade relativa, seria o cluster  $\text{Au}_4\text{Cu}_{11}$  e  $\text{Au}_6\text{Cu}_7$ , ambos por possuírem elevada E.R. e o pior, o  $\text{Au}_3\text{Cu}_{10}$ , por possuir mais baixa E.R, resultado possivelmente de seu elevado GAP HOMO-LUMO.

Os sítios eletrofílicos em geral correspondem em sua maioria aos átomos de Cu, por em sua maioria se situarem na superfície, entretanto, os átomos de Au podem assumir esse

papel, ocorrendo poucas vezes e com baixa eletrofilicidade relativa, constituindo muitas vezes sítios de ataque nucleofílicos, quando se encontram na superfície do cluster, as únicas exceções são os clusters  $Au_4Cu_{11}$  e  $Au_6Cu_7$ , que por possuírem Gaps HOMO-LUMO de moderada intensidade e apresentaram, uma intensidade de carga menor que a dos átomos de Cu, a transferência de cargas do átomo central para este não é tão eficiente, contribuindo para que este seja um eficiente sítio eletrofílico.

**Tabela 16.** Átomos, cargas e sítios eletrofílicos de maior eletrofilicidade dos clusters bimetálicos de Au-Cu

Cluster	Átomo de maior ER	de ER (Sítio mais eletrofílico)	Sítios Eletrofílicos	Carga (NPA) do sítio mais eletrofílico
$Au_3Cu_{10}$	Cu	1,512	2	0,455
$Au_4Cu_{11}$	Au	8,136	5	0,103
$Au_5Cu_8$	Cu	7,215	9	0,397
$Au_6Cu_7$	Au	8,135	5	0,102
$Au_7Cu_{13}$	Cu	2,410	10	0,150

#### 4.2.3 Interação com oxigênio molecular

Nesta seção discutiremos a interação dos clusters  $Au_3Cu_{10}$ ,  $Au_4Cu_{11}$ ,  $Au_6Cu_{11}$  e  $Au_7Cu_{13}$  com o oxigênio molecular segundo os modelos *end-on*, ponte e Pauling, possíveis mecanismos de adsorção do oxigênio neste cluster.

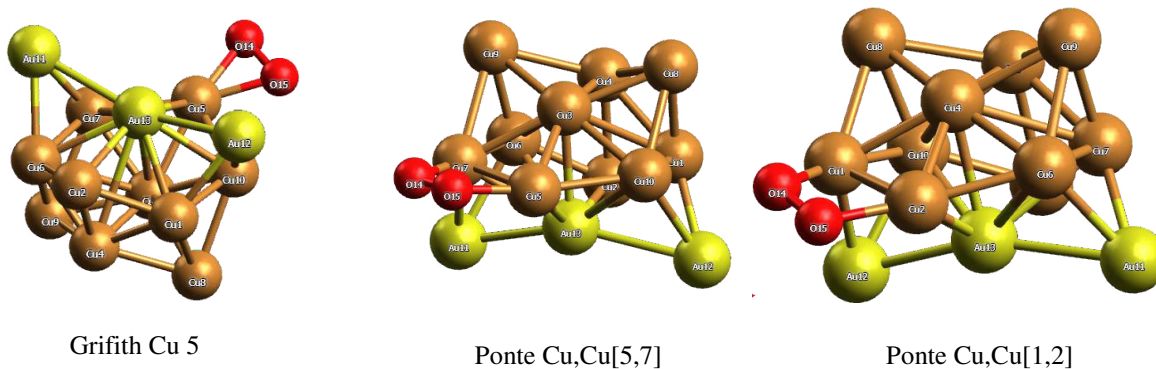
Interação do cluster  $Au_3Cu_{10}$  com oxigênio molecular

O cluster  $Au_3Cu_{10}$  possui 2 sítios disponível para o ataque eletrofílico do oxigênio em sua superfície, em que destes dois o de maior ER (preferencial) é o átomo 2 de Cu com 1,512 o outro 5 com ER de intensidade de 1,4574. Nestes dois sítios e em vizinhos, analisamos a adsorção do oxigênio em *end-on* e ponte, conforme tabela 18 e Figura 41 onde se ilustra a estrutura dos adutos formados entre a interação do cluster com o oxigênio.

**Tabela 17.** Posições Inicial e final e parâmetros energéticos dos adutos bimetálicos de  $Au_3Cu_{10}$  com oxigênio

Posição Inicial	Posição Final	$E_{\text{Adsorção}}$ (eV)	$\Delta E$ (eV)	Polarização de Spin
<i>End-on</i> Cu 2	Grifith Cu 5	-0,307902	0,525981	0,9901
<i>End-on</i> Cu5	Ponte [7,5]	-0,822063	0,01182	0,978385
Ponte Cu, Cu [2,1]	Ponte Cu,Cu [2,1]	-0,833883	0	0,961398
Ponte Cu[7,5]	Ponte Cu,Cu [7,5]	-0,832936	0,000947	0,984154

**Figura 40.** Estrutura final dos adutos formados da interação do cluster  $Au_3Cu_{10}$  com o oxigênio molecular.



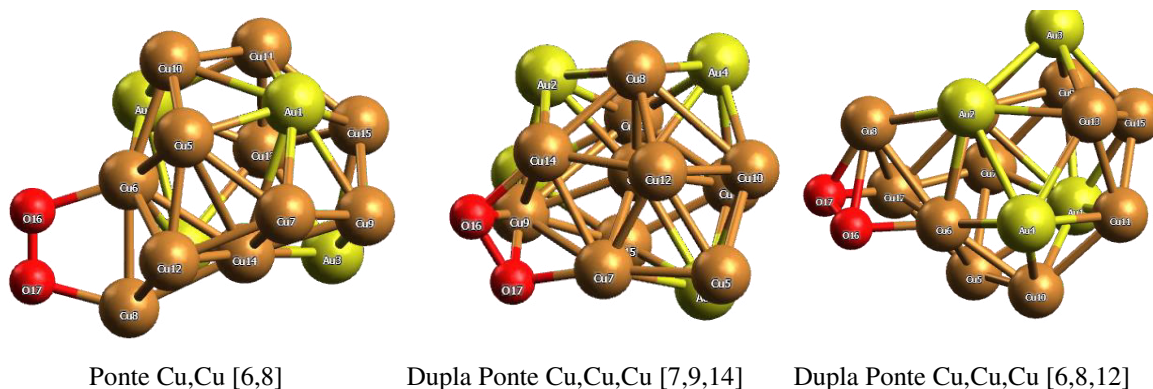
Ao interagir-se o cluster  $Au_3Cu_{10}$  com oxigênio, observou-se que a posição mais favorecida foi a posição em que este interagiu em ponte nos átomos 2 e 1 de Cu, em relação às demais posições. Analogamente ao cluster  $Au_3Ag_{10}$  houve a mudança de conformação *end-on* para ponte proposta por Kinoshita (KINOSHITA, 1992), mas houve também a mudança de conformação de *end-on* para o modelo de Griffith, em que o oxigênio liga-se a um centro metálico, este modelo entretanto foi o mais desfavorecido, energeticamente em detrimento aos demais modelos em ponte. Isto pode ser compreendido se observarmos que os átomos 1 e 2 de Cu são átomos de baixa densidade de spin de Mulliken, que é um fator relevante para a adsorção do oxigênio no cluster, possuindo densidades de spin de intensidade 0,049231 (átomo 2 de Cu) e 0,048828 (átomo 4 de Cu). Em contrapartida os átomos que formam a ponte, os átomos 1 e 7 de Cu possuem densidade de spin de 0,189310 e 0,189050 respectivamente, como a densidade de spin do átomo 1 é a maior da estrutura e o átomo 2 é o sítio eletrofílico de mais elevada ER, esta estrutura é favorecida em relação às demais. Não obstante, as três estruturas podem coexistir ou interconverterem-se entre si, haja vista, a energia de adsorção entre elas é muito próxima em específico, as estruturas em ponte Cu,Cu [2,1] e Ponte Cu,Cu[5,7], que são as que possuem energia de adsorção mais similares entre as conformações em ponte.

#### Interação do cluster $Au_4Cu_{11}$ com oxigênio molecular

O cluster  $Au_4Cu_{11}$  possui 9 sítios eletrofílicos em que os sítios de mais elevada ER correspondem aos átomos 6 e 14 de Cu com ER de intensidade relativa de 7,2149 e 6,9108. Nestes dois átomos adsorveu-se oxigênio molecular segundo os modelos *end-on*. Para adsorção em modelo ponte considerou-se além dos átomos 6 e 14 de Cu os átomos 7 e 12 por proximidade entre os sítios de elevada ER. Os adutos formados pela interação do

oxigênio com o cluster estão presentes na Figura 42 e os respectivas posições iniciais e finais e energia de adsorção dos adutos na tabela 19.

**Figura 41.** Estrutura dos adutos formados através da interação do cluster Au<sub>4</sub>Cu<sub>11</sub> com oxigênio molecular



**Tabela 18.** Posições iniciais e finais dos adutos, energia de adsorção da interação do oxigênio com o cluster Au<sub>4</sub>Cu<sub>11</sub>

Posição Inicial	Posição Final	$\Delta E$ (eV)	$E_{\text{Adsorção}}$ (eV)	Polarização de Spin
Cu 14 <i>end-on</i>	Dupla ponte Cu [7,9,14]	0,003399	-1,055325	0
Cu 6 <i>end-on</i>	Ponte Cu [6,8]	1,473089	0,414365	1,443091
Ponte Cu,Cu [7,14]	Dupla ponte Cu [7,9,14]	0	-1,058724	0
Ponte Cu,Cu [6,12]	Dupla ponte Cu [6,8,12]	1,125225	0,066501	0

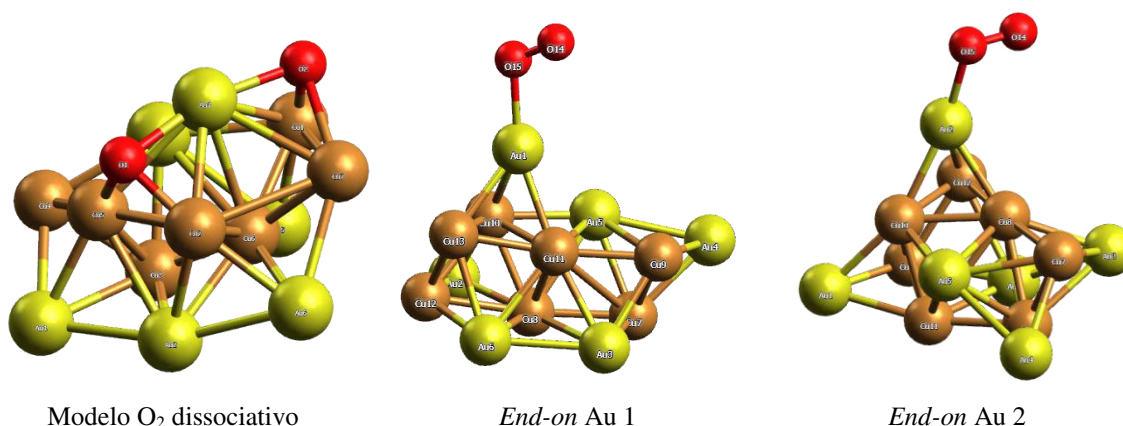
Ao interagir-se o cluster Au<sub>4</sub>Cu<sub>11</sub> com oxigênio observou-se que esta superfície, favorece as adsorções em ponte e dupla ponte, em que a conformação em dupla ponte em que o oxigênio se liga aos átomos 7, 9 e 14 de Cu, é a mais favorecida do ponto de vista energético, isto é, possui menor energia de adsorção. Diferentemente dos casos até então discutidos, em que o oxigênio poderia se adsorver de mais de uma forma na superfície do cluster, uma vez que todos os mecanismos propostos de adsorção eram viáveis, neste caso somente a adsorção em dupla ponte nos átomos 7, 9 e 14 de cobre pode ocorrer. A mudança de conformação ocorre pelo átomo 9 de Cu pode ser compreendida, pelo fato do átomo, a princípio possuir maior densidade de spin, bem como ser um sítio de ER moderada, bem como possuir densidade de spin de Mülliken apreciável, tornando esse sítio mais favorecidos que os demais, além disso, esses três sítios estão quase que coplanares ao formarem a dupla ponte com o clusters. A coplanaridade dos átomos metálicos contribui para a formação da estrutura em dupla ponte, motivo pelo qual a estrutura o aduto em dupla ponte

Cu,Cu,Cu[6,8,12], a princípio, pode ser formado a partir do aduto em ponte Cu,Cu[6,12], entretanto tal aduto não pode ser considerado como possível, haja vista que este aduto possui uma energia de adsorção positiva, indicando que este não pode ser formado. Em contrapartida, o único aduto possível de ser formado é o aduto em dupla ponte, Cu,Cu,Cu[7,9,14], em que o aduto em ponte Cu,Cu[7,14] funcionaria a princípio como intermediário de reação, isto sugere que o único produto passível de ser formado na ORR seria a água, bem como o cluster oxidaria a água exclusivamente via mecanismo  $4e^-$ .

#### Interação do cluster $Au_6Cu_7$ com oxigênio molecular

O cluster  $Au_6Cu_7$  possui 5 sítios de ataque eletrofílico situados nos átomos de Au, destes dois sítios são de elevada ER, que correspondem aos átomos 1 e 2 de Au. Nestes sítios adsorveu-se o oxigênio, segundo os modelos de *end-on* e ponte, conforme, Figura 43 as energias de adsorção e posições iniciais e finais e polarização do spin dos adutos estão presentes na tabela 20.

**Figura 42.** Estrutura final dos adutos formados resultantes da interação entre  $Au_6Cu_7$  e oxigênio molecular. Na linha abaixo o modelo ao qual o oxigênio se adsorve em cada estrutura.



**Tabela 19.** Posições iniciais e finais dos adutos, energia de adsorção da interação do oxigênio com o cluster  $Au_6Cu_7$

Posição Inicial	Posição Final	$\Delta E$ (eV)	E (Adsorção) (eV)	Polarização de Spin
Au 1 end_on	Au 1 end-on	215,071979	0,278957	1,340647
Au 2 end-on	Au 2 end-on	214,570908	-0,222114	1,274636
Ponte Au[1,2]	Dissociação do O <sub>2</sub>	0	-214,793022	-0,033573

Ao interagir-se o cluster com o oxigênio nas posições *end-on* e ponte observou-se que as posições em *end-on* são desfavorecidas e as adsorção em ponte não ocorre, havendo uma quebra das ligações O-O no cluster e favorecendo adsorção do oxigênio segundo o modelo dissociativo. O modelo de adsorção dissociativo pode ser compreendido se considerado que o oxigênio reconhece sítios de elevada densidade de spin como preferenciais para a adsorção embora as posições em *end-on* em ambos os clusters foram mantidas, induzindo a pensar que nestes átomos, a densidade de spin é alta, entretanto, essa manutenção da conformação ocorre, simplesmente por esses sítios serem os de mais elevada ER, também preferenciais.

Ao ocorrer a dissociação, ocorre um rearranjo do átomo de oxigênio na estrutura, levando os átomos de oxigênio ligarem-se inicialmente ao átomo 4 de Au por possuir fundamentalmente ER moderada 1,02 e nos átomos de Cu mais próximos pelo princípio da densidade de spin ser superior ao do átomo 4 de Au. Este fator acaba por ser bem mais relevante e estabilizando o aduto mais fortemente em relação aos demais modelos, e acaba por inibir as demais formas de adsorção passíveis de ocorrer no cluster.

#### Interação do cluster Au<sub>7</sub>Cu<sub>13</sub> com oxigênio molecular

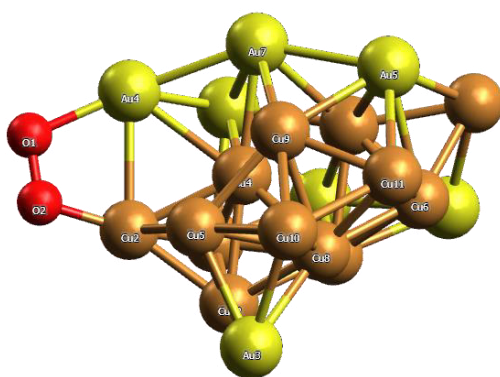
O cluster Au<sub>7</sub>Cu<sub>13</sub> possui 10 sítios eletrofílicos disponíveis para a adsorção do oxigênio em superfície, em que o sítio de mais alta ER é o átomo 9 de Cu, com intensidade 2,30. Portanto realizou-se a adsorção do cluster em *end-on* considerando os átomos 9 e 6 de Cu, por possuírem as maiores ER do cluster, para a adsorção em ponte considerou-se os átomos 15 e 17 de Cu, também pelo mesmo princípio de elevada ER. Considerou-se ainda avaliação do aduto provavelmente formado segundo o modelo de Griffith, adsorvendo o oxigênio no átomo 9 de Cu no cluster. As estruturas adutos formados entre os átomos de oxigênio o cluster estão presentes na Figura 44 e na tabela 21, as posições iniciais e finais do aduto na interação e as energias de adsorção dos adutos.

**Tabela 20.** Posições iniciais e finais dos adutos, energia de adsorção da interação do oxigênio com o cluster Au<sub>7</sub>Cu<sub>13</sub>

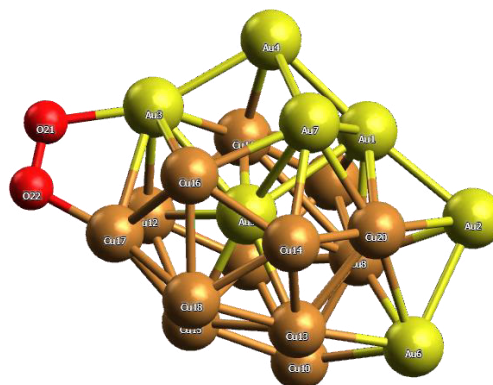
Posição Inicial	Posição Final	$\Delta E$ (eV)	E (Adsorção) (eV)	Polarização de Spin
Cu 9 <i>end-on</i>	Ponte Cu,Au [9,4]	0,093381	-1,560578	0,75325
Cu 6 <i>end-on</i>	Ponte Au,Cu [3,17]	1,243036	-0,410923	0,795932
Cu 9 Griffith	Dupla Ponte Cu [8,9,10,19]	0	-1,653959	0
Ponte Cu [15,17]	Tripé Cu[15,17,18]	0,883181	-0,770778	0



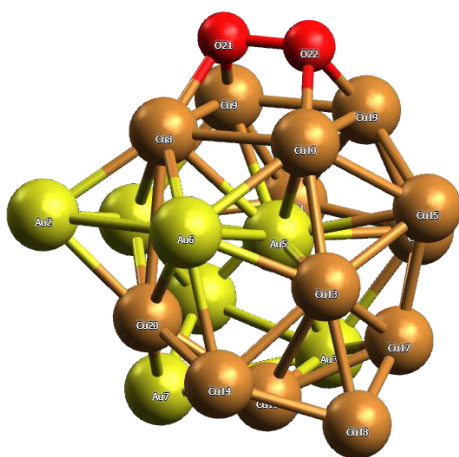
**Figura 43.** Estrutura final dos adutos formados resultantes da interação entre Au<sub>6</sub>Cu<sub>7</sub> e oxigênio molecular. Na linha abaixo o modelo ao qual o oxigênio se adsorve em cada estrutura.



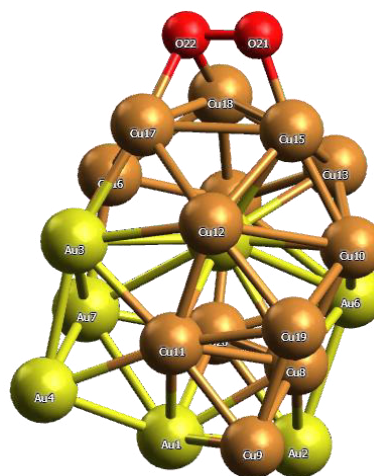
Ponte Cu,Au[9,4]



Ponte Au,Cu[3,17]



Dupla Ponte Cu[8,9,10,19]



Tripé Cu[15,17,18]

Ao interagirmos o cluster com o oxigênio molecular observou-se as estruturas inicialmente propostas não foram favorecidas, ocorrendo uma mudança conformacional das estruturas em *end-on* para ponte, Griffith para dupla ponte e ponte para tripé. Entre os modelos propostos somente os mais favoráveis para a adsorção foi o modelo Griffith que converteu para dupla ponte e o átomo Cu 9 que adsorve o O<sub>2</sub> em *end-on* e converte-se para dupla ponte, possuindo energias de adsorções próximas, podendo este dois adutos competirem entre si, ou coexistirem durante o processo de adsorção, embora a adsorção segundo o modelo de Griffith seja a preferencial, pois esta gera o aduto, com menor energia de adsorção.



A estabilidade do aduto gerado pelo modelo de Griffith, pode ser compreendida levando em consideração que oxigênio adsorvido no cluster doa densidade de carga para os átomos que compõem a dupla ponte, a doação de densidade eletrônica fica distribuída entre os átomos que compõem a ponte ocasionado uma deslocalização eletrônica entre os átomos, fortalecendo as ligações metal-oxigênio existentes no adsorbato, essa deslocalização é criada a princípio em virtude dos sítios formadores da ponte serem a exceção do átomo 9 de Cu todos sítios nucleofílicos, motivo pelo qual esta estrutura é mais favorecida em virtude da doação do oxigênio para o metal ser mais eficiente. A estabilização da estrutura pela deslocalização eletrônica, sobrepõe qualquer efeito da elevada ou moderada ER ou relacionado à densidade de spin explicando, portanto como a estrutura em ponte não possui a deslocalização eletrônica em torno dos átomos que constituem a ponte, portanto, esta é desfavorecida em relação à dupla ponte.

Comparação entre os adutos preferenciais para adsorção do oxigênio molecular

Considerando os diferentes adutos preferenciais formados pela adsorção dos clusters bimetálicos de Au-Cu com oxigênio molecular, verificou-se que o aduto mais estável corresponde ao aduto formado pelo cluster Au<sub>7</sub>Cu<sub>13</sub> com o átomo de O<sub>2</sub> formando uma dupla ponte com os átomos de Cu, conforme tabela 22.

**Tabela 21.** Carga total sob o oxigênio e átomos metálicos ligados ao oxigênio, Gap HOMO-LUMO e energia do HOMO dos adutos formados entre os clusters bimetálicos e o O<sub>2</sub>

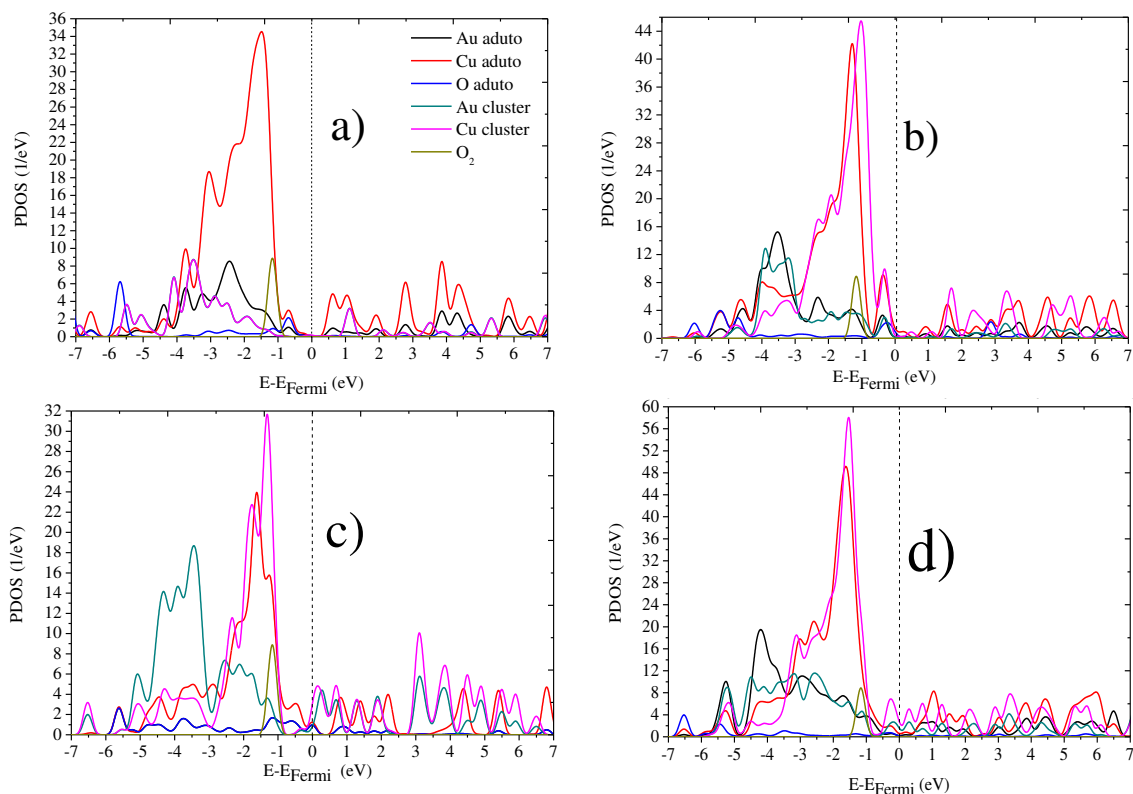
Cluster	q <sub>total</sub> sob o O <sub>2</sub>	q <sub>total</sub> sob os átomos metálicos ligados ao O <sub>2</sub>	E <sub>HOMO</sub> (eV)		GAP HOMO-LUMO	E <sub>adsorção</sub> (eV)
			Orbital α	Orbital β		
Au <sub>3</sub> Cu <sub>10</sub>	-0,577	0,723	-4,86	-4,73	0,95	-0,833883
Au <sub>4</sub> Cu <sub>11</sub>	-0,919	0,951	-4,64	-4,69	0,49	-1,058724
Au <sub>6</sub> Cu <sub>7</sub>	-1,572	1,178	-5,08	-5,28	0,92	-214,793022
Au <sub>7</sub> Cu <sub>13</sub>	-1,066	1,533	-4,81		0,46	-1,653959

Contrariando, a tendência dos clusters bimetálicos de Au-Ag, nos clusters bimetálicos de Au-Cu, uma energia de adsorção mais baixa corresponde, a um gap HOMO-LUMO mais baixo também, em que se constitui como única exceção o aduto de menor energia de adsorção, formado pela dissociação do cluster. Este aduto é estabilizado conforme fora

mencionado na seção referente à adsorção deste cluster, por deslocalização eletrônica de elétrons de orbitais, ocasionando intensa doação eletrônica dos orbitais  $p_z$  do oxigênio para os  $d_z^2$  dos átomos metálicos envolvidos nas formações de ponte e dupla ponte.

A doação eletrônica do oxigênio para o metal, via retrodoação  $\pi$  dos átomos de oxigênio para os átomos de Cu, diminui a DOS do cluster em relação ao do aduto, (ver Figura 45) à medida que aumenta a carga sob os átomos metálicos que compõem a ponte e também acentua a densidade de carga negativa sob os átomos de oxigênio, presentes no cluster. A retrodoação  $\pi$  é um efeito importante de estabilização, permitindo que determinados adutos possam ligar-se mais eficientemente ao oxigênio, isto permite que o cluster  $\text{Au}_4\text{Cu}_{11}$  e  $\text{Au}_7\text{Cu}_{13}$ , possam ligar-se de forma cooperativa com outros adsorbatos (FERNÁNDEZ; BALBÁS, 2016), enquanto que os outros dois poderiam atuar de modo competitivo, sendo mais ou menos seletivos de acordo com o adsorbato que este irá adsorver na superfície do cluster.

**Figura 44.** PDOS dos adutos preferenciais dos clusters bimetais a)  $\text{Au}_3\text{Cu}_{10}$  b)  $\text{Au}_4\text{Cu}_{11}$  c)  $\text{Au}_6\text{Cu}_7$  d)  $\text{Au}_7\text{Cu}_{13}$  para a adsorção do oxigênio molecular (antes e após a interação). O nível de Fermi está configurado na origem



**Tabela 22.** Frequência de estiramento das ligações Au-Cu, Cu-Cu, Cu-O e O-O no aduto bimetálicos Au-Cu com O<sub>2</sub>

Composição	Aduto		Oxigênio	
	Au-Cu	Cu-Cu	ligação Cu-O	aduto
Au <sub>3</sub> Cu <sub>10</sub>	98,75	111,06	392,1	807,8
Au <sub>4</sub> Cu <sub>11</sub>	146,35	157,17	393,39	627,98
Au <sub>6</sub> Cu <sub>7</sub>	120,73	120,73	409,75	-
Au <sub>7</sub> Cu <sub>13</sub>	83,42	153,23	397,61	540,98

A evidência da retrodoação  $\pi$  fica mais evidente quando se analisa as frequências de estiramento das ligações Au-Cu, Cu-Cu, Cu-O e O-O nos adutos em que se observa frequências de baixas intensidade dos átomos que estão ligados ao oxigênio nos adutos, o que nos sugere que tais ligações ficaram mais fortes, consequência da retrodoação, conforme Tabela 22. Efeitos relacionados à retrodoação aumentam ainda conforme, a quantidade de Cu no sistema aumenta, constituindo como única exceção, o aduto resultante da interação do cluster Au<sub>6</sub>Cu<sub>7</sub> com oxigênio, tal cluster por ser adsorver o oxigênio de forma dissociativa acaba por tornar a ligação Cu-O mais intensa, haja vista que tal ligação pode ser considerada *a priori*, devido à elevada polarização existente na ligação. De forma contrária, entretanto, a frequência da ligação O-O no aduto diminui conforme o teor de Cu diminui, isto implica que entre os clusters estudados, o aduto Au<sub>7</sub>Cu<sub>13</sub> seria interessante para estudos envolvendo sensores por possuir apresentar uma ligação Cu-O mais intensa uma intensidade de gap HOMO-LUMO apreciável e possibilidade da manutenção da ligação O-O. O cluster Au<sub>6</sub>Cu<sub>7</sub>, entretanto, não poderia ser utilizado para tal finalidade em virtude de possuir uma elevada energia de adsorção, isto implicaria a princípio que o cluster poderia na verdade se tornar um veneno de catálise, reduzindo quase de forma imediata o oxigênio molecular.

## 5. CONCLUSÃO

Os clusters bimetálicos de ouro prata tendem a se agregar segundo o padrão *core-shell* quando a quantidade de Ag no sistema, passa a ser maior que a de ouro puro em igual quantidade, o padrão característico passa a ser o subcluster segregado. Comportamento similar acontece aos clusters bimetálicos de Au-Cu em apresentam o padrão core-shell com o núcleo de ouro somente quando os átomos de cobre estão em larga quantidade presentes no cluster, em clusters com teor pequeno de átomos de cobre estes segregam segundo o padrão mistura ordenada ou formam uma interface com os átomos de ouro adotando o padrão subcluster segregado.

A adição de prata e cobre no sistema, possuem a função de minimizar a energia de excesso, bem como também em alguns casos de baixar o nível de Fermi, tornando os nanoclusters bimetálicos de Ag e Au com maior caráter metálico que seus correspondentes puros. A geometria preferencial adotada pelos clusters é a icosaédrica regular ou irregular e os clusters com 13 átomos foram mais estáveis para os clusters de Au-Ag, enquanto que os clusters bimetálicos de Au-Cu, os de maior estabilidade foram estruturas com 13, 15 e 20 átomos que adotaram por sua vez uma estrutura também icosaédrica para as estruturas de 13 átomos, enquanto as estruturas de 15 e 20 átomos adotaram variações da estrutura icosaédrica e dodecaédrica, respectivamente.

A análise da PDOS dos clusters bimetálicos de Au-Ag e Au-Cu, revelou que a formação de orbitais híbridos spd na ligação dos clusters de Au-Cu e Au-Ag, A intensidade da ligação dos orbitais híbridos spd e sp é inversamente proporcional à intensidade da banda d em todos os clusters em ambos os clusters ocorre a sobreposição das bandas d do Cu e da Ag com Au, entretanto, somente nos clusters de Au-Cu foi possível observar o fenômeno da separação das bandas do Au e do Cu em virtude da polarização na ligação Au-Cu ser maior que na ligação Au-Ag, vista que o raio da Ag e do Au são próximos, o que faz com que a ligação nos clusters de Au-Ag seja mais covalente que nos clusters de Au-Cu.

Ambos os clusters bimetálicos de Au-Ag e Au-Cu possuem um certo grau de aromaticidade, que se reflete na intensidade do gap HOMO-LUMO. Nos clusters bimetálicos de ouro e prata a aromaticidade é maior, gerando, portanto, gaps mais intensos, enquanto que

a aromaticidade dos clusters de Au-Cu é menor gerando assim Gaps menos intensos, se comparados aos clusters de Au-Ag. Em ambos os clusters bimetálicos a concentração de cargas nos átomos centrais mais internos e de maior coordenação determinam os sítios de maior eletrofilicidade relativa, bem como a reatividade dos clusters. Portanto, podemos afirmar que clusters em que a transferência de cargas dos átomos internos para os da superfície é mais efetiva, pois, tem-se gaps HOMO-LUMO mais intensos, quando a transferência de cargas no sentido átomos internos para átomos superficiais não for muito intensa o gap HOMO-LUMO abaixa, implicando que as estruturas mais reativas possuem baixas concentrações de cargas. Os sítios eletrofílicos de maior eletrofilicidade relativa em geral são os átomos de Ag, nos clusters bimetálicos de Au-Ag e Cu nos clusters bimetálicos de Au-Cu, o cluster de Au só será sítio eletrofílico quando a transferência de cargas do átomo interno para o superficial for menos efetiva.

Os clusters bimetálicos de Au-Ag e Au-Cu adsorvem o oxigênio de forma mais favorável segundo o modelo ponte ou dupla ponte, a única exceção é o cluster  $Au_7Ag_6$  que adsorve em *end-on* adsorção destes clusters está em geral ligada à dois fenômenos alta densidade de spin dos átomos metálicos ao qual o oxigênio está ligado. O sítio preferencial é o átomo de Ag nos bimetálicos de Au-Ag e Cu nos bimetálicos de Au-Cu, conforme o estudo da função de Fukui comprova. Os clusters bimetálicos de Ag em geral adsorvem o oxigênio de forma seletiva e competitiva, quando na presença de outros adsorbatos, enquanto que os clusters bimetálicos de Au-Cu o fazem de forma cooperativa, com outros adsorbatos, ou competitiva de acordo com a intensidade do gap HOMO-LUMO dos adutos. A retrodoação  $\pi$  do átomo de oxigênio para os átomos de Ag e Cu é determinante para a estabilização dos adutos bimetálicos de Au-Cu e de Au-Ag constituindo-se de fundamental importância para a estabilização do aduto formado pelo cluster  $Au_7Ag_6$ , tornando este cluster um possível sensor para a ORR.

## 6. REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. et al. **Inorganic Chemistry**. 5th. ed. Oxford: Oxford, 2012.
- AUSTIN, N.; MPOURMPAKIS, G. Understanding the Stability and Electronic and Adsorption Properties of Subnanometer Group XI Monometallic and Bimetallic Catalysts. 2014.
- AUTSCHBACH, J. et al. Dependence of relativistic effects on electronic configuration in the neutral atoms of d- and f-block elements. **Journal of Computational Chemistry**, v. 23, n. 8, p. 804–813, 2002.
- BARRON, H. et al. Trends and properties of 13-atom Ag-Au nanoalloys I: Structure and electronic properties. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 41, p. 21450–21459, 2013.
- BOCKRIS, J. O.; ABDU, R. A theoretical study of the electrochemical reduction of oxygen. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 448, n. 2, p. 189–204, 1998.
- BOLDYREV, A. I.; WANG, L. Beyond organic chemistry : aromaticity in atomic clusters. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, p. 11589–11605, 2016.
- CANAL NETO, A.; JORGE, F. E. All-electron double zeta basis sets for the most fifth-row atoms: Application in DFT spectroscopic constant calculations. **Chemical Physics Letters**, v. 582, p. 158–162, 2013.
- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. **Physical Review Letters**, v. 45, n. 566, 1980.
- CERBELAUD, M. et al. Optimization of chemical ordering in AgAu nanoalloys. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n. 21, p. 10232, 2011.
- CHEN, F. et al. Structure, melting, and thermal stability of 55 atom Ag-Au nanoalloys. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n. 26, p. 9157–9165, 2007.
- CLERI, F.; ROSATO, V. Tight-binding potentials. **Computer Simulation in Materials Science**, v. 205, n. 1, p. 233–253, 1991.
- CURLEY, B. C. et al. Theoretical study of structure and segregation in 38-atom Ag-Au nanoalloys. **European Physical Journal D**, v. 43, n. 1–3, p. 53–56, 2007.
- CUSTODIO, R.; MORGON, N. H. **The Density-Functional Theory** *Quimica Nova*, 1995.
- DARBY, S. et al. Theoretical study of Cu-Au nanoalloy clusters using a genetic algorithm. **Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 4, p. 1536–1550, 2002a.
- DARBY, S. et al. Theoretical study of Cu-Au nanoalloy clusters using a genetic algorithm. **Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 4, p. 1536–1550, 2002b.
- DENG, Q. M. et al. Exploring stability of 32-atom gold-silver mixed clusters. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 976, n. 1–3, p. 183–187, 2011.
- DESIREDDY, A. et al. Ultrastable silver nanoparticles. **Nature**, v. 501, n. 7467, p. 399–402, 2013.

- DHIFALLAH, M. et al. First-principles study of Au–Cu alloy surface changes induced by gas adsorption of CO, NO, or O<sub>2</sub>. **The Journal of Chemical Physics**, v. 145, n. 2, p. 24701, 2016.
- DONG, G. J.-J. AND Y. J.-X. AND D. First Principle Calculation on Au<sub>n</sub>Ag<sub>2</sub> ( n = 1~4) Clusters. **Communications in Theoretical Physics**, v. 48, n. 2, p. 348, 2007.
- DUAN, X.; POEPPPELMEIER, K. R.; MINGOS, D. M. P. **Series Editor** : [s.l.] Springer, 2012.
- DUARTE, H. A.; ROCHA, W. R. Teoria do Funcional da Densidade. In: MORGON, N. H.; COUTINHO, K. (Eds.). . **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007. p. 539.
- ELGAVI, H. et al. Chirality in copper nanoalloy clusters. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 1, p. 330–335, 2012.
- FERNÁNDEZ, E. M.; BALBÁS, L. C. Multiple adsorption of molecular oxygen on small Au/Pd cationic clusters at finite temperature. A van der Waals density functional study. **Journal of Chemical Physics**, v. 144, n. 22, 2016.
- FERRANDO, R.; FORTUNELLI, A.; ROSSI, G. Quantum effects on the structure of pure and binary metallic nanoclusters. **Journal of Chemical Physics** p. 1–9, 2005.
- FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 3, p. 846–904, 2008.
- FOSTER, J. P.; WEINHOLD, F. Natural Hybrid Orbitals. v. 4, n. 22, p. 7211–7218, 1980.
- FUKUI, B. K. International Edition in English. p. 801–809, 1982.
- GOGOL', V. V.; PICHUGINA, D. A.; KUZ'MENKO, N. E. Adsorption of carbon oxide on tetrahedral bimetallic gold–copper clusters. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v. 90, n. 12, p. 2402–2407, 2016.
- GOMES, J. F. et al. Impact of the AuAg NPs composition on their structure and properties: A theoretical and experimental investigation. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 49, p. 28868–28875, 2014.
- GOULD, A. L.; LOGSDAIL, A. J.; CATLOW, C. R. A. Influence of Composition and Chemical Arrangement on the Kinetic Stability of 147-Atom Au-Ag Bimetallic Nanoclusters. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 41, p. 23685–23697, 2015.
- GUPTA, R. R. Lattice relaxation at a metal surface. **Physical Review B**, v. 23, n. 12, p. 6265–6270, 1981.
- HÄKKINEN, H.; MOSELER, M.; LANDMAN, U. Bonding in Cu, Ag, and Au clusters: Relativistic effects, trends, and surprises. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 3, p. 33401, 2002.
- HEARD, C. J.; JOHNSTON, R. L. A density functional global optimisation study of neutral 8-atom Cu-Ag and Cu-Au clusters. **European Physical Journal D**, v. 67, n. 2, 2013.

- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 1962, 1964.
- HONG, L. et al. Atomic structures and electronic properties of small Au-Ag binary clusters: Effects of size and composition. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 993, p. 36–44, 2012.
- HSU, P. J.; LAI, S. K. Structures of bimetallic clusters. **Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 4, p. 1–11, 2006.
- IIZUKA, Y. et al. Chemical environment of Ag atoms contained in AuAg bimetallic catalysts and the generation of the catalytic activity for CO oxidation. **Applied Catalysis A: General**, v. 483, p. 63–75, 2014.
- ITO, T. et al. Water-Induced Adsorption of Carbon Monoxide and Oxygen on the Gold Dimer Cation. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 118, p. 8293–8297, 2014.
- JANGA REDDY, M.; NAGESH KUMAR, D. Computational algorithms inspired by biological processes and evolution. **Current Science**, v. 103, n. 4, p. 370–380, 2012.
- JOHNSTON, R. L. The development of metallic. n. 1983, p. 211–230, 1998.
- JOHNSTON, R. L. **Atomic and Molecular Clusters**. London: [s.n.].
- JOHNSTON, R. L. Evolving better nanoparticles: Genetic algorithms for optimising cluster geometries. **Dalton Transactions**, n. 22, p. 4193, 2003.
- JU, W.; YANG, Z. Influence of spin – orbit coupling on electronic structures of TM @ Au 12 ( TM = 3 d , 4 d , and 5 d atoms ). v. 376, p. 1300–1305, 2012.
- KINOSHITA, K. **Electrochemical Oxygen Technological**. New Jersey: The Electrochemical Society, 1992.
- KOHN, W.; L. J. SHAM. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 385, n. 1951, p. 1133–1138, 1965.
- KUANG, X.; WANG, X.; LIU, G. A density functional study on the AuAg (n=1–12) alloy clusters. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 570, p. 46–56, 2013.
- LEE, H. M. et al. Geometrical and Electronic Structures of Gold, Silver, and Gold–Silver Binary Clusters: Origins of Ductility of Gold and Gold–Silver Alloy Formation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 9994–10005, 2003.
- LÓPEZ, M. J.; MARCOS, P. A.; ALONSO, J. A. Structural and dynamical properties of Cu–Au bimetallic clusters. **The Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 3, p. 1056, 1996.
- LORDEIRO, R. A. et al. Determination of main structural compositions of nanoalloy clusters of  $\text{Cu}_x\text{Au}_y$  ( $x + y \leq 30$ ) using a genetic algorithm approach. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 95, n. 2, p. 112–125, 2003.
- LV, H. et al. Recent advances in the design of tailored nanomaterials for efficient oxygen reduction reaction. **Nano Energy**, v. 29, p. 149–165, 2016.
- LYSGAARD, S. et al. A DFT-based genetic algorithm search for AuCu nanoalloy



- electrocatalysts for CO<sub>2</sub> reduction. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, p. 28270–28276, 2015.
- M. J. FRISCH, G. W. TRUCKS, H. B. SCHLEGEL, G. E. S. et al. **Gaussian 09** Wallingford CT, 2009.
- MA, L. et al. CO Oxidation on the Au<sub>15</sub>Cu<sub>15</sub> Cluster and the Role of Vacancies in the MgO(100) Support. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 3, n. 100, p. acs.jpcc.6b06876, 2016.
- MARQUES, J. M. C.; PEREIRA, F. B. An evolutionary algorithm for global minimum search of binary atomic clusters. **Chemical Physics Letters**, v. 485, n. 1–3, p. 211–216, 2010.
- MARQUES, J. M. C.; PEREIRA, F. B. A detailed investigation on the global minimum structures of mixed rare-gas clusters: Geometry, energetics, and site occupancy. **Journal of Computational Chemistry**, v. 34, n. 6, p. 505–517, 2013.
- MARQUES, J. M. C.; PEREIRA, F. B. Colloidal clusters from a global optimization perspective. **Journal of Molecular Liquids**, v. 210, p. 51–63, 2015.
- MEITZNER, G. et al. Structure of bimetallic clusters. Extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) studies of Ag–Cu and Au–Cu clusters. **The Journal of Chemical Physics**, v. 83, n. 9, p. 4793, 1985.
- MÉNDEZ, F.; GAZQUEZ, L. Characterize the Reactive Sites of Chemical Species. **Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)**, v. 106, n. 2, p. 183–193, 1994.
- MINGOS, D. M. P. Structural and bonding patterns in gold clusters. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 15, p. 6680–6695, 2015.
- MULLIKEN, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. IV. Bonding and Antibonding in LCAO and Valence-Bond Theories. **The Journal of Chemical Physics**, v. 23, n. 10, p. 1833, 1955.
- MULLIKEN, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies. v. 1841, n. 1955, 1962a.
- MULLIKEN, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. v. 1833, n. 1955, 1962b.
- MULLIKEN, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO - MO Molecular Wave Functions . III . Effects. v. 2338, n. 1955, p. 12–17, 1970.
- MUNOZ, F. et al. Au<sub>13</sub>-nAg<sub>n</sub> clusters: a remarkably simple trend. **Physical chemistry chemical physics : PCCP**, v. 17, n. 45, p. 30492–30498, 2015.
- NAGY, G. et al. Bimetallic Au-Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts: Comparison in glucose, benzyl alcohol and CO oxidation reactions. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, v. 115, n. 1, p. 45–65, 2015.
- NIKOLAEV, S. A. et al. Applied Catalysis B : Environmental The effect of metal deposition order on the synergistic activity of Au – Cu and Au – Ce metal oxide catalysts for CO

oxidation. “**Applied Catalysis B, Environmental**”, v. 168–169, p. 303–312, 2015.

PALAGIN, D.; DOYE, J. P. K. DNA-stabilized Ag–Au bimetallic clusters: the effects of alloying and embedding on optical properties. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, n. 32, p. 22311–22322, 2016.

PANIZON, E.; FERRANDO, R. Strain-induced restructuring of the surface in core@shell nanoalloys. **Nanoscale**, p. 15911–15919, 2016.

PARR, R. G.; PEARSON, R. G. Absolute Hardness : Companion Parameter to Absolute Electronegativity. p. 7512–7516, 1983.

PATENT, U. S.; PEARSON, R. G. Of the american chemical society. v. 265, n. 3, 1963.

PAZ-BORBÓN, L. O. et al. Structural motifs, mixing, and segregation effects in 38-atom binary clusters. **Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 13, 2008.

PAZ BORBÓN, L. O. Computational Studies of Transition Metal Nanoalloys. p. 196, 2011.

PEARSON, R. G. Absolute electronegativity and hardness correlated with molecular orbital theory. v. 83, n. November, p. 8440–8441, 1986.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; WANG, Y. Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system. **Physical Review B**, v. 54, n. 23, p. 533–539, 1996.

PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Physical Review B**, v. 45, n. 13244, 1992.

PEREIRA, F. B.; MARQUES, J. M. C. A study on diversity for cluster geometry optimization. **Evolutionary Intelligence**, v. 2, n. 3, p. 121–140, 2009.

POLYNSKAYA, Y. G.; PICHUGINA, D. A.; KUZ, N. E. Correlation between electronic properties and reactivity toward oxygen of tetrahedral gold – silver clusters. v. 1055, p. 61–67, 2015.

PYYKKÖ, P. Relativistic Effects in Chemistry : More Common Than You Thought. **The Annual Review of Physical Chemistry**, v. 63, p. 45–64, 2012.

RAPALLO, A. et al. Global optimization of bimetallic cluster structures. I. Size-mismatched Ag–Cu, Ag–Ni, and Au–Cu systems. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 19, 2005.

REED, A. E.; CURTISS, L. A.; WEINHOLD, F. Intermolecular Interactions from a Natural Bond Orbital , Donor-Acceptor Viewpoint. p. 899–926, 1988.

RODRIGUES, D. D. C. et al. Global optimization analysis of  $Cu_nAu_m$  ( $n+m=38$ ) clusters: Complementary ab initio calculations. **Chemical Physics**, v. 349, n. 1–3, p. 91–97, 2008.

RODRIGUEZ-LÓPEZ, J. L.; MONTEJANO-CARRIZALES, J. M.; JOSÉ-YACAMÁN, M. Molecular dynamics study of bimetallic nanoparticles: the case of  $Au_xCu_y$  alloy clusters. **Applied Surface Science**, v. 219, n. 1–2, p. 56–63, 2003.

SOLER, J. M. et al. The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation. **Journal of physics. Condensed matter** :, v. 14, n. 11, p. 2745, 2002.

SOUSA, N. S. **ESTUDO DA REAÇÃO DE REDUÇÃO DE OXIGÊNIO CATALISADA POR COMPLEXOS TETRAAZAMACROCICLOS COM DIFERENTES CENTROS METÁLICOS: UMA ABORDAGEM TEÓRICA.** [s.l.] Universidade Federal do Maranhão, 2013.

SUEN, N.-T. et al. Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. **Chem. Soc. Rev.**, v. 46, n. 2, p. 337–365, 2017.

SUMALI; PRIYANKA; DHARAMVIR, K. A comparative study of transition metal doped tubular gold cages:  $M@Au_{24}$  ( $M=Au, Cu, Ag$ ). **AIP Proceedings**, v. 24, p. 282–283, 2013.

SUN, K. et al. Understanding of the activity difference between nanogold and bulk gold by relativistic effects. **Journal of Energy Chemistry**, v. 24, n. 4, p. 485–489, 2015.

TAFOUGHALT, M. A.; SAMAH, M. Density functional investigation of structural and electronic properties of small bimetallic silver-gold clusters. **Physica B: Condensed Matter**, v. 407, n. 12, p. 2014–2024, 2012.

TANAKA, H. et al.  $\sigma$  Aromaticity of the Bimetallic  $Au_5Zn^+$  Cluster. **J. AM. CHEM. SOC.**, v. 125, p. 2862–2863, 2003.

TRAN, D. T.; JOHNSTON, R. L. Theoretical study of  $Cu_{38-n}Au_n$  clusters using a combined empirical potential–density functional approach. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 44, p. 10340, 2009.

TSIPIS, C. A. DFT study of “all-metal” aromatic compounds. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 249, n. 24, p. 2740–2762, 2005.

VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. **Can. J. Phys.**, v. 58, n. 1200, 1980.

WANG, A. et al. Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts. **JOURNAL OF CATALYSIS**, 2013.

WANG, L. et al. Near-IR-Absorbing Gold Nanoframes with Enhanced Physiological Stability and Improved Biocompatibility for In Vivo Biomedical Applications. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 19, p. acsami.6b12591, 2017.

WILSON, A. et al. Critical Au Concentration for the Stabilization of Au–Cu Nanoparticles on Rutile against Dissociation under Oxygen. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 6, p. 2050–2055, 2015.

WILSON, N. T.; JOHNSTON, R. L. A theoretical study of atom ordering in copper – gold nanoalloy clusters. v. 44, n. 0, p. 2913–2922, 2002.

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

WU, X.; CAI, W.; SHAO, X. Optimization of Bimetallic Cu–Au and Ag–Au Clusters by Using a Modified Adaptive Immune Optimization Algorithm. **Journal of computational chemistry**, v. 30, n. 16, p. 1992–2000, 2009.

- XU, X.; GODDARD, W. A. The extended Perdew-Burke-Ernzerhof functional with improved accuracy for thermodynamic and electronic properties of molecular systems. **Journal of Chemical Physics**, v. 121, n. 9, p. 4068–4082, 2004.
- YANG, L. et al. Shell thickness-dependent antibacterial activity and biocompatibility of gold@silver core–shell nanoparticles. **RSC Adv.**, v. 7, n. 19, p. 11355–11361, 2017.
- YIN, W. J.; GU, X.; GONG, X. G. Magic number 32 and 90 of metal clusters: A shell jellium model study. **Solid State Communications**, v. 147, n. 7–8, p. 323–326, 2008.
- YONG, Y. et al. Ag<sub>7</sub>Au<sub>6</sub> cluster as a potential gas sensor for CO, HCN, and NO detection. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 13, p. 7534–7540, 2015.
- ZANTI, G.; PEETERS, D. Electronic structure analysis of small gold clusters Au<sub>m</sub> (m ≤ 16) by density functional theory. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 132, n. 1, p. 1300, 2013.
- ZANVETTOR, C. M. A.; MARQUES, J. M. C. On the lowest-energy structure of binary Zn-Cd nanoparticles: Size and composition. **Chemical Physics Letters**, v. 608, p. 373–379, 2014.
- ZHANG, M.; FOURNIER, R. Structure of 55-atom bimetallic clusters. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 762, n. 1–3, p. 49–56, 2006.
- ZHAO, X. J. et al. **Intriguing structures and magic sizes of heavy noble metal nanoclusters around size 55 governed by relativistic effect and covalent bonding** **Journal of Chemical Physics**, 2015.