**Universidade de São Paulo
Instituto de Química de São Carlos**

Diego Guedes Sobrinho

**Estudo *ab Initio* dos Efeitos de Ligantes e Temperatura
na Estabilidade e Meta-estabilidade de Nanoclusters
Metálicos**

São Carlos

2017

Diego Guedes Sobrinho

**Estudo *ab Initio* dos Efeitos de Ligantes e Temperatura
na Estabilidade e Meta-estabilidade de Nanoclusters
Metálicos**

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências no Programa Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

**São Carlos
2017**

Diego Guedes Sobrinho

Estudo *ab Initio* dos Efeitos de Ligantes e Temperatura na Estabilidade e Meta-estabilidade de Nanoclusters Metálicos

Data de defesa: 28 de julho de 2017

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Juarez Lopes Ferreira da Silva

Orientador — Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos

Prof. Dra. Lara Kühl Teles

Instituto Tecnológico da Aeronáutica,
Departamento de Física

Prof. Dr. Eudes Eterno Fileti

Universidade Federal de São Paulo, Instituto de
Ciência e Tecnologia

Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho, Departamento de Física

Prof. Dr. Albérico Borges Ferreira da Silva

Universidade de São Paulo, Instituto de
Química de São Carlos

São Carlos

2017

*Ode aos meus pais,
Rose e Ivanilton.*

Agradecimentos

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Em especial, ao meu orientador, o Prof. Dr. Juarez L. F. Da Silva, pelo apoio, confiança, incentivo e ensinamentos que foram decisivos para minha formação acadêmica.

Agradeço a todos os atuais e antigos membros do grupo de Teoria Quântica de Nanomateriais do IQSC, pela ajuda, discussões e convivência profissional. Especialmente, sou grato aos doutores Anderson Chaves e Rafael Freire pelas parcerias em projetos colaborativos, códigos computacionais, Linux, Latex, *scripts* e muitos outros tópicos. Ao Prof. Dr. Maurício J. Piotrowsk pela parceria em artigos e pela valiosa amizade construída nos últimos anos. Agradeço também ao Prof. Matthias Scheffler por me receber no *Fritz-Haber Institute* com todos os recursos da *Max Planck Society*, e ao Dr. Luca M. Ghiringhelli e o seu doutorando Weiqi Wang pelos projetos e orientação obtidos nos 12 meses de estágio em Berlim.

Agradeço grandemente às instituições que apoiaram a realização desta tese, inicialmente, ao CNPq e à FAPESP pelos projetos financiados, bolsas e auxílios nacionais e internacionais. A todos os funcionários do IQSC, sobretudo o departamento de informática, IFSC e CISC na USP de São Carlos pelo suporte técnico local, sem o qual seria impossível o desenvolvimento deste doutoramento. À toda equipe do Laboratório de Computação Científica Avançada pelo suporte nos supercomputadores *Águia* (USP) e *Blue Gene Q* (Rice University-EUA).

Um agradecimento especial a toda minha família, aqui representados por meus pais, Rose e Ivanilton, e a minha irmã Dávila Caroline, pelo firme fundamento que sempre me deram. À minha amada Roberta Guimarães por seu amor, companhia e incentivo, sempre me emprestando seu perene otimismo nos momentos mais urgentes.

Agradeço ao Dr. Osmando Ferreira Lopes pela amizade desde os tempos de graduação, e aos amigos que fiz em São Carlos, os prezados Israel Rosalino, Naidel Caturello, Augusto Cesar, Carlos Bastos e Fernando Sabino.

Por fim, agradeço a Deus por todas as coisas.

“Deixai aqui toda esperança, ó vós que entraís.”

A Divina Comédia, Canto III – Dante Alighieri

RESUMO

Guedes-Sobrinho, D. **Estudo *ab Initio* dos Efeitos de Ligantes e Temperatura na Estabilidade e Meta-estabilidade de Nanoclusters Metálicos**. 2017. 283p. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Nanoclusters de metais de transição (TM) com dimensões de $\sim 1,0$ nm têm atraído grande interesse em diversas aplicações tecnológicas, como microeletrônica, óptica, dispositivos magnéticos e principalmente como nanocatalisadores. Nesse contexto, a morfologia desses sistemas é um fator fundamental para otimização de performance nessas aplicações, tendo em vista a relação direta entre as propriedades físico-químicas e a estrutura atômica do nanocluster determinada pelas condições do ambiente (temperatura e moléculas adsorvidas). No entanto, diante das limitações relativas à precisão das técnicas de caracterização experimental disponíveis atualmente, sobretudo em dimensões nanométricas, o uso de cálculos computacionais através de métodos de primeiros princípios (*ab initio*) e baseados na teoria do funcional da densidade se torna indispensável. Neste trabalho, foram investigados os efeitos de ligantes e temperaturas nas propriedades estruturais, eletrônicas, estabilidade e meta-estabilidade de nanoclusters de TM. (i) Os efeitos de ligantes de $(\text{PH}_3)_n$ e $(\text{SH}_2)_n$ (saturação gradativa em $n = 1, 6, 12$ e 18) adsorvidos em nanoclusters unários de Pt_{55} e Au_{55} com estruturas icosaédricas (ICO), cuboctaédricas (CUB) e desordenadas de *core* reduzido (DRC) foram estudados a 0 K. Em fase gasosa, as estruturas DRC com 7 e 9 átomos na região do *core* são 5,34 eV (Pt_{55}) e 2,20 eV (Au_{55}) mais estáveis que modelo ICO com simetria I_h com 13 átomos no *core*. Os resultados mostraram que existe uma forte compressão do *core* catiônico pela superfície aniônica induzida por interações de Coulomb ($\text{core}^+ - \text{superfície}^-$), levando ao colapso e redução de estresse das estruturas simétricas a partir da redução do número de átomos na região do *core*. No entanto, a estabilidade da estrutura ICO aumenta com o aumento do número de moléculas adsorvidas, de modo que DRC e ICO se tornam energeticamente degeneradas em $< 0,5$ eV. Além disso, a adição de ligantes na superfície aniônica reduz a transferência de cargas entre as regiões de $\text{core}^+ - \text{superfície}^-$, contribuindo para a redução das interações de Coulomb e, conseqüentemente, aliviando o estresse interno da estrutura ICO. Resultados similares foram obtidos utilizando ligantes de trifenilfosfina (PPh_3), nos quais as longas cadeias carbônicas adicionam interações laterais entre os ligantes. (ii) Nanoclusters de binários de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ a 0 K mostraram alta estabilidade em todo intervalo de composições, indicando uma correlação direta entre estabilidade e distribuição homogênea de átomos de Pt e Co formando a nanoliga com estrutura ICO. No entanto, sob uma atmosfera saturada de ligantes de CO adsorvidos, a estabilidade da nanoliga diminui (aumenta) para composições com grandes quantidades de Pt (Co). As análises mostraram que sob os efeitos da adsorção as composições permanecem com configuração ICO, exceto para $\text{Pt}_{42}\text{Co}_{13}$ (estrutura *core@shell* do tipo Co@Pt em fase gasosa), onde as moléculas de CO deslocam os átomos

de Co para a superfície, e, então, induzindo um processo de amorfização na formação de uma estrutura formada com átomos de Pt ocupando o *core*. Para investigar os efeitos de temperatura na estabilidade e meta-estabilidade de nanoclusters e clusters de Au utilizando dinâmica molecular de Born-Oppenheimer, foram utilizados nanoclusters de tamanho médio de Au₂₅, Au₃₈ e Au₄₀ em fase gasosa e clusters de Au₁₃ sob diferentes atmosferas saturadas de CO. (iii) Observou-se que em temperaturas de 300, 400, 500 e 600 K os nanoclusters exibem estruturas dinâmicas para as regiões de *core*-superfície, com *core* tetraédrico (4 átomos) ou T-bipiramidal (5 átomos) catiônicos fracamente ligados à superfície aniônica flexível. Uma abordagem estatística através de um algoritmo de redução de dimensionalidades para representação no espaço euclidiano bidimensional, chamado de *sketch-map*, foi proposta como uma nova linguagem para analisar a superfície de energia livre (FES) dos sistemas calculada na aproximação de *multistate Bennet acceptance-ratio*. A FES foi utilizada como uma análise qualitativa das configurações estáveis e meta-estáveis sob os efeitos de temperaturas, indicando as regiões preferenciais do espaço configuracional de cada nanocluster investigado. (iv) Incluindo os efeitos de ligantes e temperaturas em clusters de Au₁₃, foi observado que em altas temperaturas os clusters de Au₁₃ em fase gasosa tendem a configurações mais abertas com menor comprimento de ligação com relação às estruturas tridimensionais. Por outro lado, a saturação do ambiente com ligantes de CO restringem a mobilidade dos átomos nos clusters de Au₁₃, favorecendo a amostragem de estruturas tridimensionais mesmo em temperaturas relativamente altas. A análise de população de cargas mostrou uma alta concentração de elétrons nos átomos de O, de modo que o forte caráter catiônico dos clusters de Au₁₃ leva ao aumento da coordenação atômica, contribuindo para a estabilização das estruturas mais tridimensionais.

Palavras-chave: Nanoclusters. Metais de transição. Ligantes. Temperatura. Teoria do funcional da densidade.

ABSTRACT

Guedes-Sobrinho, D. ***Ab initio* Study of the Ligands and Temperature Effects on the Stability and Meta-stability of Metallic Nanoclusters**. 2017. 283p. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Transition metal nanoclusters (TM) with dimensions of $\sim 1,0$ nm have attracted great interest in various technological applications such as microelectronics, optics, magnetic devices and mainly as nanocatalysts. In this way, the morphology of these systems is a fundamental factor for optimization of performance in these applications, considering the direct relationship between the physicochemical properties and the atomic structure of the nanocluster determined by the ambient conditions (temperature and adsorbed molecules). In this sense, in view of the limitations on the precision of the experimental characterization techniques currently available, especially in nanometric dimensions, the use of computational calculations using first principles methods (*ab initio*) and based on the density functional theory is indispensable. Thus, in this work, the effects of binders and temperatures on the structural, electronic properties, stability and metastability of TM nanoclusters were investigated. (i) In this way, the $(\text{PH}_3)_n$ and $(\text{SH}_2)_n$ ligands effects with gradual saturation at $n = 1, 6, 12$ and 18 adsorbed onto nanoclusters Pt_{55} and Au_{55} with icosahedral (ICO), cuboctahedron (CUB), and distorted reduced core (DRC) structures were studied at 0 K. In the gas phase, the DRC structures with 7 and 9 atoms in the core region are $5,34$ eV (Pt_{55}) and $2,20$ eV (Au_{55}) more stable than ICO model with symmetry I_h with 13 atoms in core. The results showed that there is a strong compression of the cationic core by the anionic surface induced by interactions of Coulomb (core^+ - surface^-), leading to collapse and stress reduction of the symmetrical structures from the reduction of the number of atoms in the core region. However, the stability of the ICO structure increases with increasing Number of molecules adsorbed, so that DRC and ICO become approximately degenerated in energy in $< 0,5$ eV. In addition, ligands on the anionic surface reduces the transfer of charges between core^+ - surface^- , contributing to the reduction of interactions of Coulomb and, consequently, alleviating the internal stress of the ICO. Similar result was obtained using triphenylphosphine (PPh₃) as large ligands, in which the long carbon chains add side interactions between the ligands. (ii) $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ binaires nanoclusters at 0 K showed a high stability across the range of compositions, indicating a direct correlation between stability and homogeneous distribution of Pt and Co atoms forming the nanoalloys with ICO structure. However, under a saturated atmosphere of adsorbed CO ligands, the stability of the nanoalloys decreases (increases) to compositions with large amounts of Pt (Co). Analyzes have shown that under the effects of adsorption the compositions remain with ICO configuration, except for $\text{Pt}_{42}\text{Co}_{13}$ (Co@Pt as *core@shell* in gas-phase), where Co molecules displace the Co atoms to the surface, and then inducing an amorphization process for a structure formed with Pt atoms occupying the core. To investigate the temperature effects

on the stability and metastability of Au nanoclusters and clusters by using Born-Oppenheimer molecular dynamics, medium size nanoclusters of Au₂₅, Au₃₈, and Au₄₀ were used in gas-phase and clusters of Au₁₃ under different saturated atmospheres of CO. (iii) It has been observed that at temperatures of 300, 400, 500, and 600 K, the nanoclusters exhibit dynamic structures for the core-surface regions with cationic tetrahedral (4 atoms) or T-bipyramidal (5 atoms) cores weakly bound to the flexible anionic surface. A statistical approach using a dimensionality reduction algorithm for two-dimensional Euclidean space representation, called sketch-map, was proposed as a new language to analyze the free energy surface (FES) of the systems calculated on the approximation of multistate Bennet acceptance-ratio. The FES was used as a qualitative analysis of the stable and metastable configurations under the effect of temperature, indicating the preferred regions of the configurational space of each nanocluster investigated. (iv) By including the effects of ligands and temperatures on Au₁₃ clusters, it was observed that at high temperatures the Au₁₃ clusters in gas-phase tend to have more open configurations with less bond length relative to three-dimensional structures. On the other hand, the saturation of the environment with CO ligands restricts the mobility of the atoms in Au₁₃ clusters, favoring the sampling of three-dimensional structures even at temperatures relatively high. The charge population analysis showed a high concentration of electrons in the O atoms, so that the strong cationic character of the Au₁₃ clusters leads to increased atomic coordination, contributing to the stabilization of the more three-dimensional.

Keywords: Nanoclusters. Transition metals. Ligands. Temperature. Density functional theory.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Esquema de Mackay para conversão da estrutura cuboctaédrica em icosaédrica. Representação das projeções das estruturas nos eixos de dobras I2, I3 e I5 para a estrutura icosaédrica, e C2, C3 e C4 para a cuboctaédrica.	40
Figura 2	– Representação do crescimento de uma estrutura icosaédrica utilizando a relação $M_{1+\Pi} = M_1 + \Pi$ para o número de átomos por camada.	42
Figura 3	– Diagrama do processo de resolução auto consistente das equações de Kohn-Sham.	63
Figura 4	– Esquema da função de onda a partir do método de projetores de onda aumentada. Na função de onda auxiliar do tipo ondas planas ($ \tilde{\psi}_n\rangle$) são adicionadas funções de onda parcial ($ \phi_n^a\rangle_{\Omega_A}$) dentro das esferas de aumento, seguida da subtração pela pseudo-função de onda auxiliar ($ \tilde{\phi}_n^a\rangle_{\Omega_A}$) dos termos adicionados pelas ondas planas na região de aumento, agindo como uma função de cancelamento.	79
Figura 5	– (a) Esquema de pontos representados em altas dimensões (plano X, Y) e projetados em um espaço unidimensional (coordenada x), (b). O parâmetro σ da função sigmóide indica o ponto representativo onde as estruturas são consideradas próximas ou distantes entre si nos dois espaços.	90
Figura 6	– Estruturas otimizadas para os nanoclusters de Au_{55} e Pt_{55} em fase gasosa com os parâmetros de energia relativa (ΔE_{rel}), número de coordenação efetivo (ECN) e comprimento médio de ligação (d_{av}).	100
Figura 7	– Configurações de mais baixa energia para os sistemas Lig_n/Au_{55} para $Lig = PH_3$ e SH_2 , $n = 1, 6, 12, 18$, em configurações ICO, CUB e DRC.	103
Figura 8	– Configurações de mais baixa energia para os sistemas Lig_n/Pt_{55} para $Lig = PH_3$ e SH_2 , $n = 1, 6, 12, 18$, em estruturas ICO, CUB e DRC.	103
Figura 9	– No topo, energia relativa total calculada para cada sistema Lig_n/TM_{55} ($TM = Pt$ e Au , $Lig = PH_3$ e SH_2 , $n = 1, 6, 12, 18$) para as estruturas CUB e DRC com relação à estrutura ICO indicada pela linha tracejada horizontal. Abaixo, energia de adsorção, E_{ad} , para todos os sistemas com ligantes.	105
Figura 10	– Comprimento de ligação médio, d_{av} , para as estruturas ICO, CUB e DRC em função do número de ligantes $n = 0, 1, 6, 12$ e 18 . Os símbolos preenchidos (abertos) indicam os ligantes de PH_3 (SH_2), enquanto os símbolos em preto indicam o d_{av} para todos os átomos de TM (d_{av}^{tot}), os vermelhos indicam somente o d_{av} para os átomos de TM no <i>core</i> (d_{av}^{core}), e os azuis indicam somente o d_{av} dos átomos de TM na superfície ($d_{av}^{sup.}$).	106

- Figura 11 – Plotagem em 3D das diferenças de densidade eletrônica para ligantes de PH_3 e SH_2 adsorvidos em nanoclusters de Pt_{55} e Au_{55} nas estruturas ICO e DRC. As isosuperfícies em vermelho (azul) correspondem ao acúmulo de carga para os ligantes de PH_3 (SH_2), enquanto a escala em cinza corresponde às regiões onde houve depleção de carga. 107
- Figura 12 – Variação da densidade de estados (linhas amarelas e pretas) calculadas para os sistemas mais estáveis de $(\text{Lig})_{12}\text{Pt}_{55}$ e $(\text{Lig})_{12}\text{Au}_{55}$ ($\text{lig} = \text{PH}_3$ e SH_2) em configurações ICO e DRC. As linhas azuis e vermelhas correspondem às contribuições dos nanoclusters de Pt_{55} e Au_{55} , calculadas a partir da equação $\Delta\text{PDOS} = E_{\text{PDOS}}^{\text{tot}} - E_{\text{PDOS}}^{(\text{Lig})_{12}}$ 108
- Figura 13 – À direita, estruturas de mais baixa energia para Pt_{55} e Au_{55} em configurações CUB, ICO e DRC com $(\text{PPh}_3)_{12}$. À esquerda, estruturas de mais baixa energia para Pt_{13} e Au_{13} em configurações ICO e LOW em fase gasosa e com ligantes de $(\text{PH}_3)_6$ e $(\text{SH})_6$ adsorvidos. 111
- Figura 14 – Representação de todas as estruturas de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ em fase gasosa, com as estruturas putativas de menor energia para PBE na parte de baixo seguindo para os isômeros de menor estabilidade no topo. As energias de excesso estão indicadas para cada estrutura com relação à estrutura de mais baixa energia (0,00 eV) para cada composição em n para PBE e PBE+TS-SCS (em parênteses). 118
- Figura 15 – Funções de distribuição radial para os sistemas $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ e $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ (azul para Co, preto para Pt, laranja para C e vermelho para O) para as pGMC obtidas por DFT-PBE. As estruturas em fase gasosa (parte de cima) e passivadas com CO (parte de baixo) estão representados juntamente com a distribuição correspondente para cada composição. 122
- Figura 16 – Energia de excesso (E_{exc}) por átomo, parâmetro de ordem química (σ) e comprimento médio de ligação (d_{av}) para $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ e $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ em função da composição para os cálculos com PBE e PBE+TS-SCS, onde as linhas contínuas em azul e vermelho conectam as estruturas de mais baixa energia. Os símbolos vazios representam os isômeros de maior energia. . . 124
- Figura 17 – Energia de adsorção para $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ para PBE e PBE+TS-SCS em função da composição (à esquerda), n , e do centro da banda d , ε_d , para os átomos da superfície das nanoligas em fase gasosa (à direita). As linhas contínuas em azul e vermelho indicam as configurações de menor energia, enquanto que as linhas tracejadas correspondem ao ajuste linear sobre os pontos indicados pelas composições. Os valores de ε_d para as superfícies Co(0001) e Pt(111) calculadas com PBE e PBE+TS-SCS estão indicadas pelas barras pontilhadas. 127

Figura 18 – Magnitude da diferença das cargas de Bader (à esquerda), $\Delta\Delta^{C-O}(e/CO)$ para os átomos de C e O nos ligantes de CO em função da composição. Comprimento de ligação médio total (d_{av}) para os ligantes de $(CO)_{31}$ em função da composição; o desvio médio está indicado pelas barras verticais para todos os cálculos com PBE e PBE+TS-SCS.	131
Figura 19 – Momento magnético (μ_B) por átomos para os sistemas de $Pt_nCo_{(55-n)}$ e $(CO)_{31}/Pt_nCo_{(55-n)}$ calculados com PBE e PBE+TS-SCS. As linhas contínuas conectam as configurações de mais baixa energia, enquanto os símbolos abertos correspondem aos isômeros de menor energia.	133
Figura 20 – Histogramas de coordenação de um nanocluster de Au_{40} com estrutura octaedro-truncado, na qual os átomos de superfície são 4- <i>fold</i> em vermelho, 6- <i>fold</i> em preto, 7- <i>fold</i> em verde e 9- <i>fold</i> em amarelo. Os átomos internos (<i>core</i>) 12- <i>fold</i> estão indicados em azul.	140
Figura 21 – No topo, valores de energias relativas de todas as estruturas geradas utilizando o método RBHMC e localmente otimizadas com PBE+MBD. Abaixo, número de átomos para as regiões de <i>core</i> e superfície, correspondendo à sequência de estruturas no gráfico de energias relativas. À direita, estão representadas as estruturas de mais baixa energia utilizadas como configurações iniciais nos ensaios de MD, nas quais os átomos de <i>core</i> estão indicados pela cor azul.	142
Figura 22 – Função de distribuição radial, $g(r)$, e número de átomos para as regiões de <i>core</i> e superfície dos nanoclusters de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} obtidos por RBHMC para as temperaturas 300, 400, 500 e 600 K nas simulações indicadas na Tabela 8.	143
Figura 23 – Tempo de vida de ligação (τ) em picossegundos para as interações <i>core-core</i> (τ_{cc}), superfície-superfície (τ_{ss}) e <i>core</i> -superfície (τ_{cs}) para Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} obtidos por RBHMC nas trajetórias 400 K→300 K, 500 K→300 K, and 600 K→300 K.	145
Figura 24 – Desvio médio quadrático para as regiões de <i>core</i> (co.) e superfície (su.) dos nanoclusters de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} obtidos por RBHMC a 300 K (termalização por 100 ps) e para os esquemas de temperaturas definidos na Tabela 8, 400 K → 300 K, 500 K → 300 K and 600 K → 300 K por 50 ps para cada temperatura.	146
Figura 25 – Distribuições de distâncias, $n(D_{ij})$, no espaço de 13 dimensões dos nanoclusters de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} usadas nas projeções de <i>sketch-map</i> amostrados a partir dos esquemas de temperaturas da Tabela 8. A função sigmóide em cada uma das distribuições é definida pelos parâmetros a, b e σ da função $F_{a,b,\sigma}(D_{ij})$. No lado direito inferior, exemplo de projeção de 500 pontos de <i>landmarks</i> selecionados para minimização da função de estresse, χ^2	148

Figura 26 – À esquerda, energia livre calculada a 300 K via MBAR para todas as estruturas de Au_{25} amostradas em todas as temperaturas em função das coordenadas de *sketch-map*. As estruturas representadas e seus respectivos histogramas de coordenação foram selecionadas a partir das regiões indicadas sobre as coordenadas de *sketch-map*. O átomo central das estruturas está indicado pela cor azul, enquanto os átomos de superfície pela cor amarela. À direita, projeção das coordenadas de *sketch-map* para cada 10 passos de MD, ou seja, para cada 0,1 ps, a partir dos esquemas de temperatura em cada trajetória T definida na Tabela 8. 150

Figura 27 – Na parte superior, superfícies de energia livre calculadas a 300 K via MBAR a partir das coordenadas de *sketch-map* para todas as estruturas amostradas de Au_{38} (esquerda) e Au_{40} (direita). As estruturas de pGMC obtidas por MD estão indicadas por Au_{38}^J e Au_{40}^J , onde Au_{40}^{J1} e Au_{40}^{J2} são as estruturas de *core* tetraédrico (4 átomos) e triangular (3 átomos). As estruturas representadas e seus respectivos histogramas de coordenação foram selecionadas nas regiões indicadas pelas coordenadas de *sketch-map*. Os átomos de *core* estão indicados pela cor azul, e os de superfície pela cor amarela. Abaixo, estão os erros estatísticos estimados para cada uma das regiões das FES acima. . . . 151

Figura 28 – Na parte superior, projeções de *sketch-map* para todas as estruturas de Au_{38} e Au_{40} amostradas a partir do esquema de temperaturas da Tabela 8 para cada 10 passos de MD, ou seja, para cada 0,1 ps. Na parte inferior, as mesmas projeções de *sketch-map* para Au_{38} e Au_{40} dadas por número de átomos na região do *core*. 154

Figura 29 – Cargas totais de Hirshfeld para as regiões de *core* (linhas azuis) e superfície (linhas vermelhas) em todos esquemas de temperaturas para os nanoclusters de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} obtidos por RBHMC. A sequência de temperaturas está indicada para cada etapa na trajetória de MD. 156

Figura 30 – Energias relativas e representações das estruturas tetraédrica e T-bipiramidal dos clusters de Au_4 e Au_5 com relação às suas respectivas configurações planares. 157

Figura 31 – Frequências vibracionais para as estruturas Au_4 e Au_5 otimizadas em função da carga total do sistema. À esquerda, estruturas planar (vermelho) e tetraédrica (azul) de Au_4 . À direita, as estruturas trapezoidal (preto) e T-bipiramidal (verde) de Au_5 158

Figura 32 – À direita, energia relativa para o cluster de Au_4 tetraédrico em função da distância d de ligação para as cargas $0, 0e$, $+1, 0e$ e $+2, 0e$. As linhas verticais tracejadas marcam as distâncias d para os mínimos de energia em cada carga total. À esquerda, frequências vibracionais em função das cargas $0, 0e$, $+1, 0e$ e $+2, 0e$ para a estrutura tetraédrica. A região em vermelho corresponde às frequências relativas aos modos translacionais e rotacionais.	159
Figura 33 – Representação das estruturas de Au_{13} em configuração icosaédrica (ICO), cuboctaédrica (CUB), hexagonal de bicamada (HBL), dupla-cúbica simples (DSC), biplanar (BBP), cluster 2-D (C2D) e cluster 3-D (C3D). Abaixo das estruturas, estão indicadas as energias relativas a partir da configuração ICO para PBE e PBE+MBD (entre parênteses).	167
Figura 34 – Energias relativas, ECN e d_{av} para as 100 estruturas obtidas por meio da métrica euclideana para os sistemas $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$, $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$. Segue uma representação das pGMC para cada uma das estruturas de partida para as simulações de REMD.	168
Figura 35 – Representação dos 100 primeiros testes de aceitação segundo o algoritmo de Metropolis para 8 réplicas de Au_{13} em fase gasosa, nas quais as temperaturas foram distribuídas em 250, 281, 312, 351, 390, 487, 608 e 760 K.	169
Figura 36 – Projeções de <i>sketch-map</i> comparando as estruturas de Au_{13} em fase gasosa com os clusters de Au amostrados na simulação de $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$. Estão projetadas as estruturas amostradas nas 8 réplicas entre as temperaturas de 250, 281, 312, 351, 390, 487, 608 e 760 K.	171
Figura 37 – Projeções de <i>sketch-map</i> comparando as estruturas de Au_{13} em fase gasosa com os clusters de Au amostrados na simulação de $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$. Estão projetadas as estruturas amostradas nas 8 réplicas entre as temperaturas de 250, 281, 312, 351, 390, 487, 608 e 760 K.	172
Figura 38 – Projeções de <i>sketch-map</i> comparando as estruturas de Au_{13} em fase gasosa com os clusters de Au amostrados na simulação de $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$. Estão projetadas as estruturas amostradas nas 8 réplicas entre as temperaturas de 250, 281, 312, 351, 390, 487, 608 e 760 K.	173
Figura 39 – Função de distribuição radial, $g(r)$, para Au_{13} em fase gasosa, $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ para os átomos de Au (azul), C (marrom) e O (vermelho) nas temperaturas de 250, 281, 312, 351, 390, 487, 608 e 760 K.	174
Figura 40 – Número de coordenação efetivo (ECN) e raio médio em projeções de <i>sketch-map</i> para as estruturas de Au_{13} amostradas a 250, 312, 487 e 608 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.	175

- Figura 41 – Número de coordenação efetivo (ECN) e raio médio em projeções de *sketch-map* para o clusters de Au_{13} amostradas a 250, 312, 487 e 608 K nos sistemas de $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD. 177
- Figura 42 – Comprimento de ligação médio entre os átomos de Au (em Å) em projeções de *sketch-map* para os clusters de Au_{13} em fase gasosa e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ amostradas a 250, 312, 487 e 608 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD. 178
- Figura 43 – Figuras indicando os sítios de adsorção para as estruturas ICO e CUB testadas para 1 ligante. A simetria da estrutura ICO resulta em: (i) dois sítios *one-fold*, (*top*) aqui nomeados por T1 e T2, os quais correspondem a sítios sobre átomos com coordenação igual a 6 e 8, respectivamente; (ii) dois sítios *two-fold* (*bridge*), nomeados por B1 e B2; e (iii) um sítio *three-fold* (*hollow*), nomeado por H1. Para a estrutura CUB: (i) três sítios *one-fold* T1, T2 e T3, os quais correspondem a sítios sobre átomos com coordenação igual a 6, 7 e 8, respectivamente; (ii) três sítios *two-fold* B1, B2 e B3; e (iii) três sítios *three-fold* H1, H2 e H3. 245
- Figura 44 – Número de coordenação efetivo (ECN) calculado somente para os átomos de TM nas estruturas CUB, ICO e DRC para Pt_{55} e Au_{55} em função do número de ligantes em $n = 0, 1, 6, 12$ e 18 . Os símbolos preenchidos (abertos) para todos os átomos de TM indicam os ligantes de PH_3 (SH_2), enquanto os símbolos em preto indicam o ECN para todos os átomos de TM (ECN^{tot}), os vermelhos indicam somente o ECN para os átomos de TM no *core* (ECN^{core}), e os azuis indicam somente o ECN dos átomos de TM na superfície (ECN^{shell}). 249
- Figura 45 – Densidade de estados projetadas para os estados s , p e d para o TM e s e p para os átomos P e S dos sistemas $(\text{PH}_3)_n/\text{Au}_{55}$, representando as configurações CUB, ICO e DRC com $n = 1, 6, 12$ e 18 ligantes. Dos átomos de H apenas o estado s está projetado. 251
- Figura 46 – Densidade de estados projetadas para os estados s , p e d para o TM e s e p para os átomos P e S dos sistemas $(\text{SH}_2)_n/\text{Au}_{55}$, representando as configurações CUB, ICO e DRC com $n = 1, 6, 12$ e 18 ligantes. Dos átomos de H apenas o estado s está projetado. 252
- Figura 47 – Densidade de estados projetadas para os estados s , p e d para o TM e s e p para os átomos P e S dos sistemas $(\text{PH}_3)_n/\text{Pt}_{55}$, representando as configurações CUB, ICO e DRC com $n = 1, 6, 12$ e 18 ligantes. Dos átomos de H apenas o estado s está projetado. 253

Figura 48 – Densidade de estados projetadas para os estados s , p e d para o TM e s e p para os átomos P e S dos sistemas $(\text{SH}_2)_n/\text{Au}_{55}$, representando as configurações CUB, ICO e DRC com $n = 1, 6, 12$ e 18 ligantes. Dos átomos de H apenas o estado s está projetado.	254
Figura 49 – Representações da diferença de densidade eletrônica para todas as configurações de mais baixa energia de Au_{55} nas estruturas CUB, ICO e DRC, considerando os ligantes $(\text{PH}_3)_n$ e $(\text{SH}_2)_n$ com $n = 1, 6, 12$ e 18	255
Figura 50 – Representações da diferença de densidade eletrônica para todas as configurações de mais baixa energia de Au_{55} nas estruturas CUB, ICO e DRC, considerando os ligantes $(\text{PH}_3)_n$ e $(\text{SH}_2)_n$ com $n = 1, 6, 12$ e 18	256
Figura 51 – Representação das superfícies $\text{Co}(0001)$ e $\text{Pt}(111)$ nas visões lateral e superior, indicando as 7 camadas e a extensão do vácuo entre os <i>slabs</i>	259
Figura 52 – Número de coordenação efetivo (ECN) para $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ em fase gasosa e em $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ calculados com DFT-PBE e DFT-PBE+TS-SCS ($n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$ e 55), indicando o ECN total e os valores para os átomos de Co e Pt separadamente.	260
Figura 53 – Funções de distribuição radial para os sistemas $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ e $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ (azul para Co, preto para Pt, laranja para C e vermelho para O) para as pGMC obtidas por PBE+TS-SCS. As estruturas em fase gasosa (parte de cima) e passivadas com CO (parte de baixo) estão representados abaixo da distribuição correspondente à sua composição.	260
Figura 54 – Representação de todas as estruturas de $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$, com as estruturas putativas de menor energia para PBE na parte de baixo seguindo para os isômeros de menor estabilidade no topo. As energias de excesso estão indicadas para cada estrutura com relação à estrutura de mais baixa energia (0,00 eV) para cada composição em n para PBE e PBE+TS-SCS (em parênteses).	261
Figura 55 – Superfícies de energia livre calculadas a 300 K via MBAR a partir das coordenadas de <i>sketch-map</i> para todas as estruturas amostradas de Au_{25} (esquerda) e representação dos erros estatísticos (direita) estimados para cada uma das regiões das FES acima.	263
Figura 56 – Número de coordenação efetivo (ECN) em projeções de <i>Sketch-Map</i> das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas em fase gasosa a 281, 312, 351, 390 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.	266
Figura 57 – Raio médio em projeções de <i>Sketch-Map</i> das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas em fase gasosa a 281, 312, 351, 390 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD. . . .	267

Figura 58 – Comprimento de ligação médio em projeções de <i>Sketch-Map</i> das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas em fase gasosa a 281 , 312 , 351 , 390 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.	268
Figura 59 – Número de coordenação efetivo (ECN) em projeções de <i>Sketch-Map</i> para as estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ a 250 , 281 , 312 , 351 e 390 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.	269
Figura 60 – Número de coordenação efetivo (ECN) em projeções de <i>Sketch-Map</i> para as estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ a 312 , 487 , 608 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.	270
Figura 61 – Raio médio em projeções de <i>Sketch-Map</i> das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ a 250 , 281 , 312 , 351 e 390 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD. . . .	271
Figura 62 – Raio médio em projeções de <i>Sketch-Map</i> das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ a 312 , 487 , 608 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.	272
Figura 63 – Comprimento de ligação médio em projeções de <i>Sketch-Map</i> das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ a 250 , 281 , 312 , 351 e 390 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.	273
Figura 64 – Comprimento de ligação médio em projeções de <i>Sketch-Map</i> das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ a 312 , 487 , 608 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.	274
Figura 65 – Número de coordenação efetivo (ECN) em projeções de <i>Sketch-Map</i> para as estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ a 250 , 281 , 312 , 351 e 390 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.	275
Figura 66 – Número de coordenação efetivo (ECN) em projeções de <i>Sketch-Map</i> para as estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ a 312 , 487 , 608 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.	276
Figura 67 – Raio médio em projeções de <i>Sketch-Map</i> das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ a 250 , 281 , 312 , 351 e 390 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD. . . .	277

Figura 68 – Raio médio em projeções de <i>Sketch-Map</i> das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ a 312, 487, 608 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.	278
Figura 69 – Comprimento de ligação médio em projeções de <i>Sketch-Map</i> das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_6\text{Au}_{13}$ a 250, 281, 312, 351 e 390 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.	279
Figura 70 – Comprimento de ligação médio em projeções de <i>Sketch-Map</i> das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ a 312, 487, 608 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.	280
Figura 71 – Número de coordenação efetivo (ECN) em projeções de <i>Sketch-Map</i> das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ a 281, 312, 351, 390 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.	281
Figura 72 – Raio médio em projeções de <i>Sketch-Map</i> das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ a 281, 312, 351, 390 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD. . . .	282
Figura 73 – Comprimento de ligação médio em projeções de <i>Sketch-Map</i> das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ a 281, 312, 351, 390 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.	283

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1 – Propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas para os nanoclusters de Pt_{55} e Au_{55} em fase gasosa para as configurações icosaédrica (ICO), cuboctaédrica (CUB) e distorcida de *core* reduzido (DRC). Energia total relativa com relação à estrutura ICO, ΔE_{tot} ; energia de ligação por átomo, E_b ; número de coordenação efetiva em número de vizinhos próximos (NNN) para o nanocluster, ECN , para os átomos de *core*, ECN^{core} e átomos da superfície, $N^{\text{sup.}}$; média ponderada do comprimento de ligação para o nanocluster, $d_{\text{av}}^{\text{tot}}$, para os átomos de *core*, $d_{\text{av}}^{\text{core}}$ e átomos de superfície, $d_{\text{av}}^{\text{sup.}}$; centro de gravidade dos estados d ocupados para os átomos de *core*, ϵ_d^{core} , e átomos de superfície, $\epsilon_d^{\text{sup.}}$, com relação ao estado HOMO; momento magnético total, m_T ; carga total de Hirshfeld para os átomos de *core*, ΔQ^{core} , e átomos de superfície, $\Delta Q^{\text{sup.}}$; e energia de separação entre os estados LUMO e HOMO, E_g 101
- Tabela 2 – Distribuição de cargas totais de Hirshfeld (ΔQ) para os sistemas de mais baixa energia, dividida entre os átomos de Pt no *core* (ΔQ^{core}) e na superfície ($\Delta Q^{\text{sup.}}$) dos nanoclusters, e ainda, para os átomos dos ligantes envolvidos nos sistemas, ou seja, P, S ($\Delta Q^{\text{P,S}}$) e H (ΔQ^{H}). 109
- Tabela 3 – Energia relativa total, ΔE_{tot} (eV), e energia de adsorção, E_{ad} (eV/Lig), calculadas com correções de vdW (PBE+TS) para TM_{55} em fase gasosa e para $\text{Lig}_{12}/\text{TM}_{55}$ nas configurações CUB, ICO e DRC. Os números em parênteses são os valores para PBE. E ainda, as energias relativas são mostradas para TM_{13} em fase gasosa e para $\text{Lig}_6/\text{TM}_{13}$ em configurações ICO e LOW usando PBE, bem como para sistemas de $(\text{PPh}_3)_{12}/\text{TM}_{55}$ em configurações CUB, ICO e DRC para Pt_{55} e Au_{55} 110
- Tabela 4 – Distribuição de carga de Hirshfeld total (ΔQ) para os átomos de Pt e Au em clusters de Pt_{13} e Au_{13} , e ainda, para os átomos de P, S ($\Delta Q^{\text{P,S}}$), e H (ΔQ^{H}) dos ligantes Abaixo, distribuição de cargas de Hirshfeld nas regiões de *core* (ΔQ^{core}) e superfície ($\Delta Q^{\text{sup.}}$) nos nanoclusters de Pt_{55} e Au_{55} e para os átomos de P, S ($\Delta Q^{\text{P,S}}$), e H (ΔQ^{H}) dos ligantes. 112

Tabela 5	– Parâmetros estruturais e eletrônicos dos sistemas sólidos, superfícies e nanoclusters unários de Pt e Co para os cálculos PBE e PBE+TS-SCS (entre parênteses). Propriedades dos sólidos: parâmetros de rede de equilíbrio, a_0 e c_0 , média ponderada dos comprimentos de ligação, d_{av} , número de coordenação efetivo, ECN, em número de vizinhos próximos (NNN), momento magnético total por átomo, m_T , e energia de coesão por átomo, $E_{coe}/\text{átomo}$. Propriedades das superfícies de Co(0001) e Pt(111): número de camadas no <i>slab</i> , N_{cam} , d_{av} , ECN, energia de superfície, E_{surf} e $\mu_B/\text{átomo}$. Propriedades dos nanoclusters de TM_{55} : energia total relativa com relação à estrutura ICO, ΔE_{tot} , d_{av} , ECN, energia de ligação, $E_{lig}/\text{átomo}$ e $\mu_B/\text{átomo}$	119
Tabela 6	– Energia de excesso (E_{exc}) em eV por átomo, parâmetro de ordem química (σ) e comprimento médio de ligação (d_{av}) em Å para as estruturas de mais baixa energia de $Pt_nCo_{(55-n)}$ e $CO_{31}/Pt_nCo_{(55-n)}$ obtidas por PBE e PBE+TS-SCS (vdW) em função da composição (n).	125
Tabela 7	– Distribuição de cargas de Bader (ΔQ) para as regiões de <i>core</i> (ΔQ^{core}) e superfície ($\Delta Q^{sup.}$) para os sistemas de $Pt_nCo_{(55-n)}$ e $(CO)_{31}/Pt_nCo_{(55-n)}$ obtidos a partir dos cálculos com PBE, e, ainda, para as espécies químicas de Co, Pt, C e O ($\Delta Q^{Pt,Co,C,O}$).	130
Tabela 8	– Esquemas de MD para as trajetórias indicadas por T_1 , T_2 , T_3 , e T_4 para os nanoclusters de Au_n ($n = 25, 38$, e 40) para as estruturas obtidas por RBHMC. As estruturas Au_{38} e Au_{40} indicadas pelas trajetórias J_{38} , $J_{40,1}$, e $J_{40,2}$ correspondem às pGMC para os nanoclusters encontrados por Jiang e Walter ¹ a $T = 0$ K.	139
Tabela 9	– Energia total relativa, ΔE_{tot} (eV), para PBE (PBE+MBD), momento magnético (m_T), comprimento de ligação médio (d_{av} (Å)) e número de coordenação efetivo (ECN) para clusters de Au_{13} em fase gasosa com estruturas icosaédrica (ICO), cuboctaédrica (CUB), dupla-cúbica simples (DSC), biplanar (BBP), hexagonal de bicamada (HBL), cluster 2-D (C2D) e cluster 3-D (C3D).	167
Tabela 10	– Taxa de aceitação de troca ($\mathcal{A}\mathcal{C}\mathcal{C}(\%)$) global e por temperaturas para as simulações de REMD de Au_{13} , $(CO)_1/Au_{13}$, $(CO)_6/Au_{13}$ e $(CO)_{10}/Au_{13}$	169
Tabela 11	– Parâmetros utilizados na minimização da função de estresse para projeção do <i>sketch-map</i> relativo à comparação das estruturas de Au_{13} nos sistemas $(CO)_1/Au_{13}$, $(CO)_6/Au_{13}$ e $(CO)_{10}/Au_{13}$ com relação à simulação das estruturas de Au_{13} em fase gasosa.	170
Tabela 12	– Médias das cargas totais de Hirshfeld (ΔQ) seguidas do desvio padrão para os átomos de Au, C e O nos sistemas $(CO)_1/Au_{13}$, $(CO)_6/Au_{13}$ e $(CO)_{10}/Au_{13}$ em cada temperatura a partir das simulações de REMD.	180

Tabela 13 – Energias relativas em eV para os sistemas Au ₅₅ (CUB, ICO e DRC) com 1 ligante de PH ₃ . Os sítios de adsorção (<i>top</i> , <i>bridge</i> e <i>hollow</i>) indicados correspondem às posições iniciais, ou seja, antes da otimização. As energias relativas correspondem aos valores convergidos considerando a otimização geométrica. É possível uma mudança de sítio ao longo da otimização, o que garante uma completa exploração do espaço configuracional, como indicado pelo símbolos * representando sítios estabilizados a partir de outro sítio inicial. As energias totais das configurações foram comparadas com a estrutura ICO, com ligante sobre o sítio T1. As configurações a partir de T1 e T11 para DRC correspondem a sítios <i>top</i> na estrutura de baixa simetria, a qual possui um grande número de átomos não equivalentes. Para os sistemas com 6, 12 e 18 ligantes de PH ₃ , as configurações A, B e C especificam o arranjo dos ligantes na superfície do nanocluster. A energia relativa total foi calculada a partir da configuração ICO-A, a qual é a única que permanece sem fortes distorções.	246
Tabela 15 – Energia relativa total em eV para Pt ₅₅ com estruturas CUB, ICO e DRC com 1 ligante de PH ₃ . As energias foram comparadas em relação à configuração ICO com PH ₃ na posição T2. Para os sistemas com 6, 12 e 18 ligantes de PH ₃ . As configurações A, B e C especificam o arranjo dos ligantes na superfície do nanocluster. A energia relativa total foi calculada em função da configuração ICO-A.	248
Tabela 16 – Energia relativa total em eV para Pt ₅₅ com estruturas CUB, ICO e DRC com 1 ligante de SH ₂ . As energias foram comparadas em relação à configuração ICO com SH ₂ na posição T1. Para os sistemas com 6, 12 e 18 ligantes de SH ₂ . As configurações A, B e C especificam o arranjo dos ligantes na superfície do nanocluster. A energia relativa total foi calculada em função da configuração ICO-A.	248
Tabela 17 – Distribuição de cargas totais de Hirshfeld (ΔQ) para os sistemas de mais baixa energia, dividida entre os átomos de Au no <i>core</i> (ΔQ^{core}) e na superfície (ΔQ^{sup}) dos nanoclusters, e ainda, para os átomos dos ligantes envolvidos nos sistemas, ou seja, P, S ($\Delta Q^{P,S}$) e H (ΔQ^H).	250
Tabela 18 – Comparação entre as cargas de Hirshfeld (ΔQ) e Mulliken (Δq) em função de diferentes conjuntos de funções base para ligantes de PH ₃ e SH ₂ . As bases seguem a nomenclatura do FHI-AIMS: <i>light</i> (L) ou <i>tight</i> (T) em <i>tiers</i> 1, 2 e 3.	250
Tabela 19 – ΔE_{tot} , E_{ad} , d_{av}^{tot} e ECN ^{tot} para sistemas calculados com PBE-TS em fase gasosa e Lig_{12}/TM_{55} em configurações ICO, CUB e DRC. Os números em parênteses são os valores para PBE. Abaixo, estão sumarizados os valores de ΔE_{tot} , E_b , d_{av} e ECN para sistemas TM ₁₃ (fase gasosa e Lig_6/TM_{13}) e $(PPh_3)_{12}/TM_{55}$ calculados com PBE.	257

Tabela 20 – Distribuição de cargas de Bader (ΔQ) para as regiões de <i>core</i> (ΔQ^{core}) e superfície ($\Delta Q^{sup.}$) para os sistemas de $Pt_nCo_{(55-n)}$ e $(CO)_{31}/Pt_nCo_{(55-n)}$ obtidos a partir dos cálculos com PBE+TS-SCS, e ainda, para as espécies químicas de Co, Pt, C e O ($\Delta Q^{Pt,Co,C,O}$).	261
Tabela 21 – Tempo de vida de ligação (BLT) para as interações <i>core-core</i> (τ_{cc}), <i>core--superfície</i> (τ_{cs}) e <i>superfície-superfície</i> (τ_{ss}) para os nanoclusters de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} em todos os esquemas de temperaturas. Os BLT para os pGMC estão apresentados para as simulações de MD com $600\text{ K} \rightarrow 300\text{ K}$ para os sistemas indicados por Au_{38}^J e $Au_{40}^{J_1}$, os quais correspondem às estruturas de <i>core</i> tetraédrico com 4 átomos, e para $Au_{40}^{J_2}$ com <i>core</i> triangular com 3 átomos.	264

Lista de abreviaturas e siglas

TM	<i>Transition Metal</i>
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>
MS	<i>Mass Spectrometry</i>
HEG	<i>Homogeneous Electron Gas</i>
PES	<i>Photonelectron Spectroscopy</i>
TIED	<i>Trapped Ion Electron Diffraction</i>
fcc	<i>Face Centered Cubic</i>
hcp	<i>Hexagonal Close-Packed</i>
IMS	<i>Ion Mobility Spectrometry</i>
IR-MPDS	<i>Infrared Multi-Photon Dissociation Spectroscopy</i>
SEP	Superfície de Energia Potencial
GA	<i>Genetic Algorithm</i>
RBHMC	<i>Revised Basin-Hopping Monte Carlo</i>
pGMC	<i>Putative Global Minima Configuration</i>
EPP	<i>Empirical Pair Potential</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
HRTEM	<i>High-Resolution Transmission Electronic Microscopy</i>
XRS	<i>X-Ray Scattering</i>

MALDI-MS	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry</i>
ORR	<i>Oxygen Reduction Reaction</i>
MD	<i>Molecular Dynamics</i>
BO	Born-Oppenheimer
HF	Hartree-Fock
HK	Hohenberg-Kohn
SCF	<i>Self-Consistent Field</i>
LDA	<i>Local Density Approximation</i>
GGA	<i>General Gradient Approximation</i>
PBE	Perdew-Burke-Ernzerhof
vdW	van der Waals
TS	Tkatchenko-Scheffler
TS-SCS	Tkatchenko-Scheffler <i>Self-Consistent Screening</i>
MBD	<i>Many Body Dispersion</i>
QHO	<i>Quantum Harmonic Oscillator</i>
CFMD	<i>Coupled Fluctuating Dipole Model</i>
ACFDT	<i>Adiabatic Connection Fluctuation Dissipation Theorem</i>
FHI-AIMS	<i>Fritz-Haber Institute ab initio molecular simulation</i>
VASP	<i>Vienna Ab initio Simulation Package</i>
NAO	<i>Numerical Atomic Orbitals</i>
ZORA	<i>Zeroth Order Regular Approximation</i>
BZ	Brillouin Zone
PP	Pseudopotencial
APW	<i>Augmented Plane Waves</i>
PAW	<i>Projected Augmented Wave</i>
HF	Hellmann-Feynman

BFGS	Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno
TRM	<i>Trust Radius Method</i>
CG	<i>Conjugate Gradient</i>
ECN	<i>Effective Coordination Number</i>
RDF	<i>Radial Distribution Function</i>
CUB	Cuboctaédrico
ICO	Icosaédrico
DRC	<i>Distorted Reduced Core</i>
DSC	Dupla-Cúbica Simples
HLB	Hexagonal de Bicamada
BBP	Biplanar
C2D	Cluster 2-D
C3D	Cluster 3-D
NNN	<i>Number of Nearest Neighbor</i>
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
Lig	Ligantes
PDOS	<i>Projected Density of States</i>
LOW	<i>Lowest Energy Configuration</i>
RPA	<i>Random Phase Approximation</i>
BOMD	<i>Born-Oppenheimer Molecular Dynamics</i>
BDP	Bussi-Donadio-Parrinello
BLT	<i>Bond Life Time</i>
RMSD	<i>Root-Mean Square Deviation</i>
FES	<i>Free energy Surface</i>
MBAR	<i>Multistate Bennett Acceptance Ratio</i>

WHAM	<i>Weighted Histogram Analysis Method</i>
REMD	<i>Replica Exchange Molecular Dynamics</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	37
1.1	Nanoclusters e Nanopartículas	37
1.2	Nanoclusters Metálicos: do Vácuo aos Efeitos de Ambiente	43
1.2.1	Efeitos de Ligantes em Nanoclusters Unários	44
1.2.2	Efeito de Ligantes em Nanoligas Binárias	46
1.2.3	Efeitos de Temperaturas Finitas	48
1.3	Objetivos	50
1.4	Organização do Trabalho	51
2	METODOLOGIA	53
2.1	Problema de Muitos Corps	53
2.2	Aproximação de Born-Oppenheimer	54
2.2.1	Método de Hartree-Fock e a Antissimetria da Função de Onda	55
2.3	Teoria do Funcional da Densidade	57
2.3.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	58
2.3.2	O Método de Kohn-Sham	60
2.3.3	O Funcional de Troca e Correlação	62
2.3.4	Métodos de Interação de van der Waals	65
2.4	Implementação Computacional das Equações de Kohn-Sham	70
2.4.1	Funções Base Centradas nos Átomos	71
2.4.2	Funções Base por Ondas Planas	75
2.5	Otimização de Forças Atômicas e Dinâmica Molecular <i>ab initio</i>	81
2.5.1	Fundamentos de Dinâmica Molecular <i>ab initio</i>	83
2.5.2	Método de Troca de Réplicas	85
2.6	Análises	88
2.6.1	Representação do Espaço Configuracional	88
2.6.2	Propriedades Estruturais	91
2.6.3	Propriedades Eletrônicas	93
3	EFEITOS DE LIGANTES EM NANOCLOUDERS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	97
3.1	Cálculo de Energia Total e Configurações Atômicas	97
3.2	Sistemas de Au₅₅ e Pt₅₅ em Fase Gasosa	99
3.3	Efeito de Ligantes de PH₃ e SH₂ Adsorvidos em Au₅₅ e Pt₅₅	102
3.3.1	Sítio de adsorção de preferência	102
3.3.2	Energia relativa total	103

3.3.3	Energia de adsorção	104
3.3.4	Parâmetros Estruturais	104
3.3.5	Diferença de Densidade Eletrônica	106
3.3.6	Transferência de Carga	108
3.3.6.1	Efeitos das Correções de van der Waals	109
3.3.6.2	Efeitos do Tamanho do Cluster	110
3.3.6.3	Efeitos do Tamanho dos Ligantes	111
3.4	Discussão	113

4 EFEITOS DA ADSORÇÃO DE CO EM NANOLIGAS DE PLATINA/COBALTO 115

4.0.1	Configurações Atômicas dos Nanoclusters	117
4.1	O Papel do Raio Atômico e da Energia de Superfície na Configuração da Nanoliga	118
4.2	Efeitos dos Ligantes de CO na Estabilidade de Nanoligas de PtCo	121
4.2.1	Função de Distribuição Radial e Configurações de Mais Baixa Energia	121
4.2.2	Energia de Excesso das Nanoligas de PtCo	123
4.3	Caracterização Estrutural e Eletrônica	125
4.3.1	Parâmetro de Ordem Química	125
4.3.2	Comprimento de Ligação Médio	126
4.3.3	Energia de Adsorção e Densidade dos Estados <i>d</i>	126
4.3.4	População de Cargas por Análise de Bader	128
4.4	O Papel da Energia de Dispersão na Estabilidade das Nanoligas	131
4.5	Discussão	132

5 META-ESTABILIDADE DE NANOCLOUDS DE OURO SOB EFEITO DE TEMPERATURA 135

5.1	Introdução	135
5.2	Parâmetros Computacionais e Configurações Atômicas	136
5.3	Energia Relativa e Configurações de Partida	140
5.4	Propriedades Estruturais no Tempo	141
5.4.1	Função de Distribuição Radial	142
5.4.2	Tempo de Vida de Ligação	144
5.5	Superfície de Energia Livre	147
5.6	Distribuição de Cargas e Estabilidade do Core	155
5.7	Discussão	159

6 EFEITO DE LIGANTES NA ESTRUTURA DE CLUSTERS DE OURO EM TEMPERATURAS FINITAS 163

6.1	Introdução	163
------------	-----------------------------	------------

6.2	Parâmetros Computacionais e Configurações Atômicas	164
6.2.1	Estruturas de Partida	165
6.3	Espaço Configuracional e Propriedades Estruturais	170
6.3.1	Análise de Similaridade	170
6.3.2	Propriedades Estruturais sob Efeitos de Temperatura e Ligantes . . .	172
6.3.3	Distribuição de Cargas de Hirshfeld	179
6.4	Discussão	181
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	183
	REFERÊNCIAS	191
	APÊNDICES	215
	A – FORMALISMO MATEMÁTICO	217
A.1	Formalismo de Kohn-Sham	217
A.1.1	Teoremas de Hohenberg-Kohn	217
A.1.2	Equações de Kohn-Sham	218
A.2	Funções Base Centradas nos Átomos: FHI-AIMS	221
A.2.1	Integração Numérica no FHI-AIMS	222
A.2.2	O Potencial de Hartree	224
A.2.3	Correções Relativísticas	225
A.2.4	Teorema de Hellmann-Feymann para Funções Base Localizadas e Incompletas	226
A.2.5	Forças no FHI-AIMS	231
A.2.6	Forças no VASP	232
A.3	Fundamentos de Dinâmica Molecular: Formalismo Clássico . . .	233
A.3.1	Integração Numérica: Método das Diferenças Finitas	235
A.3.2	Método de Troca de Réplicas (REM): Temperaturas Paralelas	236
A.3.3	<i>Ensemble</i> Canônico	242
	B – RESULTADOS ADICIONAIS: EFEITOS DE LIGANTES EM NANOCLOUDS DE METAIS DE TRANSIÇÃO	245
	C – RESULTADOS ADICIONAIS: EFEITOS DA ADSORÇÃO DE CO EM NANOLIGAS DE PLATINA/COBALTO	259

D – RESULTADOS ADICIONAIS:	
(META)ESTABILIDADE DE NANOCLOUDERS DE OURO	
SOB EFEITO DE TEMPERATURA	263
E – RESULTADOS ADICIONAIS:	
EFEITO DE LIGANTES NA ESTRUTURA DE CLUSTERS	
DE OURO EM TEMPERATURAS FINITAS	265

Introdução

*(...) de maneira que o visível não
foi feito daquilo que se vê.*

Hb. 11:3

1.1 Nanoclusters e Nanopartículas

Nanoclusters e nanopartículas de metais de transição (*Transition metals* – TM) têm atraído forte interesse devido suas particulares propriedades físico-químicas, das quais muitas delas possuem uma intrínseca correspondência com as dimensões nanométricas do material.² Aplicações tecnológicas desses sistemas em catálise ou em dispositivos microeletrônicos, nos quais as mudanças nas propriedades atômicas e eletrônicas podem se potencializar em função do tamanho, tais como a atividade óptica e magnética, consolida o interesse por estudos que visam o aperfeiçoamento de técnicas de caracterização estrutural e processos de síntese. Desse modo, o controle dessas propriedades se coloca como um dos desafios na ciência e engenharia de materiais, uma vez que, para sistemas baseados em nanoclusters, a quantidade de átomos necessária para a formação da partícula é de fundamental importância para a estabilidade estrutural, e, conseqüentemente, para as propriedades físico-químicas que dependem da morfologia do sistema.^{3–5}

O termo "nanocluster" versa sobre sistemas de agregados atômicos cujas dimensões compreendem aos diâmetros entre 1 nm e 3 nm, enquanto que a terminologia para as "nanopartículas" é comumente adotada para sistemas com diâmetros na ordem de dezenas e até centenas de nanômetros.^{6,7} Nanoclusters de metais de transição podem apresentar muitos isômeros estruturais em estados metaestáveis para um determinado número de átomos, os quais podem ser acessados em função das condições do sistema, tais como temperatura, presença de vácuo, interação com superfícies e com um ambiente molecular (ligantes e solventes) em estados de dispersão. Por outro lado, nanopartículas metálicas podem apresentar uma estrutura interna característica de

seus respectivos *bulks* (sólidos cristalinos), em que a quantidade de átomos no interior da partícula é muito maior do que na sua superfície, permitindo um ordenamento estrutural análogo aos materiais de dimensões macroscópicas.^{8–10} No entanto, é importante mencionar que mesmo em elevadas dimensões nanométricas, nas quais as características morfológicas têm sido determinadas com satisfatória precisão, nanopartículas metálicas podem ainda sim apresentar propriedades descorrelacionadas com seus sólidos cristalinos.

Um estudo considerado pioneiro da nanociência moderna consiste na primeira síntese de nanopartículas de ouro na forma coloidal (*colloidal ruby gold*) proposta por Michael Faraday ainda no século XIX, na qual se observou que nanopartículas de ouro (Au) finamente dispersas em uma solução aquosa apresentava uma coloração diferente (rubro) do ouro na forma sólida (amarelo). Faraday demonstrou que as nanopartículas de Au possuem propriedades ópticas adversas com relação à sua composição em macro-escala, estabelecendo as bases para as relações entre as dimensões de tamanho e as propriedades de natureza puramente quântica presentes em nanomateriais.^{11,12} A síntese de Faraday foi investigada novamente cem anos depois por Turkevich *et al.* (1985), os quais determinaram nanopartículas com tamanho médio de 6 ± 2 nm por microscopia eletrônica de transmissão (*Scanning Transmission Electron Microscopy* – STEM).^{13–16} Posteriormente, com o refinamento das técnicas de síntese no controle mais preciso do tamanho das partículas, foi proposto que o fenômeno inicialmente observado por Faraday se tratava do efeito de confinamento quântico (*quantum size effect*), determinando a relação direta entre as propriedades ópticas do material e seu tamanho em uma classe de materiais denominadas de *quantum dots*.^{17,18} Desde então, o uso de partículas metálicas em dimensões que compreendem os nanoclusters e nanopartículas com diâmetros inferiores a 10 nm foi considerado um dos mais significativos avanços da nanociência.

Um dos maiores benefícios em termos de aplicações tecnológicas com nanopartículas e nanoclusters metálicos consiste no seu uso como catalisadores. Um trabalho precursor na investigação de nanocatalisadores baseados em Au, uma vez que é bem conhecido que superfícies metálicas de Au são inertes, foi proposto em 1970 por Bond e Sermon, no qual observaram uma potencialização catalítica no processo de hidrogenação de alcenos e alcinos utilizando um catalisador formado por pequenas partículas de Au sobre uma matriz óxida de SiO₂.¹⁹ Após essa descoberta, novos estudos utilizando outras matrizes óxidas, como MgO e Al₂O₃, confirmaram a atividade catalítica de mistura Au/óxido.²⁰ No entanto, a confirmação de que a ativação da reação era por meio das partículas de Au finamente dispersas se deu apenas com as contribuições de Masatake Haruta em 1987, tendo por base um estudo no qual investigou a reatividade de nanoclusters de Au suportados em óxidos de AgO₂, PtO₂, PdO, RuO₂ e outros.^{21–23}

Estudos posteriores de Haruta consolidaram a existência dessas nanopartículas como precursores catalíticos quando dispersas em superfícies óxidas, e em 1992 se desenvolveu a primeira aplicação comercial de nanopartículas de Au como catalisadores.²⁴ Nesse contexto, sistemas metálicos em dimensões nanométricas passaram a ser investigados em células de

combustível eletro-catalíticas,²⁵ em processos envolvendo NO_x e CO em reações de REDOX (redução-oxidação),²⁶ hidrogenação de compostos orgânicos,²⁷ redução de oxigênio em células de combustível a base de metanol,²⁸ e, ainda, em aplicações que vão desde o realce de células cancerígenas a partir de análises de ressonância magnética nuclear até o desenvolvimento de dispositivos de memória para os computadores modernos.²⁹

A possibilidade de otimizar a reatividade em função das dimensões da partícula é o resultado de um esforço constante no refinamento dos métodos de síntese no controle das dimensões nanométricas, permitindo que a escala de tamanho relativa a sistemas cada vez menores pudessem ser atingidas.³⁰ Nesse contexto, uma característica fundamental dos nanoclusters é a possibilidade de um crescimento quase monoatômico da partícula, de modo que, não apenas a estabilidade estrutural se torna preponderante em função do número de átomos, mas também propriedades eletrônicas podem apresentar abruptas variações, por exemplo, no momento magnético, reatividade, população de cargas com a formação de momentos de dipolo e etc.³⁰ Para investigar a dependência entre a precisão estequiométrica (em termos do número de átomos) e a estabilidade relativa, diversos estudos utilizaram a técnica de espectrometria de massas (*Mass Spectrometry* – MS) na análise desses sistemas em fase gasosa. Por exemplo, clusters de Na, Al e até aglomerados de gás Xe, apresentaram relativa estabilidade com o número de átomos suficientes para a formação de estruturas de camada fechada – estruturas em que átomos são encapsulados em geometrias icosaédricas, poli tetraédricas, cuboctaédricas e etc., estas que serão descritas em detalhes mais adiante.^{31,32} Nesse sentido, uma vez que ficou observado que estabilidade de muitos clusters não varia monoatomicamente com o número de átomos, uma tentativa inicial de entendimento da estrutura eletrônica desses sistemas foi desenvolvida a partir do modelo de Jellium.^{33,34}

O modelo de Jellium foi proposto inicialmente por Conyers Herring se referindo ao comportamento do sistema como de uma "geleia metálica", uma vez que os íons são distribuídos uniformemente em uma esfera de raio R com os elétrons de valência livremente distribuídos de maneira uniforme. Por causa disso, o modelo também ficou conhecido como modelo de gás de elétrons homogêneo (*homogeneous electron gas* – HEG).^{33,34} Portanto, a estabilidade relativa de nanoclusters metálicos pode ser assumida como dependente do número de átomos na formação de camadas eletrônicas completas, ou seja, correspondendo em 2, 8, 20, 34, 40 e etc., para ocupação dos níveis eletrônicos. Experimentos utilizando MS para sistemas de Na_{*n*}⁺ indicaram uma tendência para a correlação entre estabilidade estrutural e camadas eletrônicas completas.^{35,36}

Com o avanço na caracterização estrutural desse tipo de sistema, estudos envolvendo a produção de nanoclusters de Au em fase gasosa e selecionados por tamanho a partir de um feixe molecular, e então, analisados por espectroscopia de fóton-elétron (*photoelectron spectroscopy* – PES) e difração de elétrons de íons aprisionados (*trapped ion electron diffraction* – TIED), têm demonstrado a estabilidade de estruturas com números de átomos que podem não necessari-

Figura 1 – Esquema de Mackay para conversão da estrutura cuboctaédrica em icosaédrica. Representação das projeções das estruturas nos eixos de dobras I2, I3 e I5 para a estrutura icosaédrica, e C2, C3 e C4 para a cuboctaédrica.

Fonte: Autoria própria.

amente seguir o modelo de Jellium.^{37–39} Desde então, esse crescimento não monoatômico pôde ser associado à existência dos chamados "números mágicos" de estabilidade, os quais também estão em função da espécie metálica do material condicionada às suas próprias propriedades eletrônicas. Por exemplo, um outro fator importante diz respeito aos efeitos relativísticos presentes em muitos sistemas de TM, de modo que não apenas as propriedades espectroscópicas são afetadas mas também a estabilidade estrutural.⁴⁰ Foi observado que efeitos relativísticos na estrutura eletrônica de nanoclusters de Au e Pt afetam fortemente as ligações entre átomos, o qual é o resultado de uma contração nos orbitais $6s$ em detrimento de uma expansão dos orbitais $5d$.^{41,42} Diante disso, a caracterização empírica da estrutura desses sistemas, principalmente visando justificar a correlação entre estabilidade e morfologia, se tornou um dos desafios de maior destaque nas últimas décadas.

A partir da inspiração do modelo de Jellium na formação de estruturas de camadas fechadas, bem como diante das limitações relativas à caracterização estrutural de nanoclusters de diâmetros em torno de 1,0 nm, a primeira proposta de sistematizar o crescimento de nanoclusters levando em consideração sua morfologia foi publicada por A. L. Mackay.⁴³ A proposta de Mackay se baseia em um modelo matemático simples, no qual fornece a construção e interconversão de estruturas de alta simetria dos tipos cuboctaédrica e icosaédrica. A estrutura cuboctaédrica é conhecida como um sólido semi-regular arquimediano, o qual é formado pela fusão de duas estruturas regulares, um cubo e um octaédro, essas que fazem parte do conjunto de sólidos regulares platônicos. Os sólidos regulares são caracterizados pela alta simetria da estrutura, apresentando um mesmo ângulo para a formação das faces que o compõe, e ainda, com dimensões iguais para os lados que unem os vértices.

Com base para modelos de nanoclusters com empacotamento atômico simétrico, Mackay inicialmente postulou o uso de esferas rígidas como modelo atômico para formação de uma estrutura cuboctaédrica com empacotamento cúbico de face centrado (*face centered cubic* – fcc). A partir dessa estrutura, propôs uma reorientação nas posições atômicas e nas faces da partícula de modo que um arranjo hexagonal (*hexagonal close-packed* – hcp) fosse formado, acumulando sucessivas camadas individuais adicionadas a partir de um átomo central, formando assim a

estrutura icosaédrica. A estrutura icosaédrica regular pode ser obtida a partir da rotação em 60° de duas faces da estrutura cuboctaédrica em torno dos seus próprios planos, levando à formação das 20 faces triangulares que compõem a estrutura. A Figura 1 mostra o esquema de Mackay para conversão da cuboctaédrica em icosaédrica, bem como a representação das projeções das estruturas nos eixos de dobras 2 (I2), 3 (I3) e 5 (I5) para a estrutura icosaédrica e 2 (C2), 3 (C3) e 4 (C4) para a cuboctaédrica.

A expressão matemática de Mackay que define o número de átomos nas camadas (Π) em função do número de camadas ($c \geq 1$), resultando na quantidade total de átomos ($M_{1+\Pi}$) envolvida na formação da configuração icosaédrica, é definida da seguinte forma:

$$\Pi = 10c^2 + 2, \begin{cases} M_{1+\Pi} = M_1 + \Pi \\ M_1 = \text{átomo central} \\ M_{13} = M_1 + (1^\circ)_{shell} \\ M_{55} = M_1 + (1^\circ + 2^\circ)_{shell} = M_{13} + (2^\circ)_{shell} \\ M_{147} = M_1 + (1^\circ + 2^\circ + 3^\circ)_{shells} = M_{55} + (3^\circ)_{shell} \\ M_{309} = M_1 + (1^\circ + 2^\circ + 3^\circ + 4^\circ)_{shell} = M_{147} + (4^\circ)_{shell} \\ \vdots \end{cases} \quad (1.1)$$

de modo que, a partir de um átomo central (M_1), sucessivas camadas concêntricas são adicionadas no nanocluster com número de átomos determinado pelas equações em 1.1. A Figura 2 mostra a sequência de estruturas icosaédricas utilizando esse modelo, em que mesmo com o número de átomos pré determinados nas relações definidas pela Eq. 1.1 a morfologia da partícula permanece a mesma. Nessas estruturas o átomo central se coordena com 12, assim como os átomos da segunda camada para os sistemas iguais e acima de 55 átomos. Os átomos da superfície, em geral, apresentam coordenação 6 para as bordas e 8 para os vértices. As posições acima dos átomos da superfície definidas a partir da superfície (111) da estrutura fcc levam o nome de *top*, sobre qualquer átomo, *bridge*, entre dois átomos, e *hollow*, que é a região vazia entre três átomos da superfície. Além disso, uma importante característica observada nesses nanoclusters consiste na formação de estruturas denominadas por *core-shell*, (Figura 2) nas quais os átomos do interior (átomos de *core*) do nanocluster estão encapsulados por sucessivas camadas de átomos.³⁴

Diversos valores de $M_{1+\Pi}$ na formação de nanoclusters de TM a partir da construção de Mackay foram observados por MS, de modo que a hipótese inicial por configurações com maior empacotamento baseadas em estruturas cuboctaédricas e icosaédricas teve preferência em muitos estudos.⁴⁴ Por exemplo, Rh_{13} cuboctaédrico,⁴⁵ seguido por cuboctaédros com maior número de camadas, como Rh_{55} (três camadas),⁴⁶ Pt_{309} (quatro camadas),³⁰ Pd_{561} (cinco camadas),⁴⁷ Pd_{1415} (sete camadas)⁴⁸ e Pd_{2057} (oito camadas)⁴⁸. No entanto, do ponto de vista morfológico, ainda com o desenvolvimento de técnicas como PES,^{41,49,50} TIED,^{37,38} espectrometria de mobilidade de íons (*ion mobility spectrometry* – IMS), e ainda, com espectroscopia de dissociação de multi-fótons no infra vermelho (*infrared multi-photon dissociation spectroscopy* – IR-MPDS),⁵¹

Figura 2 – Representação do crescimento de uma estrutura icosaédrica utilizando a relação $M_{1+\Pi} = M_1 + \Pi$ para o número de átomos por camada.

Fonte: Autoria própria.

todas utilizadas na tentativa de uma caracterização estrutural mais precisa, a determinação dos mecanismos estruturais que justificam a estabilização de nanoclusters em determinadas configurações ainda está longe do ideal. Nesse contexto, o uso de métodos teóricos de simulação computacional têm se apresentado ao longo dos anos como fundamentais nesse propósito, de modo que o modelo de Mackay se coloca apenas como uma das possibilidades dentre as configurações acessíveis na busca da estrutura de menor energia em função do número de átomos.

Diante da possibilidade de contribuição por parte de métodos de simulação computacional, um dos maiores desafios consiste no problema de mapeamento da superfície de energia potencial (SEP) na busca da estrutura de menor energia. O desenvolvimento de algoritmos de exploração da SEP, tais como algoritmo genético (*genetic algorithm* – GA) baseado em técnicas evolucionárias,^{52–55} *steepest descent* utilizando dinâmica molecular, *basin-hopping* Monte Carlo,^{56–58} e ainda, a recente implementação do *revised basin-hopping* Monte Carlo (RBHMC),⁵⁹ tem sido promissor em fornecer estruturas candidatas à configuração de mínimo global putativa (*putative global minima configuration* – pGMC) para cada composição. Inicialmente, potenciais empíricos de pares (*empirical pair potential* – EPP), utilizados para interação atômica parametrizados a partir de dados experimentais sem necessidade de calcular a estrutura eletrônica do sistema, por exemplo, como os potenciais de Lennard-Jones,^{60,61} Raju P. Gupta,⁶² Finnis-Sinclair,⁶³ Sutton-Chen,^{64,65} e etc., têm sido desenvolvidos no propósito de obter uma descrição aproximada da superfície de energia potencial sob um baixo custo computacional diante da imensa quantidade de isômeros possíveis. Por outro lado, uma adequada caracterização atomística de nanoclusters levando em consideração propriedades de natureza puramente quântica requer uma descrição da estrutura eletrônica. Nesse propósito, a teoria do funcional da

densidade (*Density Functional Theory* – DFT tem sido com grande sucesso largamente aplicada no estudo desses sistemas, principalmente diante da possibilidade do seu uso associado aos algoritmos de mapeamento da SEP.⁶⁶

A grande quantidade de trabalhos reportados na literatura envolvendo o estudo de nanoclusters utilizando a DFT demonstra que a determinação estrutural desses sistemas e algumas de suas propriedades não é uma tarefa tão trivial.^{67–74} O problema se torna ainda mais complicado na medida em que a implementação do sistema se torna mais realista, por exemplo, quando consideramos os efeitos do ambiente químico no mapeamento da SEP. Mesmo quando submetidos a um estado de vácuo, como tipicamente necessário às técnicas de caracterização citadas, como PES, TIED, IMS e IR-MPDS, é preciso levar em consideração a entropia intrínseca ao sistema para o estado fora do regime de $T = 0$ K determinada pela aproximação de Born-Oppenheimer na DFT. Além disso, no contexto do uso prático de nanoclusters metálicos em aplicações tecnológicas, principalmente como nanocatalisadores, efeitos de ligantes, moléculas adsorvidas e a presença de superfícies como suportes podem afetar fortemente a estabilidade e, conseqüentemente, a distribuição de probabilidades para as estruturas candidatas a pGMC.^{75–78}

1.2 Nanoclusters Metálicos: do Vácuo aos Efeitos de Ambiente

A determinação estrutural de nanoclusters em fase gasosa tem sido o foco de muitas abordagens experimentais. Análises espectroscópicas baseadas em feixes moleculares têm fornecido importantes contribuições em uma descrição morfológica indireta de estruturas com algumas dezenas de átomos, por exemplo, como reportado em diversos estudos para nanoclusters aniônicos de Au_n^- com $n = 3–35$ e $55–64$.^{37–39,41,50,51} No entanto, apenas recentemente, Wang e Palmer⁷⁹ obtiveram imagens por *aberration-corrected* STEM de nanoclusters de Au_{55} suportados em carbono amorfo sem a presença de solvente ou de uma atmosfera gasosa. O estudo abordou a presença de sítios quirais em estruturas desordenadas bem diferentes do modelo de Mackay para 55 átomos, de modo que, segundo os autores, a interação Au_{55} -substrato afeta apenas a mobilidade da partícula na superfície de carbono, sem efeito na estrutura. A fraca interação com o suporte de carbono amorfo reproduz um sistema aproximadamente em fase gasosa para os nanoclusters de Au_{55} .

Diante das dificuldades apresentadas pela técnicas experimentais atualmente disponíveis, principalmente em caracterizar precisamente nanoclusters com poucos átomos, para minimizar o custo computacional no contexto da DFT, os modelos estruturais de Mackay em configurações cuboctaédrica e icosaédrica com 55 átomos têm sido largamente utilizados em diversas abordagem teóricas.^{79–85} Por outro lado, nem sempre tais estruturas são as mais estáveis em dependência da espécie química em questão.⁸⁵ Por exemplo, para nanoclusters de Pt_{55} e Au_{55} em fase gasosa, diversos estudos com DFT têm sugerido que um processo de amorfização é dominante nas estruturas icosaédricas, de modo que configurações fortemente distorcidas são favorecidas, corroborando com os resultados experimentais apresentados por Wang e Palmer⁷⁹

por STEM.^{79,81,84,86} Recentemente, em estudo com DFT para 42 sistemas de TM_{55} em fase gasosa, Piotrowski *et al.*⁷⁴ demonstraram que sistemas de V_{55} , Zn_{55} , Zr_{55} , Cd_{55} e In_{55} seguem a mesma tendência de estabilidade para estruturas distorcidas. Esse processo de amorfização de estruturas de TM_{55} têm sido amparado por aspectos estruturais, por exemplo, a redução do estresse interno nas estruturas icosaédricas a partir do deslocamento de alguns átomos do interior para a superfície.^{84,87} Por outro lado, aspectos eletrônicos, como a ocupação de estados antiligantes, podem contribuir nesse processo.⁸⁸ No entanto, é importante mencionar que a estrutura icosaédrica é encontrada como a pGMC para muitos sistemas, como Na_{55} , Mg_{55} , K_{55} , Sr_{55} , Ti_{55} , Fe_{55} , Co_{55} , Ni_{55} , Cu_{55} , Rb_{55} , Y_{55} , Ag_{55} , Cs_{55} , Lu_{55} , Hf_{55} , Re_{55} e Hg_{55} .^{74,88–92}

Nas últimas décadas, o debate em torno da preferência de nanoclusters de TM por estruturas icosaédrica e cuboctaédrica também esteve voltado para ação do ambiente químico.^{93–95} Nesse contexto, os sistemas de Au_{55} e Pt_{55} receberam atenção especial nas últimas décadas pelo pioneirismo em propostas de síntese e caracterização envolvendo ligantes, tópico que será abordado na próxima seção.

1.2.1 Efeitos de Ligantes em Nanoclusters Unários

Ligantes baseados em grupos orgânicos têm possibilitado o controle de propriedades físicas e químicas de partículas de TM. Para nanoclusters metálicos, a principal finalidade do recobrimento das partículas, uma vez que a natureza do ligante tem um importante papel nesse propósito, consiste em evitar processos de coalescência e oxidação da superfície do nanocluster.^{96–100} Um outro fator preponderante diz respeito ao controle termodinâmico em processos de auto-organização, e ainda, como consequência natural do ponto de vista quântico, permite um controle de propriedades espectroscópicas relativas às transferências de cargas entre os ligantes e o metal.^{101,102} Por outro lado, experimentalmente e teoricamente, descrever em nível atômico os efeitos de ligantes na estabilização estrutural não é uma tarefa trivial; principalmente devido à maior complexidade do sistema em comparação com nanoclusters em fase gasosa.^{77,96–98,100,103–109}

Em 1981, Schmid *et al.*¹¹⁰ propuseram a primeira síntese de um sistema de $\text{Au}_{55}[(\text{PPh}_3)_{12}]\text{Cl}_6$ na forma coloidal e solúvel em diclorometano (CH_2Cl_2), tendo indicado a estrutura cuboctaédrica para as unidades de Au_{55} . Os autores reportam dimensões para o núcleo metálico de ouro em $\sim 1,4$ nm,^{30,110,111} abrindo um amplo campo de investigação de nanoclusters na forma TM_{55} -*ligand-protected*, com os chamados nanoclusters de TM protegidos por ligantes. Um importante aspecto no estudo de Schmid é o papel dos ligantes de fosfina (PPh_3) na estabilização dos nanoclusters metálicos, cujo propósito é exatamente evitar a coalescência dos nanoclusters para formação de nanopartículas com dimensões maiores. Com base nesse problema, Schmid¹¹² propôs um mecanismo de crescimento controlado de microcristais de Au a partir de unidades monoméricas de $\text{Au}_{55}-(\text{PPh}_3)_n$, no qual o nanocluster de Au_{55} é identificado como uma estrutura cuboctaédrica apenas com base na morfologia do microcristal formado. Apesar de partir de um

pressuposto *top-down* na dedução da configuração das unidades de Au₅₅, ou seja, propondo morfologia e precisão estequiométrica com base apenas em um mecanismo de retrossíntese, a importância do estudo se concentra no controlado mecanismo de troca dos ligantes de PPh₃. A partir disso, o mecanismo sugere que coalescência das unidades de Au₅₅ ocorre por meio da troca de PPh₃ por macro moléculas de um dendrímero com terminação em tiol, chamado G4-SH, o qual interfere em todo equilíbrio termodinâmico do sistema.

A suposta determinação das estruturas cuboctaédricas para Au₅₅ por Schmid precedeu uma série de estudos experimentais na tentativa de determinar as configurações mais estáveis em função do ambiente químico. Nas últimas décadas, diversos estudos dedicados à caracterização de nanoclusters principalmente de Au e Pt.^{78,113–116} Por exemplo, Rapoport *et al.*¹¹⁷, estudando a síntese de Au₅₅[P(C₆H₅)₃]₁₂Cl₆ monodisperso, reportam a existência de morfologias distorcidas para Au₅₅ caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*High-resolution transmission electronic microscopy* - HRTEM) e difração de raios-X por espalhamento (*X-ray Scattering* – XRS). Em um estudo mais recente, Qian e Jin¹¹⁸ sintetizaram com sucesso sistemas de Au₅₅(SR)₃₁ (R = grupos orgânicos), os quais apresentaram padrões de difração de raios-X que indicaram a presença de estruturas desordenadas de Au₅₅. Todavia, Tsukuda *et al.*^{119,120} estudaram um controlado processo de síntese de Au₅₅[(PR₃)₁₂]Cl₆ para obtenção de estruturas icosaédricas e cuboctaédricas determinadas por MALDI-MS (*matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry*). Em nanoclusters de Pt₅₅ o efeito dos ligantes podem induzir transformações estruturais, como a conversão da estrutura cuboctaédrica para a icosaédrica.¹²¹ Essas transições foram teoricamente descritas por Ryu *et al.*¹²² utilizando apenas o aumento no número de ligantes na superfície de Pt₅₅, tendo investigado o efeito provocado por ligantes de trifenilfosfina e metilamina nessas conversões. Essas transições estruturais, também conhecidas como transformações de Mackay,⁴³ foram atribuídas ao efeito geométrico produzido pelos ligantes deslocando os átomos de Pt da superfície do nanocluster na direção radial ao centro de gravidade da partícula.

O impasse em torno de uma determinação experimental com precisão para sistemas de TM₅₅ sugere que a interação metal-ligante (considerando os diferentes TM e ligantes reportados por trabalhos experimentais) tem um papel importante na estabilização de nanoclusters com 55 átomos. Nesse contexto, se estabeleceu o importante papel da interação de nanoclusters com ligantes protetores, solventes ou suportes sólidos, nesse último caso, considerando a possibilidade de obtenção desses sistemas em um ambiente de quase vácuo. A caracterização morfológica de nanoclusters de 55 átomos ainda é um grande desafio para as técnicas experimentais atuais. Enquanto o estudo de Wang e Palmer⁷⁹ apresenta resultados satisfatórios para esses sistemas em fase gasosa, a influência do ambiente químico na estrutura atômica desses sistemas ainda é contraditória. Por exemplo, a suposição de Schmid para formação de nanocristais de Au em cavidades de G4-SH a partir de uma estrutura cuboctaédrica para as unidades monoméricas de Au₅₅, levando em consideração a precisão da técnica de STEM empregada no trabalho, ainda é inconclusiva.

Apenas recentemente foi reportado por Erickson *et. al* a síntese de uma estrutura de Pd₅₅ na configuração icosaédrica isolada, a qual foi obtida a partir da passivação da partícula com CO e ligantes triisopropilfosfina.¹²³ Portanto, embora várias abordagens experimentais tenham sugerido a preferência de nanoclusters de 55 para determinadas configurações, como mencionado anteriormente, tendo preferência para estruturas desordenadas em fase gasosa e com alta simetria quando ligantes estão envolvidos, os mecanismos atomísticos que justificam essas tendências ainda carecem de explicação.

1.2.2 Efeito de Ligantes em Nanoligas Binárias

Uma classe de nanoclusters que tem recebido grande atenção nas últimas décadas são os sistemas bimetálicos envolvendo metais de transição com Pt,^{91, 124–126} também conhecidos como nanoligas bimetálicas baseadas em Pt. Esses sistemas apresentam a composição da partícula como uma variável adicional na relação entre estrutura e propriedades físico-químicas. Nesse sentido, o uso de um segundo metal de transição na formação do nanocluster tem sido investigado na potencialização e controle de algumas propriedades, possibilitando importantes aplicações em reforma catalítica,^{69, 127, 128} em células de combustível eletroquímicas,^{129–131} na produção de H₂,^{132–135} e ainda, oxidação e hidrogenação de compostos orgânicos.^{28, 136, 137} Sendo assim, a composição do nanocluster somada aos efeitos de ligantes são cruciais não apenas na relação entre estabilidade e morfologia, mas também no ajuste das propriedades do sistema com o propósito de uma performance mais eficiente.^{69, 127, 138–140}

O uso de um segundo TM para o desenvolvimento de uma nanoliga de Pt é uma interessante estratégia para redução do custo de produção, uma vez que a matéria prima à base Pt tem alto valor de mercado.⁶⁹ Com base no estudo teórico de nanoligas bimetálicas em fase gasosa, a formação de estruturas *core-shell* seguem as algumas tendências observadas em superfícies de ligas metálicas, nas quais os sítios do *core* tendem a ser ocupados por átomos menores, proporcionando um alívio no estresse da partícula.^{91, 125, 126, 141} Por exemplo, nanoligas baseadas em Pt em fase gasosa para elementos 3d com 55 átomos, tais como PtFe, PtCo, PtNi, PtCu e PtZn, apresentam estabilidade termodinâmica (em comparação com as partículas puras) e características morfológicas determinadas diretamente por meio das relações entre composição e dimensões atômicas dos átomos de TM^{3d} e Pt.⁹¹ Além disso, propriedades eletrônicas, como reatividade e magnetismo, apresentam uma dependência direta com a composição e a espécie química envolvida na formação da nanoliga.^{142–144} Por outro lado, uma investigação atomística dos efeitos do ambiente na estabilidade e caracterização morfológica de nanoligas baseadas em Pt ainda é insatisfatória.

Os efeitos do ambiente químico na morfologia e no arranjo preferencial dos átomos envolvidos na nanoliga – experimentalmente e teoricamente – tem sido um dos desafios na caracterização desses sistemas. Em um estudo envolvendo os efeitos de diferentes atmosferas gasosas na configuração de nanoligas bimetálicas, Tao *et al.* demonstrou a evolução de nanoligas

de $\text{Rh}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ e $\text{Pt}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ em função da composição da atmosfera em torno das partículas. Em uma atmosfera rica em NO, observaram que a concentração de Rh na superfície da nanoliga é favorecida, enquanto em uma mistura de CO + NO o sistema era levado à formação de uma nanoliga com superfície composta por RhPd. Além disso, para os sistemas de $\text{Pt}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ a alta concentração de CO levou à formação de uma estrutura com superfície composta apenas por átomos de Pt. Essa inversão de segregação foi observada por West *et al.*¹⁴⁵ a partir da simulação computacional da interação de CO com nanoligas baseadas em Pt com 38 átomos. No entanto, o trabalho investiga apenas uma composição com fórmula A_6B_{32} na configuração octaédrica truncada, e ainda, com 8 ligantes de CO adsorvidos, o qual está longe de simular uma atmosfera saturada.

Para nanoligas de PtCo, Jia *et al.*¹⁴⁶ estudaram experimentalmente nanopartículas maiores, com aproximadamente 4,0 nm de diâmetro, a partir de uma abordagem *ex situ* e *in situ* do processo de redução de oxigênio (*Oxygen Reduction Reaction* – ORR). Os resultados indicaram a formação de uma estrutura ordenada de PtCo protegida por uma camada de átomos de Pt. Os autores reportam que a atividade catalítica da nanoliga de PtCo é quase 4 vezes maior para processos de ORR com PtC, o qual foi atribuído à combinação entre os efeitos dos ligantes e estresse devido à alta concentração de Co nas primeiras camadas abaixo da superfície da partícula. Sobre essa questão, o estudo de Wang *et al.*¹⁴⁷ a partir de uma abordagem teórico-experimental mostrou que camadas de Pt sobre nanoligas de AuCu melhoram significativamente a atividade catalítica da Pt no processo de ORR.

Vários estudos experimental e teórico têm se dedicado ao entendimento do papel dos diferentes TM na estabilização da nanoliga. No casos de superfícies e nanopartículas bimetálicas existe uma correlação entre as propriedades estruturais e a fração de TM envolvidos no sistema.^{148–151} Para superfícies, aspectos estruturais poderiam afetar a quantidade de ambas espécies químicas na estabilização da liga, bem como as dimensões atômicas dos TM utilizados. Por meio de simulação computacional, Dowben *et al.*¹⁵² e Freire *et al.*¹⁵³ sugeriram que as diferenças no tamanho dos átomos de TM desempenham um papel importante nas tendências estruturais no que tange à estabilização da superfície. Por exemplo, os estudos determinaram que há um alívio de tensão quando átomos maiores tendem a se concentrar sobre a superfície, enquanto que os átomos menores tendem a formar camadas mais internas. Ao mesmo tempo, Lucci *et al.*¹⁵⁴ mostrou experimentalmente que átomos de Pt altamente dispersos em substratos de Cu(111) tendem a trocar de posição com os átomos do substratos, ou seja, se incorporando à rede do substrato e assumindo uma posição em um sítio dentro da primeira camada superficial.

Além das dimensões atômicas, a energia superficial – parâmetro medido em superfícies puras de TM – desempenha um papel importante na formação da liga, no sentido de determinar os sítios preferenciais para os átomos das espécies químicas envolvidas.^{155–157} Por exemplo, em uma liga, o TM com menor energia superficial entre os TM envolvidos, tende a migrar para a superfície, e então, substitui um átomo de superfície com menor coordenação.^{158–160} Todavia,

quando ligantes estão adsorvidos na superfície de uma liga, a relação entre a liberação do estresse da rede e o tamanho atômico pode mudar significativamente.¹⁶¹ Assim, uma abordagem teórica baseada no modelo da banda d , como proposto por Hammer e Nørskov,¹⁶² tem sido de grande utilidade na investigação da interação de moléculas com superfícies, no qual a força da adsorção da molécula é determinada pela posição do centro de gravidade dos estados d . Consequentemente, esse modelo fornece uma perspectiva modelística na investigação não apenas dos efeitos que o ambiente químico poderia causar em determinados sítios ocupados por específicos de TM envolvidos na liga, mas também na estabilidade da nanoliga e na energia relativa entre diferentes isômeros estruturais possíveis em uma mesma composição.

1.2.3 Efeitos de Temperaturas Finitas

O uso prático de nanoclusters de TM envolve efeitos de ambiente que vão além da adsorção de moléculas ou do uso de ligantes para controle de dispersão.^{163, 164} Em geral, nas atribuições desses sistemas como nanocatalisadores é preciso considerar o efeitos da temperatura nas características morfológicas das estruturas, as quais, consequentemente, podem ser de fundamental importância na atividade catalítica desses sistemas uma vez que existe uma correlação direta entre estabilidade estrutural e reatividade.^{23, 165, 166} Nesse sentido, um dos maiores desafios consiste em compreender no nível atômico como essa correlação se coloca, bem como se os efeitos entrópicos podem ser compreendidos uma vez que muitos eventos ainda estão longe da precisão experimental disponível.¹⁶⁷ Embora exista um grande esforço com abordagens teóricas e experimentais no estudo de nanoclusters, principalmente nanoclusters de Au, os quais tem avançado muito nas últimas décadas,^{24, 78, 79, 168, 169} a caracterização estrutural atômica desses sistemas em condições reais, ou seja, considerando uma ambiente químico formado por ligantes sob o efeito de temperatura, ainda precisa de investigação.

Diante da imprecisão dos atuais recursos experimentais na caracterização de sistemas com poucas dezenas de átomos, o uso de recursos em simulação computacional tem se colocado como crucial em uma compreensão mais profunda desses materiais. Por exemplo, estudos *ab-initio* envolvendo um formalismo mais refinado em mecânica quântica tem se dedicado nos últimos anos à busca de pGMC para nanoclusters de diversos tamanhos e composições.^{37, 71, 73, 95, 170–172} Por outro lado, em sua grande maioria, essas abordagens têm sido aplicadas em um regime de $T = 0$ K para economia de recursos computacionais, a qual impossibilita uma descrição mais precisa das propriedades dinâmicas de nanoclusters com estruturas estáveis e (meta)estáveis. Nesse sentido, o método de dinâmica molecular (*Molecular Dynamics* – MD) tem sido utilizado além de uma ferramenta de amostragem estatística na busca de isômeros e candidatos a pGMC.^{173–176}

O método de MD é capaz de investigar as propriedades dinâmicas correlacionadas no tempo, como a evolução térmica de estruturas ou a competição de isômeros (meta)estáveis em uma determinada temperatura.^{177–179} Por exemplo, nanoclusters de Au nas temperaturas vizinhas ao ponto de fusão apresentam movimento correlacionado entre os átomos de superfície e de *core*,

de modo que a transição estrutural (a qual acontece em temperatura abaixo do ponto de fusão do sólido cristalino) é intrínseca à termodinâmica relacionada ao tamanho da partícula.¹⁸⁰ Além disso, a variedade de estruturas para nanoclusters de Au nessa escala de tamanho é fortemente afetada por particulares características eletrônicas, tais como o forte efeito relativístico nas ligações químicas entre os átomos de Au.^{41,42} Esses efeitos intrinsecamente quânticos somados aos efeitos de ambiente contribuem para a complexidade característica da superfície de energia potencial desses sistemas, o qual requer uma descrição por meio de MD em um nível *ab-initio* de abordagem.

A proposta de combinar técnicas teóricas e experimentais no estudo de nanoclusters de Au tem sido recorrente nos últimos anos, principalmente entre os chamados nanoclusters de tamanho médio, entre os quais podemos citar os sistemas de Au₂₅, Au₃₈ e Au₄₀. Essas composições têm sido consideradas estáveis a partir de sofisticadas análises experimentais, tais como espectrometria de fóton-elétrons,³⁹ espectrometria de massas,^{109,181,182} espectrometria de Mössbauer,¹⁸³ entre outras.¹⁸⁴ O que tem sido observado é que, ao contrário do que ocorre em pequenos clusters de Au, nos quais as configurações planares são mais estáveis,^{37,71,170,185} nanoclusters de tamanho médio podem exibir uma grande variedade de estruturas tridimensionais, uma vez que se encontram na transição para um regime de configurações onde a região do *core* pode apresentar algum tipo de morfologia. Por exemplo, o estudo de Buluso *et al.*¹⁸⁶ propõe o uso da teoria do funcional da densidade combinada com dados de espectrometria de fóton-elétron na descrição estrutural de sistemas de Au₂₅⁻, o qual é reportado como sendo a primeira configuração com a presença de um átomo de *core*.

Os resultados de Buluso *et al.* são confirmados por Wang *et al.*³⁹ utilizando a mesma abordagem teórico-experimental, descrevendo o sistema de Au₂₅⁻ como uma estrutura com apenas um átomo formando o *core*, enquanto os 24 átomos da superfície estão dispostos em uma configuração quase simétrica tubular e similar à estrutura oca (ou ainda, chamada de *cage*) do sistema de Au₂₄⁻. Por outro lado, para sistemas neutros, tem sido reportado apenas com simulações computacionais que a estrutura Au₂₅ pode ser composta por estruturas desordenadas com 1 ou 2 átomos formando o *core*, enquanto que a primeira estrutura com átomos presentes no *core* é formada já em Au₁₇.^{187,188} Esses resultados demonstram a importância dos estados de carga nesses sistemas, e ainda, adicionais aos efeitos de temperatura que são indispensáveis na determinação de candidatos a pGMC, uma vez que diferentes isômeros podem ser descritos por mínimos na superfície de energia potencial visitados sob os efeitos de temperatura.

No contexto do uso desses sistemas como nanocatalisadores sob o efeito de temperatura, o método de MD possibilita investigar mecanismos de reações impossíveis de serem precisamente determinados por meio dos recursos experimentais disponíveis. Uma dificuldade intrínseca consiste em demonstrar empiricamente como a atividade catalítica e a morfologia de nanoclusters em temperaturas finitas estão correlacionados. O estudo de Liu *et al.*¹⁸⁹ inicia uma discussão nessa direção, tendo aplicado o método de MD na descrição do mecanismo de Langmuir-

Hinshelwood¹⁹⁰ para oxidação de CO utilizando nanoclusters de Au, os quais compreendem dimensões para quantidade de 12 a 55 átomos em cada partícula. Os autores observaram que uma estrutura triangular de Au₃ formada na superfície das estruturas quando submetidas a temperaturas finitas, as quais são visitadas com maior probabilidade para alguns sistemas em termos de quantidade de átomos envolvidos, é crucial para supressão da barreira de ativação relativa ao mecanismo de síntese de CO₂.

1.3 Objetivos

O objetivo principal desta tese de doutorado consiste em investigar por meio de cálculos *ab initio*, a partir da teoria do funcional da densidade, o efeito do ambiente químico, tais como ligantes moleculares adsorvidos e efeitos de temperatura finita, sobre as estruturas atômica e eletrônica e na estabilidade de nanoclusters de metais de transição. Ao longo do trabalho de doutorado, a temática do projeto foi organizada da seguinte forma:

- Investigar o efeito da adsorção de ligantes de fosfina (PH₃) e sulfeto de hidrogênio (SH₂) na estabilidade estrutural de nanoclusters de Au₅₅ e Pt₅₅. Demonstrar sistematicamente o efeito gradativo da saturação na superfície dos nanoclusters utilizando os modelos de Mackay e as configurações distorcidas de pGMC, buscando uma correlação direta com as mesmas estruturas em fase gasosa. Avaliar propriedades eletrônicas e estruturais, como efeitos de transferência de carga para contribuições de interação de Coulomb, polarização e depolarização de orbitais, coordenação atômica efetiva, comprimento de ligação e degenerescência entre diferentes configurações estruturais para os nanoclusters de TM₅₅. Nesta etapa é possível demonstrar a equivalência entre os ligantes simplificados de PH₃ e os ligantes mais realistas de P–R, onde R corresponde a grupos orgânicos de cadeia longa, como a trifenilfosfina (PPh₃), procedimento que permite um estudo sistemático mais amplo com relativa redução do custo computacional.
- Estudar o efeito de uma atmosfera saturada de monóxido de carbono (CO) sobre estrutura atômica e eletrônica de nanoligas de PtCo, permitindo uma análise pontual em diferentes composições e isômeros (*homotops*) de Pt_nCo_(55–n). O estudo possibilita determinar possíveis inversões de estabilidade entre isômeros, afetando a preferência estrutural de configurações *core-shell* com diferentes *homotops* de mesma composição, a qual pode ser determinada pelos diferentes tipos de interação entre os átomos de Pt e Co com a atmosfera de CO orientada por propriedades de natureza estritamente eletrônicas. Nesse contexto, é possível avaliar propriedades eletrônicas por espécie química e, consequentemente, em função da composição da nanoliga, como a concentração de carga efetiva, momento magnético e centro de gravidade dos estados *d* ocupados. Propriedades estruturais e energética podem ser correlacionadas, permitindo avaliar o comprimento de ligação, coordenação efetiva, parâmetro de ordem química como fator de mistura entre as espécies metálicas da nanoliga, todas em correspondência com a estabilidade estrutural.

- Investigar os efeitos de temperaturas finitas através de dinâmica molecular *ab initio* na estabilidade e (meta)estabilidade de nanoclusters de Au de tamanho médio (Au_{25} , Au_{38} , e Au_{40}) em fase gasosa, estas que são estruturas que estão na região de formação das configurações *core-shell*, nas quais a morfologia da região do *core* se torna importante para a estabilização estrutural e dinâmica das partículas. Analisar as propriedades dinâmicas e eletrônicas correlacionadas com o tempo, bem como investigar a estabilidade estrutural dos nanoclusters sob efeitos de temperatura, na qual uma descrição populacional do espaço de configurações é necessária através de uma abordagem estatística e termodinâmica.
- Avaliar os efeitos de ligantes de CO adsorvidos em clusters de Au_{13} submetidos a diferentes escalas de temperaturas finitas, permitindo analisar os efeitos de entropia sobre as preferências configuracionais do sistema. Determinar as tendências estruturais e eletrônicas dos clusters de Au, como a estabilização de estruturas mais compactas ou abertas em diferentes estados de saturação para a atmosfera de CO, determinando o efeito conjunto dos ligantes e da temperatura na mobilidade dos átomos de Au. Analisar aspectos estruturais eletrônicos, como coordenação efetiva, comprimento de ligação, raio da partícula e distribuição de cargas entre espécies químicas para todas as configurações amostradas em diferentes temperaturas.

1.4 Organização do Trabalho

A tese está organizada em 7 capítulos. No capítulo 2 foi introduzida de modo conciso toda metodologia empregada nos cálculos de estrutura eletrônica em problemas de muitos corpos por meio da DFT, seguindo a descrição dos pontos principais dos códigos computacionais relativos aos diferentes conjuntos de função base e suas diferenças dentro do formalismo matemático da DFT; algumas demonstrações estão disponíveis na seção de apêndice para auxiliar no entendimento de alguns detalhes. Ainda na metodologia, estão descritas as análises comuns utilizadas nos capítulos de resultados, correspondendo principalmente aos parâmetros estruturais aplicados aos diferentes sistemas estudados.

Nos capítulos 3, 4, 5 e 6 estão discutidos todos os resultados relativos aos objetivos da tese. No início de cada capítulo segue uma contextualização da problemática abordada, com uma breve análise da literatura para justificar as motivações mais específicas de cada estudo. No capítulo 3, é apresentado o estudo sobre o efeito de ligantes adsorvidos em nanoclusters unários de Au_{55} e Pt_{55} . No capítulo 4, está discutido os efeitos de uma atmosfera saturada de CO em nanoligas de PtCo. Especialmente para os capítulos que envolvem o estudo de efeitos de temperatura utilizando dinâmica molecular *ab initio*, os principais fundamentos na descrição da propagação de posições e velocidades no tempo estão apresentados no início do capítulo 5, seguindo a discussão dos resultados para os nanoclusters de Au_{25} , Au_{38} , e Au_{40} em fase gasosa, na qual a proposta de um protocolo de análise por meio de um algoritmo de redução de dimensionalidade (*sketch-map*) é detalhado. No início do capítulo 6, o método de dinâmica

molecular *ab initio* aplicado no estudo de Au₁₃ sob efeito de temperatura e uma atmosfera de CO é descrito em termos do método de troca de réplicas. Os resultados são apresentados em conjunto com uma análise mais estatística do método e das propriedades investigadas. No final de cada capítulo de resultados está apresentada uma seção de discussão, na qual os objetivos alcançados estão sumarizados. Por fim, no capítulo 7 estão as conclusões gerais elencadas de modo conciso com a listagem dos principais resultados e contribuições.

Metodologia

O absurdo é a razão lúcida que constata os seus limites.

Albert Camus, em O Mito de Sísifo

2.1 Problema de Muitos Corpos

O estudo microscópico de átomos, moléculas e sólidos nos seus estados estacionários é possível a partir do formalismo desenvolvido na mecânica quântica. No cálculo da energia total desses sistemas devem ser consideradas as interações dos seus constituintes básicos, ou seja, elétrons e núcleos com suas coordenadas de posição definidas respectivamente por $\{\mathbf{r}_i\} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ e $\{\mathbf{R}_\alpha\} = (\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M)$, em que a energia total pode ser determinada a partir da resolução da equação proposta por Erwin Schrödinger independente do tempo, dada pela seguinte equação de autovalor:

$$\hat{H}\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = E_k\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (2.1)$$

onde, $\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$ é a função de onda do sistema dependente das coordenadas de posição $\{\mathbf{r}_i\}$ e $\{\mathbf{R}_\alpha\}$ dos elétrons e núcleos, respectivamente, e E_k é a energia do sistema no auto estado k .

O operador hamiltoniano $\hat{H}$ não relativístico, correspondente a um problema de muitos corpos, contém todas as interações do sistema, sendo definido por

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{el}} + \hat{T}_{\text{nuc}} + \hat{V}_{\text{el-el}}(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{V}_{\text{el-nuc}}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) \quad (2.2)$$

onde, os termos $\hat{T}_{\text{el}}(\{\mathbf{r}_i\})$ e $\hat{T}_{\text{nuc}}(\{\mathbf{R}_\alpha\})$ são operadores de energia cinética dos elétrons e núcleos, respectivamente, dependentes do momento, sendo representados pelas expressões

$$\hat{T}_{\text{el}} = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2, \quad \text{e} \quad \hat{T}_{\text{nuc}} = -\sum_{\alpha=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2 \quad (2.3)$$

nos quais os operadores Laplacianos $\nabla_{\mathbf{r}_i}^2$ e $\nabla_{\mathbf{R}_\alpha}^2$ correspondem, respectivamente, à diferenciação implícita com relação às coordenadas do i -ésimo elétron na posição $\mathbf{r}_i$ e do α -ésimo núcleo na posição $\mathbf{R}_\alpha$. Os termos $\hat{V}_{\text{el-el}}(\{\mathbf{r}_i\})$ e $\hat{V}_{\text{el-nuc}}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$ são as interações coulombianas elétron-elétron e elétron-núcleo, definidas por

$$\hat{V}_{\text{el-el}}(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad \text{e} \quad \hat{V}_{\text{el-nuc}}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^{M_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \quad (2.4)$$

onde, e é a carga fundamental do elétron, ϵ_0 é chamada constante de permissividade do vácuo, e Z_α é o número atômico do α -ésimo núcleo do sistema. Por fim, a interação coulombiana núcleo-núcleo é definida por

$$\hat{V}_{\text{nuc-nuc}}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = \sum_{\alpha=1}^{M_\alpha-1} \sum_{\beta=\alpha+1}^{M_\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{4\pi\epsilon_0 |\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \quad (2.5)$$

Para simplificação, será usada a notação em unidades atômicas para o restante da seção, onde os comprimentos são dados em bohr, sendo $1 \text{ bohr} = 0.529177 \text{ \AA}$; $m_e = 1$; $\hbar^2 = 1$; $|e| = 1$ e $4\pi\epsilon_0 = 1$.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A solução analiticamente exata da Eq. 2.1 é possível somente para os chamados sistemas hidrogenóides compostos por uma carga nuclear Z_α interagindo com apenas um elétron. No entanto, o formalismo envolvendo as soluções da equação de Schrödinger independente do tempo para sistemas com mais de um elétron pode ser demonstrado a partir de alguns métodos aproximativos.

A aproximação de Born-Oppenheimer¹⁹¹ (BO) — desenvolvida por Max Born e J. Robert Oppenheimer — é a primeira aproximação utilizada no problema de muitos corpos, na qual os movimentos eletrônico e nuclear são resolvidos separadamente, ou seja, considerando o desacoplamento dos estados eletrônicos e nucleares. A aproximação se baseia no fato da massa dos elétrons ser muito menor do que a massa dos núcleos em pelo menos três ordens de grandeza, permitindo que os núcleos sejam tratados como partículas fixas, de modo que a configuração eletrônica se arranja instantaneamente para cada configuração nuclear. Com as posições nucleares consideradas fixas, o termo cinético dos núcleos pode ser negligenciado, e o hamiltoniano total pode ser separado em um hamiltoniano eletrônico e um potencial de Coulomb núcleo-núcleo constante, em que $\hat{H}_{\text{tot}} = \hat{H}_{\text{ele}} + \hat{H}_{\text{nuc}}$. Com o termo constante do hamiltoniano nuclear, o hamiltoniano eletrônico com os termos remanescentes descrevem o movimento dos elétrons submetidos a um campo externo de M cargas nucleares fixas.

A partir da aproximação de Born-Oppenheimer, a função de onda da Eq. 2.1 pode ser escrita como o produto das funções de onda eletrônica e nuclear, ou seja,

$$\Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \phi_k^{\text{elec}}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}) \psi_k^{\text{nuc}}(\{\mathbf{R}_\alpha\}'), \quad (2.6)$$

onde, o produto $\phi_k^{\text{elec}}\psi_k^{\text{nuc}}$ corresponde ao desacoplamento da função de onda total em termos de um problema eletrônico e nuclear, os quais são resolvidos separadamente.

Com a separação do hamiltoniano total e a aproximação da função de onda na Eq. 2.6, a equação de Schrödinger em 2.1 pode ser escrita como

$$\hat{H}_{\text{ele}}\phi_k^{\text{elec}}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}') = E_k^{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_\alpha\}')\phi_k^{\text{elec}}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}') \rightarrow \text{elétrons} \quad (2.7)$$

$$\hat{H}_{\text{nuc}}\psi_k^{\text{nuc}}(\{\mathbf{R}_\alpha\}') = E_k^{\text{nuc}}(\{\mathbf{R}_\alpha\}')\psi_k^{\text{nuc}}(\{\mathbf{R}_\alpha\}') \rightarrow \text{núcleos} \quad (2.8)$$

onde, a dependência paramétrica $\{\mathbf{R}_\alpha\}'$ (em função das coordenadas nucleares fixas) da função de onda eletrônica $\phi_k^{\text{elec}}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}')$ define para cada conjunto de posições dos núcleos com energia $E_k^{\text{nuc}}(\{\mathbf{R}_\alpha\}')$ uma solução com autovalor de energia $E_k^{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_\alpha\}')$ para os elétrons. Logo, para um sistema de núcleos fixos com energia constante, definida pela interação coulombiana núcleo-núcleo, a energia total do sistema pode ser escrita como

$$E_k = E_k^{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_\alpha\}') + \sum_{\alpha=1}^{M_\alpha} \sum_{\beta=\alpha+1}^{M_\beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} = E_k^{\text{elec}}(\{\mathbf{R}_\alpha\}') + E_k^{\text{nuc}}(\{\mathbf{R}_\alpha\}'), \quad (2.9)$$

a qual pode ser interpretada como as contribuições de energia dos elétrons resolvida parametricamente com relação ao campo elétrico gerado pelos núcleos. A mesma interpretação pode ser admitida com relação aos núcleos, em que a energia dos elétrons pode ser vista como um potencial eletrônico médio agindo sobre os núcleos, ou seja,

$$\hat{H}_{\text{nuc}} = \hat{T}_{\text{nuc}} + \underbrace{\langle \hat{H}_{\text{ele}} \rangle + \hat{V}_{\text{nuc-nuc}}(\{\mathbf{R}_\alpha\})}_{\hat{V}_{\text{BO}}(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\})}, \quad (2.10)$$

onde, $\hat{V}_{\text{BO}}$ é o potencial efetivo sentido pelos núcleos, o qual é denominado de superfície de Born-Oppenheimer. Por outro lado, a aproximação de BO falha em situações em que a velocidade dos núcleos (com contribuições significativas dos modos vibracionais, rotacionais e translacionais) é aproximadamente da ordem da velocidade dos elétrons, de modo que o desacoplamento apresentado na Eq. 2.6 deixa de ser válido. Portanto, em problemas onde o acoplamento das funções de onda nuclear e eletrônica ocorre, os estados vibracionais dos núcleos estão acoplados com estados eletrônicos dos elétrons, e a aproximação de BO não pode ser utilizada. No entanto, todos os problemas tratados nessa tese seguem a aproximação de BO.

2.2.1 Método de Hartree-Fock e a Antissimetria da Função de Onda

Ainda com a simplificação da função de onda na equação de Schrödinger, tal como apresentado na Eq. 2.6, a solução analítica ou mesmo numérica para o problema de muitos corpos ainda é inviável, uma vez que o número de variáveis (3 coordenadas espaciais para cada elétron) é muito grande para sistemas com muitos átomos. Ainda no final da década de 20, logo após a divulgação do formalismo de Schrödinger, o método desenvolvido por Douglas Rayner Hartree¹⁹² propôs a resolução do problema de autovalor multieletrônico não-interagente, onde cada elétron era tratado separadamente. Desse modo, um dado elétron do sistema estaria

submetido a um campo médio gerado pelos demais elétrons, e uma vez que os termos de interação elétron-elétron e elétron-núcleo definiam um campo médio por aproximação eletrostática, a função de onda eletrônica total consistia em um produto de orbitais monoelétrônicos. Com base nisso, com a aplicação de um *ansatz* para a função de onda inicial, os autovalores de energia no método de Hartree eram obtidos de modo auto consistente.

Embora Hartree apresentasse uma estratégia para determinação dos autovalores de um dado sistema eletrônico, no qual ainda estabelecia a restrição de cada orbital conter apenas dois elétrons (o que ficou conhecido como princípio da exclusão de Pauli fraco), seu método não levava em consideração tanto a natureza antissimétrica da função de onda eletrônica quanto uma característica imprescindível dos elétrons: o número quântico de *spin*. Inicialmente, uma tentativa de inclusão do *spin* na função de onda eletrônica se baseou na introdução *ad hoc* do spin eletrônico, na qual o uso de duas funções ortonormais $\alpha(\omega)$ e $\beta(\omega)$ (a variável ω é uma variável não específica devido ao caráter abstrato das funções de *spin*) corresponde aos números quânticos para *spin-up* e *spin-down*, respectivamente, os quais são dados em unidades de $\hbar$. Para o problema de fermionicidade, onde partículas indistinguíveis são descritas pela estatística de Fermi-Dirac,¹⁹³ os elétrons devem ser representados por funções de onda antissimétricas, onde, para férmions, a troca de coordenadas resulta em $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \mathbf{r}_{i+1}, \dots, \mathbf{r}_N) = -\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{i+1}, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$ ¹⁹³, uma vez que a troca de sinal está associada à antissimetria da função.

Uma forma de construir uma função de onda eletrônica levando em consideração as propriedades de antissimetria foi possível a partir dos trabalhos de Vladimir Fock e Paul Slater,¹⁹⁴ onde a representação de orbitais de uma partícula poderia fornecer corretamente a antissimetria através dos determinantes de Slater,¹⁹³ o qual é definido por

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_\alpha\}'; \xi(\omega)) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1)\xi(\omega) & \phi_2(\mathbf{r}_1)\xi(\omega) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_1)\xi(\omega) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2)\xi(\omega) & \phi_2(\mathbf{r}_2)\xi(\omega) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_2)\xi(\omega) \\ \phi_1(\mathbf{r}_3)\xi(\omega) & \phi_2(\mathbf{r}_3)\xi(\omega) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_3)\xi(\omega) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_N)\xi(\omega) & \phi_2(\mathbf{r}_N)\xi(\omega) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N)\xi(\omega) \end{vmatrix} \quad (2.11)$$

onde, $\phi_i(\{\mathbf{r}_i\})\xi(\omega)$ são orbitais atômicos (*spin orbitals*) nos quais se satisfaz o princípio da exclusão de Pauli para as posições e *spins* simultaneamente (com $\xi(\omega)$ variando em $\alpha(\omega)$ ou $\beta(\omega)$). Uma vez que a aplicação do hamiltoniano não relativístico na Eq. 2.11 levava naturalmente a um termo de interação eletrostática de Coulomb, denominado também de termo eletrostático de Hartree (ou, termo direto), e ainda, a um termo de interação devido à antissimetria da função de onda (termo de troca), também conhecido como termo de Fock, esse método ficou conhecido como método Hartree-Fock (HF). A partir de um *ansatz* com a Eq. 2.11, o hamiltoniano no

método HF é definido por

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_{i,\mathbf{r},\xi} | \hat{H} | \phi_{i,\mathbf{r},\xi} \rangle &= \sum_i \sum_{\xi} \int \phi_{i,\xi}^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{n-e} \right) \phi_{i,\xi}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\xi,\xi'} \int d\mathbf{r} \int \phi_{i,\xi}^*(\mathbf{r}) \phi_{j,\xi}^*(\mathbf{r}') \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \phi_{i,\xi'}(\mathbf{r}) \phi_{j,\xi'}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \\
 &- \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\xi} \int \int \phi_{i,\xi}^*(\mathbf{r}) \phi_{i,\xi}^*(\mathbf{r}') \left(\frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right) \phi_{j,\xi}(\mathbf{r}) \phi_{j,\xi}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}'
 \end{aligned} \tag{2.12}$$

onde, os termos da primeira linha são a energia cinética e o termo de interação núcleo-elétron para o i -ésimo elétron de *spin* ξ ; na segunda linha, temos a interação elétron-elétron para o i -ésimo elétron, que é o termo eletrostático de Hartree; por fim, na terceira linha, temos o termo de Fock para a interação troca. Com a condição de ortonormalidade para os *spin orbitals*, a minimização das equações de Hartree-Fock para uma partícula também é realizada auto consistentemente, resultando então, na energia de Hartree-Fock.

Mesmo com o uso da aproximação de Born-Oppenheimer nos métodos de Hartree e Hartree-Fock, um fator preponderante é o fato das contribuições de repulsão correlacionada não serem consideradas, em que o movimento de cada elétron é intercorrelacionado com os demais elétrons do sistema, o qual ficou conhecido como efeitos de correlação eletrônica. Com a adição do problema da correlação eletrônica, também se observou que apesar de métodos baseados na expansão de determinantes de Slater (*configuration interaction*, por exemplo) poderem tratar a correlação eletrônica, o custo computacional também é extremamente alto.¹⁹³ A partir desse problema, diversas metodologias foram desenvolvidas usando o método variacional, considerando o princípio de que a energia obtida através de uma função de onda aproximada é sempre maior do que a energia obtida pela função de onda exata, ou seja, $E \geq E_0$. Um resultado direto frente aos problemas apontados foi o desenvolvimento de métodos baseados na densidade eletrônica, como o modelo de Thomas-Fermi, o qual serviu de base para o que ficou conhecido como Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

2.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do funcional da densidade¹⁹⁵ surgiu da proposta de utilizar a densidade eletrônica para descrever as propriedades de um sistema de N -elétrons. Após o desenvolvimento de um conjunto de estudos que se tornariam os fundamentos da mecânica quântica por Arnold Sommerfeld em 1919, Werner Heisenberg e Max Born em 1925 e Erwin Schrödinger em 1926, o britânico Llewellyn Thomas e o italiano Enrico Fermi (em trabalhos independentes) sugeriram um modelo baseado na noção de um gás de elétrons tendo não mais a função de onda como parâmetro fundamental para descrição do sistema, mas sim a densidade eletrônica. No modelo de Thomas-Fermi o sistema é constituído por um gás de elétrons não-interagentes distribuídos uniformemente, se movimentando sob a ação de um campo externo gerado pelos núcleos e pela distribuição eletrônica na qual são considerados apenas dois elétrons por unidade fundamental

de volume.¹⁹⁶ No entanto, o modelo de Thomas-Fermi não fornece uma descrição adequada nas regiões próximas ao núcleo atômico, onde existe uma singularidade devido ao potencial coulombiano; o modelo também é incapaz de descrever corretamente ligações químicas, e, do ponto de vista formal, negligencia os efeitos de troca e correlação eletrônica, tornando-o irrealista. Por outro lado, o modelo de Thomas-Fermi é de contribuição fundamental na consolidação do uso da densidade eletrônica como variável principal, reduzindo um problema de $3N$ variáveis dos métodos de função de onda para apenas 3 variáveis na DFT.

A DFT também utiliza do princípio de mapeamento de um gás de elétrons não-interagentes na presença dos núcleos atômicos, para então construir os funcionais relacionados às interações envolvidas no sistema, os quais são necessários para o cálculo do funcional de energia do sistema total no estado fundamental. Além disso, o problema de troca e correlação eletrônica é abordado na DFT, fornecendo uma vantagem frente ao modelo de Thomas-Fermi, e, ainda, ao método de Hartree-Fock que prevê apenas os efeitos de troca.

2.3.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

A DFT tem sua fundamentação inicial em dois teoremas propostos em conjunto pelo físico americano Pierre C. Hohenberg e pelo físico austríaco Walter Kohn, os quais ficaram conhecidos como teoremas de Hohenberg-Kohn (HK).¹⁹⁵ Propostos em 1964, deram a base teórica para o uso da densidade eletrônica na construção dos termos da equação do funcional de energia total do sistema, todos como funcionais de densidade.

Os teoremas HK são definidos pelas seguintes sentenças:

Teorema 1: *Existe uma correspondência unívoca entre a densidade $\rho_0(\mathbf{r})$ do estado fundamental e o potencial externo gerado pelos núcleos (V_{ext}) para qualquer sistema de elétrons.*

A prova do Teorema 1 é relativamente simples: suponhamos que existam dois potenciais externos possíveis para um mesmo $\rho_0(\mathbf{r})$, ou seja, duas configurações diferentes com o mesmo número de núcleos atômicos mas com a mesma densidade de carga. Essa suposição resulta na construção de dois hamiltonianos diferentes, o que implica a existência de duas funções de onda distintas como soluções das duas equações de autovalor, todavia, com a mesma densidade de carga para ambos os sistemas. Ou seja,

$$\Psi \text{ e } \Psi' \begin{cases} V_{\text{ext}} \rightarrow \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{el-el}} + \hat{V}_{\text{ext}}, \\ V'_{\text{ext}} \rightarrow \hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{\text{el-el}} + \hat{V}'_{\text{ext}} \end{cases} \text{ temos, } E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \text{ e } E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (2.13)$$

Logo, pelo princípio variacional, temos para $E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ e $E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$ as seguintes relações:

$$E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}] d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

$$E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}] d\mathbf{r}. \quad (2.15)$$

Somando as equações 2.14 e 2.15, obtemos

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (2.16)$$

A relação dada pela Eq.2.16 se aplica ao princípio lógico conhecido como *reductio ad absurdum*. A prova do Teorema 1 determina que a energia no estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica no estado fundamental, ou seja, para um determinado conjunto de posições nucleares existe apenas uma densidade eletrônica correspondente. Isso implica que a densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, dada de modo unívoco para uma determinada configuração nuclear (potencial externo), determina de modo igualmente unívoco os funcionais responsáveis pela interações que contribuem para a energia total do sistema no estado fundamental.

Teorema 2: *A energia do estado fundamental pode ser calculada, em princípio, de modo exato, usando o método variacional envolvendo a densidade eletrônica.*

Obtendo a densidade eletrônica variacional do estado fundamental, é possível determinar a energia do estado fundamental do sistema em questão. Considerando as funções de onda Ψ possíveis para construção da densidade eletrônica, de modo que:

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{el-el}} + \hat{V}_{\text{ext}} | \Psi \rangle = F_{\text{HK}}[\rho_0(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.17)$$

onde, o primeiro termo da Eq. 2.17 ($F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$) é chamado funcional de Hohenberg-Kohn. $F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$ é conhecido como *funcional universal* de $\rho(\mathbf{r})$, uma vez que é válido para qualquer sistema com N elétrons, tendo em vista que considera apenas os funcionais de energia cinética e interação coulombiana elétron-elétron. Determinando a forma exata de $F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$, é possível aplicar esse método para qualquer sistema no estado fundamental. O segundo termo é o potencial externo definido pela posições dos núcleos atômicos no sistema.

Desse modo, considerando o princípio variacional do Teorema 2 a partir de uma densidade tentativa $\rho(\mathbf{r})$, temos:

$$F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \geq F_{\text{HK}}[\rho_0(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}[\rho_0(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (2.18)$$

Logo, a relação em 2.18 implica na relação $E_0[\rho(\mathbf{r})] \geq E_0[\rho_0(\mathbf{r})]$, o qual demonstra a aplicação do princípio variacional para o cálculo da densidade eletrônica do sistema no estado fundamental. Logo, a minimização do funcional de energia pode ser feita utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange (ϵ), sob a restrição do número constante de elétrons calculado a partir da densidade eletrônica, ou seja,

$$\delta \left\{ E_0[\rho(\mathbf{r})] - \epsilon \left(\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0. \quad (2.19)$$

Substituindo o funcional de energia $E_0[\rho(\mathbf{r})]$ obtido da Eq. 2.17 em 2.19 obtemos a equação de Euler-Lagrange dada por

$$\frac{\delta E_0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{\delta F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \epsilon, \quad (2.20)$$

onde, ϵ pode ser interpretado como o potencial químico do sistema.

A formulação dos dois teoremas de Hohenberg-Kohn foi de grande importância no uso da densidade eletrônica como variável fundamental no formalismo da mecânica quântica, e, ainda, estabelecem uma formulação matemática exata para o cálculo das propriedades de um sistema a partir dos funcionais de densidade. No entanto, a forma explícita do funcional $F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$ para o estado fundamental não foi possível em um primeiro momento, e a sua determinação não foi tratada no trabalho de Hohenberg e Kohn de 1964.¹⁹⁵ Somente em 1965, com os trabalhos de Kohn e seu pós doutorando, o chinês Lu Jeu Sham, foi proposto um método para calcular os funcionais de energia cinética e interação coulombiana elétron-elétron, permitindo então a determinação explícita do funcional $F_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})]$.

2.3.2 O Método de Kohn-Sham

Em 1965 o trabalho de Kohn e Sham tornou possível a aplicação prática dos teoremas de HK, descrevendo os funcionais da densidade em termos de um conjunto de funções conhecido para o sistema.¹⁹⁷ O método de Kohn-Sham propõe a partição da energia total da seguinte forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.21)$$

onde, o termo $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ identificado pelo subíndice s corresponde à energia cinética dos elétrons a partir de um sistema de referência de elétrons não-interagentes, mas com a mesma densidade do sistema real; $V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional de interação elétron-núcleo; $J[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional de interação coulombiana elétron-elétron, também chamado de potencial de Hartree; e, por último, $E_{\text{xc}}[\rho]$ é o funcional de energia de troca-correlação, que inclui as contribuições de energia que não foram consideradas pelos termos anteriores. Um dos termos corrigidos é o funcional de energia cinética ($T_s[\rho(\mathbf{r})]$) resultante de um sistema de elétrons não-interagentes, que é corrigido a partir da energia cinética do sistema real dada por $T_e[\rho]$, onde a diferença $\Delta T = T_e - T_0$ é considerada. No termo $E_{\text{xc}}[\rho]$ também está incluída a correção para auto-interação, tendo como pioneira a correção *ad hoc* proposta por Perdew-Zunger¹⁹⁸, uma vez que o potencial de Coulomb clássico é descrito a partir de um funcional da densidade.

Kohn e Sham propuseram um método direto para determinação de $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ considerando o determinante único de Slater (Eq. 2.11 em um problema de única partícula) resultante de um sistema de elétrons não-interagentes. Apesar da aproximação ser análoga ao modelo de Thomas-Fermi para um gás de elétrons, no método de KS a antissimetria da função de onda é levada em consideração. Desse modo, os orbitais ortonormais associados aos estados de um elétron do sistema podem ser obtido por meio dos determinantes de Slater, e, assim, a densidade eletrônica é calculada a partir de um conjunto de funções de onda que ficaram conhecidas como orbitais de Kohn-Sham. A representação matemática dos orbitais de KS é definida da seguinte forma:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} f_i |\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2, \quad \rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \forall \quad \mathbf{r}, \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (2.22)$$

o qual considera a probabilidade $|\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2$ de encontrar a partícula do estado ϕ_i^{KS} em $\mathbf{r}$, onde a soma sobre os estados i é realizada somente para os estados ocupados seguindo a estatística de Fermi-Dirac. Desse modo, o termo f_i corresponde ao número de ocupação do estado, sendo $f_i = 1$ para o orbital ocupado e 0 para não ocupado. Por fim, é importante mencionar que a densidade $\rho(\mathbf{r})$ calculada a partir dos orbitais de KS ocupados deve seguir a restrição para o número total de elétrons dado por N .

Para o cálculo do funcional de energia cinética exato no método de KS, termo $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ da Eq. 2.21, o operador de energia cinética é aplicado aos orbitais de KS utilizados no cálculo da densidade de carga de modo explícito da seguinte forma:

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \rangle = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.23)$$

demonstrando a dependência implícita do termo de energia cinética com relação à densidade de carga, uma vez que ela depende diretamente dos orbitais de KS, $\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})$. Assim, definidos os termos e o método de obtenção do funcional de energia cinética, o funcional de energia total $E[\rho(\mathbf{r})]$ é então escrito como se segue:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \sum_{\alpha} \int \frac{-Z_{\alpha} \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.24)$$

onde, os funcionais que descrevem a interação elétron-núcleo e elétron-elétron dependem explicitamente da densidade de carga. No termo de troca-correlação, $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$, estão as contribuições de troca, correlação, e os termos de correção de auto-interação e para a aproximação da energia cinética calculada para um gás de elétrons não-interagente.

A Eq. 2.24 é utilizada para obtenção da densidade eletrônica do estado fundamental, aplicando um procedimento de minimização utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange. Inicialmente, o funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ é aplicado na função lagrangiana definida por

$$\Gamma[\rho(\mathbf{r})] = E[\rho(\mathbf{r})] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \left(\int \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r}) \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right), \quad (2.25)$$

onde, o segundo termo da função corresponde à restrição para as soluções possíveis onde $\int \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r}) \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ seja igual ao número total de elétrons do sistema. Nesse termo, δ_{ij} é definido pelo delta de Kronecker, ϵ_{ij} é o multiplicador de Lagrange para a restrição δ_{ij} , o qual corresponde às soluções em que a ortonormalidade dos orbitais de KS é seguida.

A partir do processo de minimização da lagrangiana em 2.25 em termos da densidade de carga (procedimento disponível no Apêndice A.1), os termos de potencial efetivo, Hartree e troca-correlação juntos são definidos pela expressão definida por

$$v_{\text{eff}}^{\text{KS}} = V_{\text{ext}} + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{\text{xc}}, \quad \text{em que} \quad (2.26)$$

$$\frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad \text{e} \quad v_{\text{xc}} = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})},$$

onde, $v_{\text{eff}}^{\text{KS}}$ é definido como potencial efetivo do sistema, contendo o potencial V_{ext} que descreve um conjunto de partículas não interagentes se movendo sob a ação de potencial externo, ou seja, dos núcleos; com $\frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$ para o potencial clássico de interação elétron-elétron; e, por fim, v_{xc} como potencial de troca-correlação, o qual leva também as correções mencionadas anteriormente. Com a definição dos termos, a lagrangiana minimizada é escrita por

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}^{\text{KS}} \right] \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) - \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \left(\int \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r}) \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right) \right\} \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = 0. \quad (2.27)$$

onde, o primeiro termo corresponde à equação de KS de autovalor, enquanto a integral $\int \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r}) \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ do segundo termo corresponde à densidade eletrônica obtida a partir dos orbitais de KS. A resolução da Eq. 2.27 leva então à equação fundamental de autovalor utilizada no método de KS, onde os orbitais de KS ($\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})$) para N elétrons – como o conjunto das N soluções de mais baixa energia – são obtidos pelo hamiltoniano de uma partícula definido por:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}} \right] \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}), \quad (2.28)$$

a qual ficou conhecida na DFT como Equação de Kohn-Sham.

Com a densidade eletrônica obtida pelos orbitais de Kohn-Sham definidos a partir da Eq. 2.22, e com as equações v_{xc} , $v_{\text{eff}}^{\text{KS}}$ em 2.27, a Eq. 2.28 pode ser resolvida em um processo auto consistente (SCF - *self-consistent field*). As equações podem ser escritas em termos da densidade eletrônica para cada *spin* eletrônico, utilizando uma densidade eletrônica inicial que obedeça a restrição $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ para cada *spin*, a interação é repetida até que a diferença entre a densidade calculada e a anterior seja minimizada, como ilustrado no diagrama da Figura 3.

Por fim, obtendo a convergência da densidade de carga no SCF, o funcional de energia total do estado fundamental do sistema, como demonstrado em detalhes no Apêndice A.1, é obtido a partir da equação

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int V_{\text{ext}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (2.29)$$

2.3.3 O Funcional de Troca e Correlação

Para resolução da Eq. 2.29 o funcional de troca-correlação ($E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$) deve ser conhecido. Um vez que a forma de um funcional universal que se adeque a todos os sistemas ainda é desconhecida, funcionais aproximativos vêm sendo desenvolvidos nas últimas décadas na tentativa de obtenção de observáveis cada vez mais precisas. O primeiro e mais simples funcional $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ foi proposto por Kohn e Sham ainda em 1965, chamado de aproximação de densidade local (*local density approximation* - LDA),¹⁹⁷ o qual substitui a densidade real em um volume infinitesimal pela densidade eletrônica de um gás de elétrons homogêneo. Considerando as aproximações para o termo de correlação em situações onde a mudança de densidade é menor

Figura 3 – Diagrama do processo de resolução auto consistente das equações de Kohn-Sham.

Fonte: Autoria própria.

do que a escala de comprimento definidos pela densidade local, o funcional LDA pode ser exato para sistemas de densidade uniforme, e, ainda, em sistemas onde a densidade eletrônica varia muito lentamente, o LDA pode ser uma boa aproximação.

Ainda na aproximação LDA, as contribuições dos termos de troca e correlação são representadas pela soma de cada termo, ou seja, $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] = E_{\text{x}}[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{c}}[\rho(\mathbf{r})]$. Apesar das grandes contribuições do funcional LDA para novas formulações de funcionais que se desenvolveram posteriormente, algumas discrepâncias são latentes com relação às propriedades de alguns sistemas. Por exemplo: (i) apresenta problemas na determinação correta da energia de ligação de diversos sistemas (superestimando-a); (ii) a energia de superfícies metálicas na aproximação LDA são menores do que a energia experimental; (iii) subestima entre 15 e 20% a energia de troca e superestima em até 100% a energia de correlação; (iv) entre outros problemas, apresenta dificuldades em descrever propriedades magnéticas corretamente. Portanto, em sistemas de muitos corpos reais o funcional LDA não é capaz de descrever a inhomogeneidade da densidade eletrônica.¹⁹⁹

Aproximações de Gradiente Generalizado

Outros funcionais foram desenvolvidos na tentativa de melhorar o funcional de troca-correlação além da proposta de LDA. Entre eles, está a aproximação do gradiente generalizado (*general gradient approximation* - GGA)²⁰⁰, o qual inclui correções semi-locais de primeira ordem. Em GGA, não apenas a região local da densidade é levada em consideração, mas a utilização de um gradiente é capaz de descrever regiões em torno desse ponto, possibilitando a descrição de variações na densidade de carga intrínsecas ao sistema estudado. Desse modo, o

funcional $E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho]$ é definido como

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho(\mathbf{r})] = \int f_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})|) d\mathbf{r} = \int \rho \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r}), \vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.30)$$

onde, $f_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\vec{\nabla}\rho(\mathbf{r})|)$ pode ser qualquer função da densidade de troca e correlação e do seu gradiente.

No presente trabalho foi utilizada a proposta de John P. Perdew, Kieron Burke e Matthias Ernzerhof de 1996, o qual leva o nome de funcional PBE-GGA²⁰¹. O PBE-GGA é um funcional desenvolvido a partir de um funcional prévio, conhecido por PW91 proposto por Perdew e Yue Wang em 1991,²⁰² o qual carregava características do funcional LDA e satisfazia os postulados necessários para o desenvolvimento de funcionais de troca-correlação. No entanto, o funcional PW91 tem uma forma complicada, o que dificulta sua implementação e parametrização de muitos termos. Com base em tais dificuldades, o funcional PBE-GGA apresenta uma proposta mais simplificada e de igual eficiência, de modo que as condições mais favoráveis do PW91 são mantidas na descrição energética do sistema. Portanto, o procedimento inicial de obtenção do funcional PBE-GGA é similar àquele discutido para o caso do LDA, o qual considera a função f_{xc} dependente do gradiente de densidade ($\vec{\nabla}\rho$).

Considerando a função f_{xc} como contribuições separadas para as densidades de troca e correlação, o funcional de troca do PBE-GGA para cada canal de *spin* pode ser definido por

$$E_x^{\text{PBE}}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] = \int \epsilon_x^{\text{hom}}(\rho(\mathbf{r})) F_x(s) d\mathbf{r} \quad (2.31)$$

$$\epsilon_x^{\text{hom}}[\rho^\uparrow(\mathbf{r}), \rho^\downarrow(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3}, \text{ onde } \rho(\mathbf{r}) = \rho^\uparrow(\mathbf{r}) + \rho^\downarrow(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

onde ϵ_x^{hom} é a densidade de energia de troca exata de um gás de elétrons homogêneo. A função $F_x(s)$ é definida em função do termo $s(\mathbf{r})$, este que fornece a taxa de variação da densidade na escala de comprimento de Fermi. $F_x(s)$ é dado por

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu}{k}s^2}, \text{ com } s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_F\rho(\mathbf{r})}, \mu = \frac{\beta\pi^2}{3}, k_F = [3\pi^2\rho(\mathbf{r})]^{1/3}. \quad (2.33)$$

Uma das condições seguidas pelo funcional PBE é quando $|\nabla\rho| = 0$, ou seja, em uma situação em que o termo de troca corresponda a um gás de elétrons homogêneo (em que o termo $s(\mathbf{r}) = 0$), o funcional PBE retorna ao LDA para $F_x(0)$; essa condição não era satisfeita pelo PW91. Uma outra condição versa sobre variações suaves na densidade eletrônica para um valor finito, ou seja, quando $s(\mathbf{r}) \rightarrow 0$, na qual $F_x(s(\mathbf{r}) \rightarrow 0) \rightarrow 1 + \mu s^2$.

Para o termo de correlação no funcional PBE, temos que:

$$E_c^{\text{PBE}}[\rho(\mathbf{r})] = \int [\epsilon_c^{\text{hom}}(r_s) + H_c(r_s, t)] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.34)$$

onde, a energia de correlação ϵ_c^{hom} é definida a partir da parametrização de Perdew e Wang²⁰³ por

$$\epsilon_c^{\text{hom}}(r_s, \xi) = \epsilon_c(r_s, 0) + \alpha_c(r_s) \frac{f(\xi)}{f''(0)} (1 - \xi^4) + [\epsilon_s(r_s, 1) - \epsilon_s(r_s, 0)] f(\xi) \xi^4, \quad (2.35)$$

da qual os termos $f(\xi)$ e ξ são definidos por

$$f(\xi) = \frac{[(1 + \xi)^{3/4} + (1 - \xi)^{4/3} - 2]}{2^{4/3} - 2}, \text{ com } \xi(\mathbf{r}) = \frac{\rho^\uparrow(\mathbf{r}) - \rho^\downarrow(\mathbf{r})}{\rho^\uparrow(\mathbf{r}) + \rho^\downarrow(\mathbf{r})}. \quad (2.36)$$

Os valores parametrizados de $\epsilon_c(r_s, 0)$, $\epsilon_c(r_s, 1)$ e $\alpha_c(r_s)$ são discutidos em detalhes na publicação de Perdew e Wang²⁰³. Desse modo, a solução para a energia de correção em 2.35 a partir dos termos em 2.36 é dada por

$$\epsilon_c^{\text{hom}}(r_s) = -2A_1(1 + A_2r_s)\ln\left(1 + \frac{1}{2A_1F(r_s)}\right), \text{ onde } F(r_s) = B_1r_s^{1/2} + B_2^{3/2} + B_3r_s^2, \quad (2.37)$$

onde, r_s é o raio de Wigner-Seitz, A_1 , B_1 , e B_2 são ajustados para reproduzir a correlação do gás de elétrons homogêneo no limite de altas densidades, enquanto A_2 e B_3 são ajustados para melhores resultados no limite de baixas densidades.

Finalmente, o termo $H_c(r_s, t)$ da Eq. 2.32 é definido como

$$H_c(r_s, t) = \gamma \ln \left[1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left(\frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right) \right], \quad (2.38)$$

onde,

$$\gamma = \frac{1 - \ln 2}{\pi^2}, \quad A(r_s) = \frac{\beta}{\gamma} (\gamma e^{-e_c/\gamma} - 1)^{-1}, \quad t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla \rho(\mathbf{r})|}{2k_s \rho(\mathbf{r})}, \quad k_s = \left(\frac{4k_f}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (2.39)$$

em que, r_s é o raio de Seitz, $t = |\nabla \rho|/\phi k_s \rho$ é o gradiente de densidade adimensional. A função $\phi = [(1 + \xi)^{2/3} + (1 - \xi)^{2/3}]/2$ é um fator de *spin-scaling*, e $k_s = \sqrt{4k_F/\pi a_0}$ é o número de onda de Thomas-Fermi, onde $a_0 = \hbar/me^2$. As constantes numéricas são definidas por $\beta \simeq 0.066725$, $k = 0.804$ e $\gamma \simeq 0.031091$. A função $H_c(r_s, t)$ foi proposta de modo a satisfazer algumas condições em limites de variação, como para $t \rightarrow 0$, quando a densidade de carga é muito alta, conseqüentemente $H_c(r_s, t) \rightarrow e^2 \beta \phi^3 t^2 / a_0$; para o limite de rápida variação em $t \rightarrow \infty$, em que a densidade de carga tende a zero, resultando na contribuição nula da correlação eletrônica, temos que $H_c(r_s, t) \rightarrow -\epsilon_c^{\text{hom}}(r_s)$. Finalmente, a forma de $H_c(r_s, t)$ para o termo de correlação satisfaz a relação análoga ao termo de troca, em que, para $t = 0$ com $|\nabla \rho| = 0$, garante que o funcional PBE retorne ao LDA.

2.3.4 Métodos de Interação de van der Waals

Adicionalmente ao uso da DFT como método teórico aplicado em problemas relativos à química, física, biologia e ciência de materiais, a inclusão das chamadas forças de van der Waals (vdW) tem sido um dos desafios dos últimos anos. As forças de vdW são associadas a interações intermoleculares de caráter não covalente ou iônico. Contudo, são interações participantes em propriedades relativas principalmente à estabilidade e conformação molecular de sistemas fracamente ligados. Sistemas biomoleculares (tais como DNA, micelas, polímeros, e de longas cadeiras carbônicas),^{204,205} interação de moléculas com superfícies,^{206–209} fenômenos

de agregação orientada entre nanopartículas,^{210–212} são alguns exemplos que caracterizam a importância das forças de vdW.

As interações do tipo dipolo/dipolo permanentes (força de Keesom), dipolo-induzido / dipolo-permanente (força de Debye) e dipolo-induzido/dipolo-induzido (força de dispersão de London), formando o conjunto de interações do tipo eletrostática, indução e dispersão, se constituem como o elencado de termos adicionais de energia, as quais definem a contribuição da energia de vdW do sistema.^{213,214} Desse modo, a partir das interações de natureza eletrostática, a energia de vdW possui uma correspondência fenomenológica com o movimento correlacionado dos elétrons do sistema, ou seja, está presente nos sistemas devido às flutuações na densidade eletrônica mesmo de sistemas neutros, o que requer uma abordagem mecânico quântica desse tipo de problema.

No contexto da DFT, funcionais locais e semilocais, como LDA e GGA, são incapazes de descrever o comportamento interatômico assintótico de longo alcance das forças de vdW.²¹⁵ Desse modo, a forma mais convencional de adição desse termo atrativo na energia total de KS consiste na inclusão de um funcional de dispersão (E_{vdW}) na energia total, ou seja,

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{vdW}}. \quad (2.40)$$

onde, o termo E_{DFT} corresponde à energia calculada auto consistentemente, sendo determinada pelo funcional de troca-correlação utilizado, e E_{vdW} é o termo de energia de vdW adicional. Desse modo, para descrever essas interações de longo alcance e o decaimento assintótico das forças de vdW, a energia de dispersão têm sido tipicamente calculada pela expressão geral para E_{vdW} da Eq. 2.40 da seguinte forma:

$$E_{\text{vdW}} = -\frac{1}{2} \sum_{a,b} f_{\text{damp}}(R_{ab}, a, b) \frac{C_6^{ab}}{R_{ab}^6}, \quad (2.41)$$

onde, f_{damp} é uma função de amortecimento, sendo igual a 1 para grandes distâncias em R , visando eliminar a divergência do termo R_{ab}^6 em pequenas separações interatômicas, e, assim, amortecendo o termo E_{vdW} para zero ou para uma constante em pequenos valores de R_{ab} . Os parâmetros C_6^{ab} e R_{ab}^6 , sobre todos os pares de átomos a e b , foram definidos como o coeficiente de dispersão associado à polarizabilidade envolvida no ambiente químico e a distância entre os átomos ab .

Os métodos de Grimme estão entre os mais conhecidos na parametrização empírica dos termos C_6^{ab} , onde, inicialmente, nas correções conhecidas por DFT-D²¹⁶ e DFT-D2²¹⁷, a adição da correção de vdW considerava o ambiente vizinho a cada átomo do sistema (como correção de curto alcance) considerando as contribuições de pares atômicos ($a - b$). Posteriormente, o método DFT-D3²¹⁸ de Grimme foi proposto no sentido de incluir interações de 2 e 3 corpos, de modo que o ambiente local é melhor descrito pelas contribuições de interações entre átomos $a - b - c$ (consideradas nesse contexto como interações de longo alcance). Apesar do caráter ainda empírico do método DFT-D3 de Grimme, a proposta forneceu valiosas contribuições

no estudo das forças de vdW na DFT, sobretudo pela implementação da $f_{\text{damp}}(R_{ab}, a, b)$ de Becke-Johnson,²¹⁹ na qual o perfil do amortecimento da interação é refinado para uma descrição mais correta da interação, ou seja, em vez de uma convergência para valores nulos de energia de dispersão, a função garante a convergência para uma constante. Essa proposta de Grimme se baseia no estudo analítico de Koide para um problema de estrutura eletrônica de dois átomos,²²⁰ em que o termo de dispersão em núcleos muito próximos converge assintoticamente para uma constante.

Na iniciativa de considerar diretamente as características do sistema do ponto de vista da estrutura eletrônica, no sentido de limitar o empiricismo apenas a alguns termos da função de amortecimento, as correções de vdW propostas por Tkatchenko-Scheffler determinam os coeficientes C_6^{ab} e o raio de vdW dos átomos a partir da densidade de carga. Desse modo, a função $\rho(\mathbf{r})$ é então utilizada para calcular diretamente os coeficientes de dispersão e a função de amortecimento. Os métodos apresentam considerável qualidade quando comparado aos métodos de Grimme, e ainda, possibilitam a inclusão de efeitos tipicamente relativos à estrutura eletrônica do sistema, como a polarização da carga em diferentes estados de hibridização. Inicialmente, os primeiros desenvolvimentos utilizam a definição dos coeficientes C_6^{ab} dada a partir da integral de Casimir-Polder. Ou seja,

$$C_6^{ab} = \frac{3}{\pi} \int_0^\infty \alpha_a(i\omega) \alpha_b(i\omega) d\omega \quad (2.42)$$

onde, $\alpha_a(i\omega)$ é a polarizabilidade dependente da frequência de dipolos fragmentados, sendo então formado pelo conjunto de átomos a e b . Com base na Eq. 2.42, duas implementações foram propostas por Tkatchenko-Scheffler, chamados de método Tkatchenko-Scheffler (TS)²²¹ e Tkatchenko-Scheffler com blindagem auto consistente (*self-consistently screening*, TS-SCS),²²² nas quais a energia de dispersão é calculada a partir dos parâmetros C_6^{ab} na Eq. 2.41. Um terceiro método proposto por Tkatchenko-Scheffler se baseia no cálculo da energia de dispersão a partir do Teorema relacionado à Dissipação de Flutuação de Conexão Adiabática (*Adiabatic Connection Fluctuation Dissipation Theorem* – ACFDT),^{223–225} no qual a contribuição da dispersão eletrônica é isolada do termo de troca exato calculado no teorema. Desse modo, o método é chamado de correção de dispersão de muitos corpos (*many-body dispersion*, MBD),²²² uma vez que descrição dos efeitos relativos às flutuações na densidade de carga e de dispersão incluem simultaneamente as interações de curto e longo alcance relativas a muitos corpos. Assim, os métodos TS, TS-SCS e MBD seguem uma incrementação quanto ao alcance da interação e a tentativa de uma descrição exata do funcional de dispersão, ou seja, o método TS-SCS inclui o TS, e o MBD considera as informações do TS e TS-SCS.

Na presente tese, em cálculos onde as correções de vdW foram necessárias, os métodos TS, TS-SCS e MBD foram utilizados. Abaixo, segue uma descrição sucinta de como os métodos Tkatchenko-Scheffler foram construídos.

Método Tkatchenko-Scheffler (TS)

O método TS, a partir do qual nomeia a energia de vdW por $E_{\text{vdW}}^{\text{TS}}$, é o primeiro da

sequência dos demais aprimoramentos. Nesse método, os termos $\alpha_a(i\omega)$ e C_6^{ab} , como definido pela fórmula de London^{215,226} e resolvidos na equação de Casimir-Polder, são dados por

$$\alpha_a^1(\omega) = \frac{\alpha_a^0}{1 - (\frac{\omega}{\eta_a})^2}, \quad \text{e} \quad C_6^{ab} = \frac{3}{2} \cdot \frac{\eta_a \eta_b}{(\eta_a + \eta_b)} \cdot \alpha_a^0 \alpha_b^0, \quad (2.43)$$

onde, α_a^0 e η_a são a polarizabilidade estática e a frequência efetiva do átomo a , de modo que $\eta_a = \frac{4}{3} \frac{C_6^{aa}}{(\alpha_a^0)^2}$ para uma sistema homonuclear com $a = b$. As Eq.2.43 são combinadas de modo que,

$$C_6^{ab} = \frac{2C_6^{aa}C_6^{bb}}{\left(\frac{\alpha_b^0}{\alpha_a^0}C_6^{aa} + \frac{\alpha_a^0}{\alpha_b^0}C_6^{bb}\right)}, \quad \text{onde} \quad C_{6,aa,bb}^{\text{eff}} = \frac{\eta_b^{\text{eff}}}{\eta_b^{\text{free}}} \left(\frac{\kappa_a^{\text{free}}}{\kappa_a^{\text{eff}}}\right)^2 \left(\frac{V_b^{\text{eff}}}{V_b^{\text{free}}}\right)^2 C_{6,aa,bb}^{\text{free}}, \quad (2.44)$$

onde, $C_{6,aa,bb}^{\text{eff}}$ são os coeficientes calculados para os átomos no sistema estudado também em função do átomo livre ($C_{6,aa,bb}^{\text{free}}$), seguindo para a então obtenção dos coeficientes de pares ab . Os termos $\frac{\eta_b^{\text{eff}}}{\eta_b^{\text{free}}} \left(\frac{\kappa_a^{\text{free}}}{\kappa_a^{\text{eff}}}\right)^2$ e os volumes $\left(\frac{V_b^{\text{eff}}}{V_b^{\text{free}}}\right)^2$ são calculados a partir do método de particionamento de Hirshfeld da seguinte forma:

$$w_a(\mathbf{r}) = \frac{\rho_a^{\text{free}}(\mathbf{r})}{\sum_b \rho_b^{\text{free}}(\mathbf{r})} \Rightarrow \frac{\kappa_a^{\text{eff}}}{\kappa_a^{\text{free}}} \cdot \frac{\alpha_a^{\text{eff}}}{\alpha_a^{\text{free}}} = \frac{V_b^{\text{eff}}}{V_b^{\text{free}}} = \frac{\int r^3 w_a(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}}{\int r^3 \rho_a^{\text{free}}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}}, \quad (2.45)$$

onde, $w_a(\mathbf{r})$ é a função de particionamento em que uma dada função é descrita por contribuições separadas, e, nesse contexto, separada para cada sítio atômico; $\kappa_{a,b}$ é uma constante de proporcionalidade do volume e da polarizabilidade entre o átomo livre e o átomo no sistema. Portanto, da relação em 2.45 se estabelece valores dos parâmetros C_6 que não são absolutos em si, mas que são calculados em termos relativos ao átomo livre. Nesse sentido, o método TS se baseia nas perturbações nas quais um átomo livre é submetido quando considerado no ambiente molecular.

A função de amortecimento do método TS definida por uma função do tipo Fermi,

$$f_{\text{damp}}(R_{ab}, R_{ab}^0) = \frac{1}{1 + \text{EXP} \left[-d \left(\frac{R_{ab}}{s_R R_{ab}^0} - 1 \right) \right]}, \quad \text{onde} \quad R_{ab}^0 = \left(\frac{V_a^{\text{eff}}}{V_a^{\text{free}}} \right)^{\frac{1}{3}} R_{a,\text{free}}^0, \quad (2.46)$$

guarda o único termo empírico do formalismo, s_R , o qual determina o horizonte da correção de vdW para cada tipo de funcional de troca-correlação, sendo previamente parametrizado. Portanto, em linhas gerais, a energia de vdW $E_{\text{vdW}}^{\text{TS}}$ descreve as contribuições relativas às flutuações na densidade eletrônica de curto alcance, ou seja, no ambiente local. No entanto, efeitos de longo alcance não são incluídos nesse método.

Método TS com Blindagem Auto Consistente (TS-SCS)

No segundo método de Tkatchenko-Scheffler, TS-SCS, as interações de longo alcance são tratadas como flutuações de dipolos interagindo eletrostaticamente, uma vez que, átomos colocados dentro de moléculas ou materiais sentem o campo elétrico dinâmico criado pelos

átomos do ambiente. Essa abordagem resulta na descrição dos efeitos de polarização, depolarização e anisotropia molecular. Com base nisso, a interação das flutuações de dipolo produz um efeito de blindagem entre átomos que estão além dos átomos vizinhos em uma dada região. O cálculo dessas interações é obtido de forma auto consistente a partir da equação de Dyson para a interação entre dipolos, ou seja,

$$\alpha^{\text{SCS}}(\mathbf{r}, i\omega) = \alpha^{\text{TS}}(\mathbf{r}, i\omega) + \alpha^{\text{TS}}(\mathbf{r}, i\omega) \cdot \int \mathcal{T}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') \alpha^{\text{SCS}}(\mathbf{r}', i\omega) d\mathbf{r}', \quad (2.47)$$

onde, $\alpha_a^{\text{TS}}(\mathbf{r}, i\omega)$ é a soma das polarizabilidades atômicas calculadas pelo método TS, todavia, considerando a frequência de excitação ω_a^{SCS} no lugar do termo η_a de frequência efetiva. Essa substituição é devido ao fato de que no método TS o termo η_a leva em consideração apenas os elétrons de valência dos átomos do sistema, de modo que, para uma descrição mais precisa, a frequência de excitação ($\omega(\rho[\mathbf{r}])$) é diretamente dependente da densidade de carga total. Por fim, $\mathcal{T}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ é o tensor de interação dipolo-dipolo.

O termo $\alpha^{\text{TS}}(\mathbf{r}, i\omega)$ como calculado no método TS fornece somente pontos de polarizabilidade no sistema, uma vez que é relativo às interações de curto alcance, no entanto, a Eq.2.47 sugere um conjunto de polarizabilidades α como um contínuo sobre o espaço, o que requer uma extensão na descrição das polarizabilidades. No método TS-SCS, essa extensão é feita calculando os termos α^{SCS} a partir de osciladores harmônicos quânticos esféricos (*quantum harmonic oscillator* – QHO), cuja densidade do estado fundamental é calculada a partir da função de onda para QHO no estado fundamental, ou seja, $n_{\text{QHO}}(\mathbf{r}) = |\psi^{\text{QHO}}(\mathbf{r})|^2$. Como essa descrição se baseia no *overlap* das funções $\psi^{\text{QHO}}(\mathbf{r})$, um problema recorrente em funções de QHO versa sobre a divergência de $|\psi^{\text{QHO}}(\mathbf{r})|^2$ em curtas distâncias, as quais são tipicamente as distâncias das ligações químicas. Para contornar esse problema, uma função do tipo gaussiana esférica é utilizada, sendo definida por:

$$n_{\text{QHO}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi^{3/2} R^3} \text{EXP} \left(-\frac{\mathbf{r}^2}{2R^2} \right), \quad \text{onde,} \quad R = \left(\frac{\alpha_a^{\text{TS}} \sqrt{\frac{2}{\pi}}}{3} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.48)$$

onde, R é o comprimento da gaussiana. Desse modo, as contribuições dos N átomos do sistema tem suas interações de vdW de curto e longo alcance descritas da seguinte forma:

$$\widehat{\alpha}_a^{\text{SCS}}(i\omega) = \alpha_a^{\text{TS}}(i\omega) + \alpha_a^{\text{TS}}(i\omega) \cdot \sum_{a \neq b}^N \mathcal{T}_{ab} \widehat{\alpha}_a^{\text{SCS}}(i\omega), \quad (2.49)$$

onde, $\mathcal{T}_{ab} = \nabla_{\mathbf{r}_a} \otimes \nabla_{\mathbf{r}_b} W(r_{ab})$ é o tensor de interação dos osciladores, r_a e r_b são as posições dos QHO, e $r_{ab} = |\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|$ é a distâncias entre eles. A função $W(r_{ab}) = \text{erf}[\mathbf{r}_{ab}/(\sqrt{2}R)]/\mathbf{r}_{ab}$ é um potencial de Coulomb modificado para uma descrição correta do *overlap* dos QHO em curtas distâncias, atenuando o potencial a um valor constante mesmo em distâncias tendendo a zero, enquanto em longas distâncias torna-se equivalente à interação eletrostática dipolo-dipolo. Portanto, a Eq. 2.49 fornece as contribuições de curto ($\alpha_a^{\text{TS}}(i\omega)$) e longo alcance ($\alpha_a^{\text{SCS}}(i\omega)$), descrevendo então as interações locais e semi-locais no espaço do sistema.

Método de Dispersão de Muitos Corpos (MBD)

No método MBD, o termo de dispersão é calculado a partir da energia de dispersão de muitos corpos contada entre os termos da energia de correlação exata obtida no teorema ACFD. A energia $E_{\text{vdW}}^{\text{MBD}}$ é calculada a partir da interação entre os múltiplos QHO, considerando a diferença entre as energias de ponto zero dos QHO acoplados e não acoplados, a qual é definida por

$$E_{\text{vdW}}^{\text{MBD}} = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^{3N} \sqrt{\lambda_a} - \frac{3}{2} \sum_{a=1}^N \omega_a^{\text{SCS}}, \quad (2.50)$$

onde, ω_a^{SCS} é a frequência de excitação calculada no método TS-SCS, e λ_a são os autovalores do hamiltoniano aplicado a uma coleção de QHO, seguindo o modelo de flutuações de dipolos acoplados (*coupled fluctuating dipole model*, CFMD), ou seja,

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \nabla_{\chi_a}^2 + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \omega_a^2 \chi_a^2 + \sum_{a>b}^N \omega_a \omega_b \sqrt{\alpha_a \alpha_b} \cdot \chi_a \mathcal{T}_{ab} \chi_a. \quad (2.51)$$

No hamiltoniano baseado no CFMD, os dois primeiros termos correspondem à energia cinética de um QHO e ao potencial de interação com seus pares, onde, $\chi_a = \mu \sqrt{m_p}$; o terceiro termo é a interação dipolo-dipolo entre QHOs, o qual é dependente do tensor de polarizabilidade como definido na Eq. 2.49 do método TS-SCS, com a diferença de que no método MBD a função de Coulomb é definida por $Wt(r_{ab}) = \{1 - \text{EXP}[-(r_{ab}/R_{ab}^{\text{vdW}})^\beta]\}/r_{ab}$, onde β é o alcance de separação e R_{ab}^{vdW} é a soma dos raios do par atômico a e b . A função $Wt(r_{ab})$ do método MBD visa um acoplamento mais natural dos QHO, evitando a introdução *ad hoc* de uma dada função de amortecimento, a qual, do contrário, introduziria algum empiricismo no método.

A partir das soluções do hamiltoniano em 2.51 aplicado sobre os osciladores alocados em cada átomo, o cálculo de $E_{\text{vdW}}^{\text{MBD}}$ a partir dos autovalores λ_a e de ω_a^{SCS} leva as interações de curto e longo alcance dos métodos TS e TS-SCS. Por outro lado, o método sugere uma tentativa de descrição *ab initio* do funcional de dispersão a partir do cálculo de energia de correlação exata proposto no teorema ACFD.

2.4 Implementação Computacional das Equações de Kohn-Sham

Com a popularização da teoria do funcional de densidade nas últimas décadas, a qual tem sido extensivamente aplicada em estudos voltados à ciência de nanomateriais, física da matéria condensada, e etc., muitas implementações têm sido desenvolvidas como ferramentas de resolução prática das equações de Kohn-Sham. Desse modo, vários códigos computacionais, tais como: WIEN2K, DMOL³, FHI-AIMS, VASP, QUANTUM EXPRESSO, GAUSSIAN, entre outros, foram desenvolvidos para obtenção dos autovalores e autovetores a partir das equações de Kohn-Sham resolvidas para sistemas atomísticos. No entanto, um dos principais fatores que determina a escolha *a priori* do código computacional é o conjunto de funções base utilizado

para descrever os orbitais de Kohn-Sham (ϕ_i^{KS}), cuja representação dada por

$$\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ij} \psi_j(\mathbf{r}), \quad (2.52)$$

possibilita a minimização variacional do funcional de energia total do sistema através da otimização dos coeficientes de expansão c_{ij} , ou seja, $\frac{\delta E[\rho(\mathbf{r})]}{\delta c_{ij}} = 0$. Consequentemente, o formalismo envolvido na construção da densidade eletrônica inicial depende diretamente da natureza de função aplicada.

Historicamente, as funções gaussianas foram largamente utilizadas por químicos computacionais em cálculos de sistemas pequenos, como, por exemplo, de átomos livres e moléculas com número reduzido de átomos. Todavia, dois tipos de conjuntos de funções bases se difundiram em problemas relativos à física do estado sólido, que são: as funções atômicas localizadas e as funções do tipo ondas planas. Nesta seção, serão abordados os principais aspectos teóricos das funções atômicas localizadas (centradas) nos átomos, bem como das funções do tipo ondas planas, ambas utilizadas em diferentes problemas estudados nesta tese. Para os cálculos com funções atômicas, foi aplicado o código FHI-AIMS (*Fritz-Haber Institute ab initio molecular simulation*),²²⁷ desenvolvido pelo Departamento de Teoria do *Fritz-Haber-Institut der Max Planck-Gesellschaft* em Berlim, Alemanha. Por outro lado, em problemas nos quais o uso de ondas planas se mostrou mais apropriado, principalmente devido ao menor custo computacional, foi utilizado o pacote simulação VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*),^{228–230} desenvolvido no *Institut für Materialphysik* da Universidade de Viena, Austria. Nas próximas subseções as principais características técnicas de ambos os códigos serão discutidas.

2.4.1 Funções Base Centradas nos Átomos

O código FHI-AIMS recorre às funções atômicas numéricas centradas nos átomos para definir as funções $\psi_i(\mathbf{r})$ da Eq. 2.52, definidas como orbitais atômicos numéricos (NAO - *Numerical Atomic Orbitals*),

$$\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^N C_{ki} \chi_k(\mathbf{r}), \quad (2.53)$$

onde, C_{ki} são os coeficientes de cada função a partir dos quais a energia total é minimizada no campo auto consistente. As funções $\chi_k(\mathbf{r})$ são os NAO pré definidos para cada espécie química, sendo imutáveis ao longo do processo de convergência no SCF. A resolução da equação de autovalor generalizado, dada por $h_{ik} \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \epsilon_k \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})$ para os NAO, é possível multiplicando a equação de KS definida por 2.28 pela função em 2.53, de modo que, integrando sobre todo o espaço de coordenadas reais, obtemos as equações

$$\sum_k h_{ki} C_{ki} = \epsilon_k \sum_k s_{ik} C_{ki}, \quad \text{onde} \quad \begin{cases} h_{ik} = \int [\chi_i(\mathbf{r}) \hat{h}_{ik} \chi_k(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \\ s_{ik} = \int [\chi_i(\mathbf{r}) \chi_k(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \end{cases} \quad (2.54)$$

onde, h_{ik} é a matriz hamiltoniana, s_{ik} é a matriz de *overlap* e ϵ_k é o conjunto de autovalores. A expansão e otimização dos coeficientes $\{C_{ki}\}$ leva à minimização do funcional de energia total $E_{\text{tot}}^{\text{KS}}[\rho(\mathbf{r})]$, a qual se torna variacional com relação a esses coeficientes.

Os NAO possuem a seguinte forma geral,

$$\chi_j(\mathbf{r}) = \frac{u_i(r)}{r} Y_{lm}(\vartheta, \phi), \quad (2.55)$$

onde, $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ são os harmônicos esféricos obtidos da solução da equação de Schrödinger para sistemas hidrogenóides. $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ são organizados em níveis (*tiers*) de grupos de diferentes momentos angulares, por exemplo, em $sp \rightarrow spf \rightarrow spfg$, correspondendo aos chamados $tier1 \rightarrow tier2 \rightarrow tier3$ segundo a nomenclatura própria do FHI-AIMS. Uma vantagem no uso de NAO versa sobre o uso de uma base mínima na descrição de $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ para os elétrons de valência de átomos livres. Por exemplo, para o átomo de carbono, o melhoramento da função base a partir dos harmônicos esféricos adicionais é dado pelo seguinte esquema:

Base mínima $\Rightarrow$	<i>tier1</i> $\Rightarrow$	<i>tier2</i> $\Rightarrow$	<i>tier3</i>
[He] + H(2s, 2, 0)	H(2p, 1, 7)	H(4f, 9, 8)	H(2p, 5, 6)
H(2p, 2, 0)	H(3d, 6, 0)	H(3p, 5, 2)	H(2s, 1, 4)
	H(2s, 4, 9)	H(3s, 4, 3)	H(3d, 4, 9)
		H(5g, 14, 4)	H(4f, 11, 2)
		H(3d, 6, 2)	

onde, a base mínima é representada por uma função $1s$ (He) com as funções hidrogenóides $2s$ e $2p$, nas quais as cargas nucleares efetivas sobre elétrons desses orbitais é de $2,0e$ para ambos. É importante ressaltar que as bases mínimas no conjuntos de funções de cada espécie química descreve todos os elétrons do átomo em questão. No entanto, uma vez que o conjunto de base mínima não descreve apropriadamente os diferentes ambientes moleculares, outras funções s e p com outros valores de carga nuclear efetiva são adicionadas a partir do *tier1*; as funções d e g são funções de polarização, também frequentemente chamadas de *double numeric plus polarization*,²³¹ tendo o propósito de otimizar a densidade de carga na região das ligações químicas para uma melhor descrição da sua extensão espacial.

O termo $u_i(r)$ nos NAO da Eq. 2.55 é parte radial numericamente tabelada e dependente do número quântico l em $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$, o qual obedece uma equação análoga à equação de Schrödinger definida por

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + v_i(r) + v_{\text{cut}}(r) \right] u_i(r) = \epsilon_i u_i(r), \quad (2.56)$$

na qual $v_i(r)$ é o potencial que define o comportamento de $u_i(r)$, ou seja, a forma da função radial para um sistema atômico, iônico ou hidrogenóide. $v_{\text{cut}}(r)$ é o potencial de confinamento, o qual garante o decaimento suave de cada função radial para zero em regiões fora do raio de

confinamento, sendo definido pelo seguintes critérios:

$$v_{\text{cut}}(r) = \begin{cases} 0 & r \leq r_{\text{onset}}, \\ s \times \exp\left(\frac{w}{r - r_{\text{onset}}}\right) \times \frac{1}{(r - r_{\text{cut}})^2} & r_{\text{onset}} < r < r_{\text{cut}}, \\ \infty & r \geq r_{\text{cut}}, \end{cases} \quad (2.57)$$

ou seja, $v_{\text{cut}}(r)$ cresce exponencialmente após um valor de r_{onset} até um raio de corte r_{cut} , onde, a partir desse ponto, o potencial se torna infinito e a função de onda vai a zero. O potencial $v_{\text{cut}}(r)$ consiste em uma das vantagens no uso de NAO para o cálculo de estrutura eletrônica, de modo que as funções radiais podem ser localizadas, e assim, justificando a definição para $v_{\text{cut}}(r)$ como potencial de confinamento. O código FHI-AIMS pré define os valores desses parâmetros em $s = 200 \text{ Ha}$ e $w = 2, 0 \text{ \AA}$, este último definido por $(r_{\text{onset}} - r_{\text{cut}})$.²²⁷ Com as funções $Y_{lm}(\vartheta, \phi)$ definidas dentro de certos valores de r_{onset} e r_{cut} na definição do potencial de confinamento, o FHI-AIMS estabelece os conjuntos de funções base nomeados por *Light* e *Tight*.

A primeira diferença entre os conjuntos *Light* e *Tight* se aplica à extensão de cada função radial definidas a partir de $v_{\text{cut}}(r)$, onde, para o conjunto *Light* $v_{\text{cut}}(r) = 5, 0 \text{ \AA}$, enquanto para *Tight* a função vão a zero em $v_{\text{cut}}(r) = 6, 0 \text{ \AA}$. Um outra diferença entre os conjuntos de funções consiste no aperfeiçoamento numérico da matriz hamiltoniana na Eq. 2.54, na qual os elementos de matriz é resolvido em um *grid* numérico. Uma vez que o FHI-AIMS é um código *all-electron* (AE), esse *grid* radial é descrito como séries de camadas em torno de cada átomo do sistema (esférico e centrado nos átomos), sendo utilizado o modelo de Lebedev^{232,233} para esse propósito. O número de camadas do *grid* é dependente da espécie química, bem como do tipo de função em *Light* e *Tight*, nas quais a camada mais externa se encontra a $5 \text{ \AA}$ e $7 \text{ \AA}$, respectivamente, do átomo. Cada camada radial possui N_{ang} pontos de integração angular $t = 1, 2, \dots, N_{\text{ang}}$, onde os harmônicos esféricos são integrados de modo exato sobre os pontos do *grid*. Em camadas mais distantes do núcleo mais pontos de N_{ang} são necessários devido à maior circunferência. Além disso, as fortes oscilações da função de onda em regiões próximas aos núcleos atômicos, bem como o tratamento de regiões intersticiais mais suaves, podem ser capturadas com eficiência a partir do aumento da densidade de pontos. É importante mencionar que, enquanto funções do tipo ondas planas possibilitam um sistemático melhoramento do conjunto apenas aumentando o número de ondas planas, em NAO não é possível um aumento de performance pelo ajuste de um único parâmetro.

Por fim, como no FHI-AIMS o potencial de Hartree é determinado por uma expansão em multipolos (como discutido na próxima seção), a ordem dessa expansão também se diferencia entre as funções do tipo *Light* e *Tight*. Por exemplo, a expansão do termo de multipolos das bases *Light* é de ordem 4, enquanto as bases *Tight* são de ordem 6. Detalhes sobre a integração numérica e a expansão do potencial de Hartree podem ser consultado no Apêndice A.1.

Energia Total no FHI-AIMS

No contexto dos orbitais atômicos, aqui utilizados na representação dos orbitais de KS,

esta seção discutirá todas as contribuições do funcional de energia total a partir da implementação do FHI-AIMS.

Uma vez que todos os estudos realizados nesta tese envolvem metais de transição com número atômico > 30 , a correção relativística do tipo *zeroth order regular* (ZORA) como proposto por van Lenthe²³⁴ foi utilizada. Uma versão modificada do tipo *atomic* ZORA como implementada no código FHI-AIMS foi aplicada em todos os cálculos desta tese, na qual o funcional de energia cinética *all-electron* é definido como

$$T_s^{\text{rel}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,J}^N f_i c_{ij} c_{ik} [\langle \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) | \hat{t}_{\text{at.ZORA}} | \phi_k^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \rangle + \langle \phi_k^{\text{KS}}(\mathbf{r}) | \hat{t}_{\text{at.ZORA}} | \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \rangle], \quad (2.58)$$

onde, o operador $\hat{t}_{\text{at.ZORA}}$ tem seu termo de potencial completo substituído pelo potencial do átomo livre no sítio em que o átomo ocupa no sistema. Assim, são calculadas as soluções auto consistentes para $|\phi_j^{\text{KS}}\rangle$ utilizando a equação de autovalor definida por $\hat{t}_{\text{at.ZORA}} |\phi_j^{\text{KS}}\rangle = \epsilon_j^{\text{escal.}} |\phi_j^{\text{KS}}\rangle$, onde o operador de energia cinética relativístico e o termo de autovalor $\epsilon_l^{\text{escal.}}$ para cada número quântico l é definido por

$$\hat{t}_{\text{at.ZORA}} = -\mathbf{p} \cdot \frac{c^2}{2c^2 - \nu_{\text{free}}^{J(i)}} \cdot \mathbf{p}, \Rightarrow \epsilon_j^{\text{escal.}} = \frac{\epsilon_j^{\text{at.,ZORA}}}{1 + \left\langle \phi_j^{\text{KS}} \left| \mathbf{p} \cdot \frac{c^2}{2c^2 - \nu_{\text{free}}^{J(i)}} \cdot \mathbf{p} \right| \phi_j^{\text{KS}} \right\rangle}, \quad (2.59)$$

no qual ν_{free}^{Ji} é o potencial do átomo livre J associado à função base j , e $\epsilon_l^{\text{escal.}}$ são os autovalores escalados, de modo que a soma dos autovalores calculados sem tratamento relativístico no funcional de energia total é substituída pela soma de $\epsilon_l^{\text{escal.}}$ obtido na *atomic* ZORA. Na prática, a diferença de energia entre a aproximação do tipo *atomic* ZORA em detrimento da implementação com o potencial efetivo (ν) para o átomo imerso no sistema é menor do que 0,1 meV por átomo,²²⁷ com a vantagem da primeira ser mais econômica computacionalmente.

Para energia eletrostática (E_{es}), descrita pelos termos de potencial de interação elétron-elétron (v_{H}), núcleo-elétron (v_{α}) e núcleo-núcleo (v_{nuc}^{α}), o FHI-AIMS utiliza o método de particionamento da densidade de carga. Nesse método, a densidade de carga é particionada através de uma função de partição centrada em cada átomo, seguindo o esquema de Delley no qual a função depende da densidade de carga do átomo livre e da posição do átomo do sistema.^{231,235–237} Desse modo, para o cálculo do potencial eletrostático, o qual é necessário para obtenção do funcional de energia eletrostática, o procedimento é realizado em três etapas: (i) a densidade de carga associada à sobreposição da densidade dos átomos livres é utilizada para calcular a diferença da densidade: $\delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum_{\alpha} \rho_{\text{free}}^{\alpha}(\mathbf{r})$, descrevendo de modo suave a densidade eletrônica resultante da presença das ligações químicas; (ii) $\delta\rho(\mathbf{r})$ é particionada nas contribuições associadas a cada átomo do sistema, em que, a partir da expansão em multipolos, a diferença de densidade de multipolos é obtida, $\Delta\rho_{\text{MP}}(\mathbf{r})$; (iii) a densidade de multipolos $\rho_{\text{MP}}(\mathbf{r})$ é calculada a partir da soma das densidades de carga dos átomos livres com o produto $\Delta\rho_{\text{MP}}(\mathbf{r})Y_{l,m}$ relativo aos harmônicos esféricos envolvidos. Por fim, a energia eletrostática é então calculada a partir da

expressão:

$$E_{\text{es}} = \int_V \left[\rho(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \rho^{\text{MP}}(\mathbf{r}) \right] v_{\text{H}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} Z_{\alpha} \left[v_{\alpha}^{\text{free}}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|) + \sum_{\alpha \neq \beta} v_{\text{nuc}}^{\alpha}(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}) \right], \quad (2.60)$$

onde, v_{H} é o potencial de interação elétron-elétron calculado em termos de $\Delta\rho_{\text{MP}}(\mathbf{r})$; v_{α}^{free} é o potencial de interação núcleo-elétron calculado para os átomos livres; e v_{nuc}^{α} é o potencial de interação núcleo-núcleo clássico. A forma explícita de todos os termos é apresentada em detalhes no Apêndice A.1. A energia de troca-correlação para o funcional GGA é calculada diretamente a partir da Eq. 2.30, sendo determinada no processo de integração da matriz hamiltoniana na Eq. 2.54.

2.4.2 Funções Base por Ondas Planas

Embora a maioria dos estudos dessa tese tenham sido realizados utilizando como conjunto de funções base orbitais atômicos numéricos centradas nos átomos, o capítulo 4 apresenta um estudo dos efeitos de ligantes de monóxido de carbono (CO) sobre as estruturas atômicas e eletrônicas de nanoligas de PtCo em diversas composições, nas quais a inclusão da energia de van der Waals e seus efeitos na estabilidade do sistema também foi discutido. Nesse estudo, funções de ondas planas, como implementadas no código VASP^{228–230} se apresentaram mais adequadas no que tange ao custo computacional avaliado para esse tipo de sistema. O FHI-AIMS apresentou um maior custo computacional quando comparado ao VASP, sobretudo para os sistemas com número atômico elevado, como Pt. Além disso, funções atômicas centradas nos átomos possuem uma maior dificuldade na descrição de sistemas contendo estados $5d$ e $4f$, contribuindo para o aumento do custo computacional. Portanto, na presente seção serão discutidos os principais aspectos teóricos relativos ao uso de ondas planas no contexto dos projetores de onda aumentada, bem como os pontos mais importantes de sua implementação no código VASP.

Condições Periódicas e Ondas Planas

Em termos gerais, o pacote VASP utiliza um conjunto de funções base do tipo ondas planas construído para sistemas periódicos. No entanto, no caso de sistemas finitos (por exemplo, nanoclusters, moléculas ou átomos), é necessário o uso de uma caixa cúbica com dimensões adequadas, evitando a auto-interação entre as réplicas vizinhas. As funções de ondas planas são adequadas para aplicação em sistemas periódicos como consequência direta do Teorema de Bloch, o qual parte da premissa de que os elétrons são partículas quânticas viajando por um potencial que tem a mesma periodicidade da rede. O teorema diz que em um potencial periódico $U(\mathbf{r})$ a relação $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$ deve ser obedecida, onde $\mathbf{r}$ são os vetores de posição dos pontos na rede e $\mathbf{R}$ é o vetor de translação da rede. O vetor $\mathbf{R}$ define os pontos da chamada rede de Bravais, onde, $\mathbf{R} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3$, sendo $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$ e $\mathbf{a}_3$ os vetores de translação da rede e u_1 , u_2 e u_3 inteiros arbitrários. Assim, especificando um conjunto de átomos associados a todos os pontos da rede, denominado base, os vetores $\mathbf{a}_i$ são definidos como vetores de translação primitivos quando o arranjo atômico parece o mesmo quando visto de uma posição $\mathbf{r}$ ou $\mathbf{r}'$, de

modo que $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1\mathbf{a}_1 + u_2\mathbf{a}_2 + u_3\mathbf{a}_3$. No fim, o volume definido por esses vetores primitivos é o menor volume do cristal onde a periodicidade ainda é apreendida, o qual é chamado de célula primitiva, sendo a célula de Wigner-Seitz a mais popular entre as células primitivas que podem ser definidas.

Portanto, uma vez que se seguem as relações de periodicidade definidas acima, as autofunções do hamiltoniano de um elétron podem ser escritas como o produto de uma onda plana, $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}$, e uma função periódica, $\mu_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, onde $\mathbf{k}$ representa um conjunto de vetores de onda que dão origem às ondas planas dentro de cada célula primitiva, e para cada $\mathbf{k}$ o índice n é um segundo número quântico (também chamado índice da banda). Desse modo, com o teorema de Bloch, as soluções dos autovalores de um hamiltoniano aplicado sobre funções de onda planas se restringem apenas à célula primitiva unitária, uma vez que a relação das ondas planas com a periodicidade do sistema é dada por $e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}\mu_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}}\mu_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$. Nesse contexto, o conjunto de todos os vetores de onda $\mathbf{k}$ que produzem as ondas planas — seguindo a periodicidade da rede de Bravais — forma o que é conhecido como rede recíproca. Essa definição da rede recíproca como o conjunto de vetores $\mathbf{k}$ leva à definição de uma célula primitiva associada a essa rede, que é conhecida como primeira zona de Brillouin. Dentro dessa zona, também chamado de espaço recíproco, uma relação aos vetores de translação do espaço real é seguida, em que $\mathbf{G} = h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2 + l\mathbf{g}_3$, onde h, k e l formam os inteiros da representação da rede de Bravais na rede recíproca, e os termos $\mathbf{g}_i$ como os vetores de onda primitivos da rede recíproca. A partir dessas relações, é possível generalizar no espaço recíproco qualquer função periódica definida no espaço real e que segue a periodicidade da rede de Bravais.

Em um sistema em três dimensões, expandindo a função periódica $\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ como ondas planas, cujos vetores de onda são vetores $\mathbf{G}$ do cristal no espaço recíproco, a função de onda pode ser reescrita como

$$\phi_{n,\mathbf{k}}^{KS}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}}^{\|\mathbf{k} + \mathbf{G}\| \leq E_c} c(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.61)$$

onde, $\mathbf{k}$ é vetor de onda na Primeira Zona de Brillouin e Ω o volume da célula unitária. Logo, o princípio variacional se aplica na otimização dos termos $c_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ para minimização da energia total do sistema como problema de autovalor. Uma característica da Eq. 2.61 versa sobre um número infinito de ondas planas necessárias para expansão dos orbitais de KS, o que leva a um procedimento prático para aplicação em problemas de estrutura eletrônica. Na integração dos estados eletrônicos sobre a zona de Brillouin, os coeficientes $c_i(\mathbf{k} + \mathbf{G})$ com menores vetores no espaço recíproco são os mais importantes, fazendo com que a integral seja aproximada como uma soma de um conjunto finito de $\mathbf{k}$, ou seja, $\int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} \omega_{\mathbf{k}}$, onde $\omega_{\mathbf{k}}$ é definido como o peso dos pontos de integração considerados. No fim, isso significa que somente funções com uma energia cinética menor que um valor de corte, como indicado por E_c na Eq. 2.61, serão incluídas na base, sugerindo que a energia total do sistema seja calculada com uma precisão estabelecida por E_c para o número seguro de vetores $\mathbf{G}$. Portanto, considerando a contribuição do potencial

efetivo $V_{\text{eff}}(\mathbf{G})$, a energia total segue uma relação dada por $E(\mathbf{k}) = \frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$, em que $\frac{1}{2}|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_c$, sendo E_c a energia de corte que determina o tamanho da base. Assim, o aumento no valor E_c se coloca como o único parâmetro de ajuste para o melhoramento do conjunto de funções base do tipo ondas planas.

O principal entrave no uso de ondas planas é a dificuldade em descrever as rápidas oscilações das funções relativas aos elétrons mais próximos ao núcleo atômico com alta energia cinética, aqui chamados de elétrons de *core*, o que requer uma grande quantidade de ondas planas para a descrição da estrutura nodal que é formada. Na tentativa de resolver esse problema, os métodos de pseudopotencial (PP) e ondas planas aumentadas (*augmented plane waves* – APW)²³⁸ têm tido grande sucesso desde seu desenvolvimento. No primeiro, somente os elétrons de valência seriam incluídos na solução das equações de KS, enquanto os elétrons de *core* seguiriam definidos por um potencial efetivo. O segundo, desenvolvido por Slater, propõe a descrição do comportamento dos elétrons de *core* dividindo o espaço em duas regiões: atômica e intersticial. A região atômica foi definida por esferas de aumento centradas nos átomos, na qual os elétrons são descritos por funções atômicas multiplicadas por harmônicos esféricos. Já a região intersticial é a região fora das esferas de aumento, na qual as chamadas funções de onda descreveriam as ligações químicas.

Na próxima seção, será apresentada uma discussão sucinta do método dos projetores de onda aumentada, o qual propõe uma unificação entre os métodos PP e APW na busca de uma descrição correta das funções de onda nas regiões do espaço.

Método dos Projetores de Onda Aumentada

O método dos projetores de onda aumentada (*projected augmented wave* – PAW) foi desenvolvido por P. E. Blöchl²³⁸ na tentativa melhorar a eficiência e precisão em cálculos de estrutura eletrônica. Embora as distintas características das funções de onda em diferentes regiões do espaço fossem consideradas, o método de Blöchl mantém a estrutura nodal da função de onda dos elétrons de valência nas regiões próximas ao núcleo atômico, informação que antes era perdida na abordagem de pseudopotenciais. No método PAW, Blöchl propõe o uso de funções de onda auxiliares suaves locais e semi locais, sendo utilizadas na construção da densidade de carga a partir de uma correta descrição da estrutura nodal próxima ao núcleo simultaneamente aos elétrons de valência como ondas planas nas regiões mais afastadas do núcleo. A partir dessa estratégia, a proposta é formalmente equivalente aos métodos *all-electron*, mas com custo computacional comparável aos métodos de pseudopotenciais. No entanto, existem pequenas diferenças entre o método proposto por Blöchl e a implementação do VASP, estas que serão brevemente indicadas ao longo da discussão do método PAW a seguir.

O método PAW utiliza uma função de onda para todos os elétrons (AE), $|\psi_n\rangle$, na qual a estrutura nodal na vizinhança dos núcleos atômicos é descrita a partir de funções de onda auxiliares suaves, $|\tilde{\psi}_n\rangle$, definida dentro do espaço atômico Ω_A (também chamada de esfera de aumento), enquanto que a região intersticial (Ω_I), definida pelo espaço fora de Ω_A ,

é descrita pela própria função de onda AE. Desse modo, a função de onda de um elétron é escrita a partir da aplicação de uma transformação linear, $|\psi_n\rangle = \tau |\tilde{\psi}_n\rangle$, na qual τ deve somente modificar a função de onda dentro da esfera de aumento. A partir desse princípio, o mapeamento e diferenciação do espaço eletrônico é feito por uma transformação linear definida por $\tau = 1 + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a|$, de modo que as funções AE e auxiliares suaves coincidam no espaço definido por Ω_I , e ainda, garantindo que os coeficientes c_i da expansão das funções nas regiões em Ω_A e Ω_I sejam os mesmos a partir de algumas relações com a função projetora definida por $\tilde{p}_i^a$.

Assumindo que os orbitais de valência possam ser descritos pela expansão das funções de onda auxiliares suaves em ondas planas na região Ω_I , em que $|\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\phi}_i^a\rangle_{\Omega_A}$, os coeficientes c_i devem ser os mesmos para a expansão da função AE $|\psi_n\rangle$, onde $|\psi_n\rangle = \sum_i c_i |\phi_i^a\rangle_{\Omega_A}$. No fim, a função de onda para todos os elétrons do sistema é definida por

$$|\psi_n\rangle = |\tilde{\psi}_n\rangle + \sum_a \sum_i \left[|\phi_i^a\rangle_{\Omega_A} - |\tilde{\phi}_i^a\rangle_{\Omega_A} \right] \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle. \quad (2.62)$$

onde, $|\tilde{\psi}_n\rangle$ é a função de onda auxiliar, $|\phi_i^a\rangle_{\Omega_A}$ é a função de onda parcial dentro das esferas de aumento para um dado átomo a , na qual ϕ_i^a é a solução do produto da equação radial de Schrödinger com os harmônicos esféricos para o átomo isolado, e $|\tilde{\phi}_i^a\rangle_{\Omega_A}$ é uma pseudo-função de onda auxiliar dentro das esferas de aumento, que é então utilizada para o cancelamento da parte de ondas planas da função de onda auxiliar dentro das esferas de aumento – a Figura 4 fornece uma representação ilustrativa do método PAW. As funções $|\tilde{\psi}\rangle$, $|\phi_i^a\rangle$ e $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$ também são chamadas de pseudo-função de onda, função de onda parcial AE e pseudo-função de onda parcial, respectivamente, na nomenclatura adotada pelo VASP. No entanto, a nomenclatura apresentada inicialmente será mantida ao longo da seção.

Para determinar os coeficientes c_i da combinação linear na função de onda AE, a função projetora utilizada obedece a relação dada por $c_i = \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi} \rangle$, a qual satisfaz a condição em $|\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i| = 1$ e de ortogonalidade em $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$ para cada função, de modo que para toda função $\tilde{\phi}_i$ no conjunto $|\tilde{\phi}_i^a\rangle$ existe uma função projetora $\tilde{p}_i$ associada pertencente ao conjunto $\langle \tilde{p}_i|$. Por fim, dentro das esferas de aumento, uma primeira aproximação é bastante utilizada quando se assume que os estados elétrons de *core* sejam descritos como estados de átomos isolados (aproximação de *core* congelado), e assim, quando imersos em um ambiente químico (moléculas ou sólidos), não são afetados.

A densidade eletrônica dentro do método PAW, como quantidade central na DFT a partir da qual todas as observáveis são calculadas, pode ser determinada utilizando a aproximação de *core* congelado, na qual os estados de *core* localizados dentro das esferas de aumento são calculados a partir dos átomos isolados; a estratégia se baseia no fato de tais estados não sofrerem variações quando os átomos estão imersos em moléculas ou sólidos. Assim, o formato da densidade eletrônica se baseia em uma expressão análoga ao esquema indicado na Figura 4, em que a densidade eletrônica total é descrita por termos independentes para as contribuições

Figura 4 – Esquema da função de onda a partir do método de projetores de onda aumentada. Na função de onda auxiliar do tipo ondas planas ($|\tilde{\psi}_n\rangle$) são adicionadas funções de onda parcial ($|\phi_n^a\rangle_{\Omega_A}$) dentro das esferas de aumento, seguida da subtração pela pseudo-função de onda auxiliar ($|\tilde{\phi}_n^a\rangle_{\Omega_A}$) dos termos adicionados pelas ondas planas na região de aumento, agindo como uma função de cancelamento.

Fonte: LEHTOVAARA, L. 2012, p. 391.²³⁹

dos elétrons nas regiões de aumento e intersticial. Desse modo, uma vez que expressão de $\rho(\mathbf{r})$ do sistema é determinada pelas funções $|\tilde{\psi}_n\rangle$, $|\phi_n^a\rangle_{\Omega_A}$ e $|\tilde{\phi}_n^a\rangle_{\Omega_A}$, Considerando esse princípio, a densidade de carga no VASP é definida pela seguinte expressão:

$$\rho(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \sum_a [\rho^a(\mathbf{r}) - \tilde{\rho}^a(\mathbf{r})], \quad \text{onde,} \quad \begin{cases} \tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_n^{\text{val}} f_n \langle \tilde{\psi}_n | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\psi}_n \rangle \\ \rho^a(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} b_{i,j} \langle \phi_i^a | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \phi_j^a \rangle_{\Omega_A} \\ \tilde{\rho}^a(\mathbf{r}) = \sum_{i,j} b_{i,j} \langle \tilde{\phi}_i^a | \mathbf{r} \rangle \langle \mathbf{r} | \tilde{\phi}_j^a \rangle_{\Omega_A} \end{cases} \quad (2.63)$$

onde, f_n corresponde ao número de ocupação do orbital n na região intersticial, $b_{i,j}$ são as ocupações dos orbitais na região de aumento, os quais são calculados por $b_{i,j} = \sum_n^{\text{val}} f_n \langle \tilde{\psi}_n | p_i \rangle \langle p_j | \tilde{\psi}_n \rangle$ a partir das funções de onda auxiliar e dos projetores. Desse modo, observa-se que para um conjunto completo de projetores as densidades de carga $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ e $\tilde{\rho}^a(\mathbf{r})$ são equivalentes dentro da região de aumento; $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ é a densidade calculada diretamente a partir da função de onda auxiliar; as densidades $\rho^a(\mathbf{r})$ e $\tilde{\rho}^a(\mathbf{r})$, relativas às densidades a partir da função de onda parcial e pseudo-função de onda auxiliar, são obtidas no VASP utilizando um *grid* radial a partir do átomo que se estende até um valor r_{rad} .

Energia Total no VASP com o Método PAW

Os termos do funcional de energia total ($E[\rho(\mathbf{r})]$) são calculados no método PAW considerando suas características quanto à localidade, semi-localidade e não localidade dos funcionais. Com as diferenças da função de onda entre as regiões de aumento e intersticial, o funcional local de energia cinética ($\langle T_s \rangle = \sum_n f_n \langle \psi_n | \frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_n \rangle$) se apresenta da seguinte forma:

$$\langle T_s \rangle = \sum_n^{\text{val}} f_n \left\langle \tilde{\psi}_n \left| \frac{1}{2} \nabla^2 \right| \tilde{\psi}_n \right\rangle + \sum_{i,j} b_{i,j} \left\langle \phi_i^a \left| \frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_j^a \right\rangle_{\Omega_A} - \sum_{i,j} b_{i,j} \left\langle \tilde{\phi}_i^a \left| \frac{1}{2} \nabla^2 \right| \tilde{\phi}_j^a \right\rangle_{\Omega_A}, \quad (2.64)$$

onde, o primeiro termo corresponde às contribuições de energia cinética dos elétrons na região

intersticial, e o segundo e terceiro termos como parcelas da energia cinética a partir da função de onda parcial e pseudo função de onda auxiliar dentro das esferas de aumento.

Para o funcional de troca-correlação GGA, a semi-localidade resulta em um formalismo similar ao aplicado ao funcional de energia cinética. No VASP, a energia de troca-correlação se diferencia do método de Blöchl apenas no uso de uma carga de compensação junto com a densidade de carga, com o propósito de anular o momento de multipolos gerado pela relação $\rho^a(\mathbf{r}) - \tilde{\rho}^a(\mathbf{r})$ na densidade de carga. Desse modo, esse procedimento garante que o potencial de multipolos seja nulo fora das esferas de aumento, e assim, a energia de troca-correlação é então calculada em termos das contribuições definidas na densidade de carga AE em 2.63:

$$E_{xc}[\rho(\mathbf{r}) + \rho_c(\mathbf{r})] = E_{xc}[\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_c(\mathbf{r})] + \overline{E_{xc}[\rho^a(\mathbf{r}) + \rho_c(\mathbf{r})]} - \overline{E_{xc}[\tilde{\rho}^a(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_c(\mathbf{r})]}, \quad (2.65)$$

onde, $\tilde{\rho}$ e ρ^a e $\tilde{\rho}^a$ são as densidades já definidas em 2.63. $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ é a densidade de carga de compensação cancelada em $\tilde{\rho}$ e restaurada e $\tilde{\rho}^a$; $\tilde{\rho}_c$ é uma densidade de carga do *core* AE fora de um certo valor de raio, r_{pc} , a partir do núcleo, mas ainda dentro da esfera de aumento. Os termos em $\overline{E}$ correspondem às quantidades calculadas no *grid* radial em torno de cada íon e definido dentro das regiões de aumento.

Para a energia de Hartree no VASP, a qual é definida por um funcional não-local no formalismo de PAW, a densidade de carga total utilizada sofre uma outra alteração com relação à densidade na energia de troca-correlação. Um ρ_T é definido em termos de $\rho_T = \rho + \rho_{Zc}$, o qual é a soma da densidade de carga da função AE com o termo $\rho_{Zc} = \rho_Z + \rho_c$. A adição dos termos ρ_Z e ρ_c corresponde às contribuições da densidade de carga do núcleo e da densidade de carga AE do *core* congelado (aproximação *frozen core*). Observa-se que ρ_Z é uma forma de assumir a carga do núcleo como uma densidade de carga dependente da distância $\mathbf{r}$, descrevendo os efeitos de blindagem em sistemas polieletrônicos. Desse modo, a densidade total ρ_T é então decomposta em três termos de modo análogo à estratégia utilizada para a energia de troca-correlação, em que

$$\rho_T(\mathbf{r}) = \underbrace{[\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_{Zc}(\mathbf{r})]}_{\tilde{\rho}_T} + \underbrace{[\rho^a(\mathbf{r}) + \rho_{Zc}(\mathbf{r})]}_{\rho_T} - \underbrace{[\tilde{\rho}^a(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_{Zc}(\mathbf{r})]}_{\tilde{\rho}_T^a}, \quad (2.66)$$

a qual é definido também em termos da carga de compensação $\hat{\rho}$, mas aqui apenas utilizada para suavizar as densidades de cargas envolvendo os núcleos. Na Eq. 2.66, $\tilde{\rho}_{Zc}$ é a pseudo-densidade de carga nuclear para os elétrons de *core*. É possível notar que a densidade de carga total em questão possui uma correspondência com as densidades da Eq. 2.63, como indicado pelos termos $\tilde{\rho}_T$, ρ_T e $\tilde{\rho}_T^a$. Desse modo, observa-se que o termo $\tilde{\rho}_T$ descreve a interação eletrostática entre diferentes esferas de aumento, bem como entre as esferas de aumento e a região intersticial. A partir de $\rho_T(\mathbf{r})$ a energia de Hartree é escrita da seguinte forma:

$$J_H[\rho_T] = \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{\rho}_T(\mathbf{r})\tilde{\rho}_T(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \frac{1}{2} \int \frac{\rho_T^a(\mathbf{r})\rho_T^a(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' - \frac{1}{2} \int \frac{\tilde{\rho}_T^a(\mathbf{r})\tilde{\rho}_T^a(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.67)$$

onde, os termos indicados com barras são avaliados sobre o *grid* radial em torno dos íons e dentro das esferas de aumento. Inserindo a definição de ρ_T na Eq. 2.67 se obtém os termos explícitos de

$J_H[\rho_T]$, nos quais é considerado também a interação eletrostática entre os núcleos de carga Z_{ion} , $U(\mathbf{R}, Z_{\text{ion}})$.

Finalmente, a partir dos termos previamente definidos, o funcional de energia total é escrito nos três termos abaixo:

$$E = \tilde{E} + E^a - \tilde{E}^a, \quad (2.68)$$

onde,

$$\tilde{E} = T_s[\{\tilde{\psi}_n\}] + E_{xc}[\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_c(\mathbf{r})] + J_H[\tilde{\rho}_T(\mathbf{r})] + \int v_H[\tilde{\rho}_{Z_c}(\mathbf{r})][\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.69)$$

$$E^a = T_s[\{\phi_n^a\}] + \overline{E_{xc}[\rho^a(\mathbf{r}) + \rho_c(\mathbf{r})]} + \overline{J_H[\rho_T^a(\mathbf{r})]} + \int_{\Omega_r} v_H[\rho_{Z_c}(\mathbf{r})]\rho^a(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.70)$$

$$\tilde{E}^a = T_s[\{\tilde{\phi}_n^a\}] + \overline{E_{xc}[\tilde{\rho}^a(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_c(\mathbf{r})]} + \overline{J_H[\tilde{\rho}_T^a(\mathbf{r})]} + \int_{\Omega_r} v_H[\tilde{\rho}_{Z_c}(\mathbf{r})][\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r})]d\mathbf{r} \quad (2.71)$$

Facilmente nota-se que a dependência dos termos $\tilde{E}$, E^a e $\tilde{E}^a$ com relação às densidades de carga calculadas a partir da função de onda auxiliar, função de onda parcial e pseudo-função de onda auxiliar, respectivamente, sendo as expressões com $\int_{\Omega_r}$ como integrais sobre os pontos do *grid* radial dentro das esferas de aumento em cada íon. A expressão segue com os termos de Hartree e troca-correlação dependentes dos termos obtidos a partir da decomposição da densidade de carga total, dos quais os termos com as barras são calculados sobre o *grid* radial dentro das esferas de aumento. As integrais dependentes do potencial v_H correspondem às interações entre as densidades de carga dos elétrons e os termos de carga relativos aos núcleos e à região de *core* (ρ_{Z_c} , $\tilde{\rho}_{Z_c}$, ρ_c , $\tilde{\rho}_c$).

2.5 Otimização de Forças Atômicas e Dinâmica Molecular *ab initio*

Uma vez que determinação da estabilidade estrutural de nanoclusters se encontra na temática central desta tese, a minimização das forças de interação entre os átomos é de considerável importância, sobretudo pela diferença nos formalismos entre as funções base como ondas planas e NAO. Por outro lado, no procedimento de otimização estrutural, o objetivo é determinar as regiões relativas aos mínimos de energia na SEP por meio do deslocamento dos átomos em um processo de relaxação que requer o cálculo da energia total do sistema descrito por um ponto na SEP. Historicamente, o teorema de Hellmann-Feynman é um dos formalismos mais utilizados nesse propósito, no qual a busca da estrutura de mais baixa energia é determinada pelo campo eletrostático gerado pelos elétrons (obtido a partir do cálculo *ab initio*) e sua interação com núcleos atômicos.

O teorema de Hellmann-Feynman (HF) foi provado independentemente por Hans Hellmann (1937) e Richard Feynman (1939), prevendo que a força sobre qualquer núcleo (considerado fixo a partir da aproximação de Born-Oppenheimer) pode ser obtida pela atração eletrostática entre núcleos atômicos imersos na distribuição de densidade eletrônica calculada quanticamente.²⁴⁰ O teorema de Hellmann-Feynman diz:

"Uma vez que a distribuição espacial dos elétrons tem sido determinada pela solução da equação de Schrödinger, todas as forças do sistema podem ser calculadas usando eletrostática clássica."

—Richard Feynman, 1939.

As forças atômicas são definidas então como o gradiente negativo da energia total em função das coordenadas nucleares, ou seja,

$$\mathbf{F}_\alpha = -\nabla E_{\text{tot}}, \quad (2.72)$$

onde, a força sobre o núcleo α na posição $\mathbf{R}_\alpha$ é calculada pelo gradiente da energia total (E_{tot}), no qual, em termos práticos, o gradiente determina a direção no processo de minimização por meio de pequenos deslocamentos dos átomos no sistema. Assim, uma breve introdução ao teorema de HF pode ser consultado no Apêndice A.2.4, bem como as principais expressões e diferenças entre os formalismos envolvendo o uso de funções do tipo NAO e ondas planas no contexto da DFT.

No contexto do uso de algoritmos de otimização local, buscando regiões sobre a SEP onde $\mathbf{F}_\alpha = 0$, existem algumas diferenças entre o FHI-AIMS e o VASP quanto à disponibilidade de algoritmos implementados. Por exemplo, é importante mencionar que a eficiência dos NAO como conjunto de funções base é bastante robusta para sistemas finitos, principalmente para sistemas com centenas de átomos, nos quais a ótima paralelização do FHI-AIMS permite uma relaxação geométrica com tempo computacional relativamente aceitável. No entanto, para sistemas periódicos, a implementação do FHI-AIMS vem obtendo consideráveis melhorias nos últimos anos. Apenas recentemente foi implementado um conjunto de funções obtidas analiticamente para o cálculo de tensor de estresse considerando vários funcionais de troca-correlação e dispersão (forças de vdW).²⁴¹ Com a implementação do tensor de tensão analítico no FHI-AIMS, diversos sólidos apresentaram diferenças de energia na ordem de meV quando comparados com um método numérico de diferenças finitas, colocando o código em uma posição mais competitiva em comparação com implementações baseada em ondas planas. Por outro lado, o código VASP tem sido tradicionalmente utilizado há mais de duas décadas em estudos de sistemas periódicos, tais como sólidos e superfícies, sendo levado a diversos melhoramentos de implementação que justificaram sua robustez e larga aceitação na comunidade científica.

O algoritmo de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)²⁴² está disponível no FHI-AIMS, o qual se baseia no método de Newton-Raphson²⁴³ generalizado, de modo que o mapeamento da SEP é feito a partir de uma aproximação quadrática para o ponto representativo do sistema no espaço de altas dimensões, e, então, atingindo a convergência quando o gradiente das coordenadas de força é nulo. Inicialmente, a considerável eficiência do método se condicionava ao elevado custo computacional devido à sua dependência da segunda derivada de energia (matriz hessiana), uma vez que é necessário que a matriz seja calculada em cada ponto. No entanto, esse custo é menor no BFGS uma vez que o método fornece uma estimativa inicial para a matriz hessiana, garantindo que ela seja positiva, sendo então atualizada em cada passo ao longo do

mapeamento. Uma segunda alternativa também é disponível no FHI-AIMS, na qual o tamanho do passo de Newton-Raphson é definido pelo método do raio confiável (*trust radius method* – TRM),²⁴⁴ permitindo que a aproximação quadrática no ponto representativo do sistema seja mais satisfatória do que no BFGS tradicional.

As opções de mapeamento local da SEP disponíveis no VASP são relativamente mais versáteis em comparação com o FHI-AIMS. Dentre eles, o método de gradiente conjugado (*conjugate gradient* – CG)²⁴⁵ se baseia no gradiente da energia, apresentando relativa vantagem com relação a outros métodos de gradiente (como o *steepest descent*)²⁴⁶ uma vez que o problema de zig-zag no mapeamento da SEP não ocorre. No método CG, o histórico de forças dos passos anteriores é levado em consideração, determinando as decisões do algoritmo para o aceite das direções de mapeamento no processo da otimização geométrica. Uma ligeira vantagem do VASP frente ao FHI-AIMS é a disponibilidade do método RMM-DIIS²⁴⁷, o qual é específico para convergência estrutural de um sistema próximo a um mínimo local. O método RMM-DIIS é um algoritmo do tipo Newton-Raphson, e, levando em consideração as informações das matrizes hessianas de interações anteriores, ou seja, dos pontos mapeados em torno do mínimo local, permite uma otimização rápida para o mínimo em questão. No entanto, em situações onde as forças estão longe da convergência estrutural, o método RMM-DIIS falha drasticamente, e por isso, em opções relativas ao método Newton-Raphson o algoritmo BFGS com TRM do FHI-AIMS tem larga vantagem.

Em situações onde é necessário um extenso mapeamento da superfície de energia potencial, procedimento no qual se realiza a busca de candidatos a estrutura de menor energia, a capacidade dos algoritmos de otimização local se torna limitada. Para esse propósito, métodos baseados em dinâmica molecular^{248,249} são mais adequados, sobretudo para o estudo de propriedades estruturais correlacionadas no tempo. Nos capítulos 5 e 6 serão apresentados os efeitos de temperatura sobre nanoclusters de Au, nos quais a amostragem estatística e as propriedades dinâmicas desses sistemas inicialmente dependem da expansão das posições dos átomos no tempo. A seguir, serão apresentados os fundamentos de dinâmica molecular *ab initio*, e, ainda, sua aplicação no método de troca de réplicas (*réplica exchange molecular dynamics* – REMD).

2.5.1 Fundamentos de Dinâmica Molecular *ab initio*

O método de MD *ab initio* consiste em resolver um problema de estrutura eletrônica para núcleos estáticos em cada passo de dinâmica molecular, de modo que o cálculo de estrutura eletrônica permaneça independente do tempo.^{228,250,251} Por esse motivo o método também é chamado de *Born-Oppenheimer Molecular Dynamics* (BOMD), uma vez que necessariamente o desacoplamento dos estados eletrônicos e nucleares continua válido. Logo, a equação clássica de movimento é dada por

$$\mathbf{F}(\{\mathbf{R}_i^N\}) = -\nabla V(\{\mathbf{R}_i\}) = -\nabla \min\{\langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle\}, \quad (2.73)$$

onde, o gradiente negativo do potencial de interação entre os átomos distribuído nas posições $\{\mathbf{R}_i\}$ – definido pela força de interação – corresponde à energia do estado fundamental calculada através do hamiltoniano eletrônico. No contexto da DFT, o potencial $V(\{\mathbf{R}_i\})$ é equivalente ao funcional de energia total do nanocluster ($E[\rho(\mathbf{r})]$) calculado a partir da resolução auto consistente das equações de Kohn-Sham. Assim, com o conjunto de posições nucleares $\{\mathbf{R}_i^N\}$ e o potencial gerado pelos elétrons, é possível determinar a evolução temporal utilizando a equação de forças a partir do formalismo clássico newtoniano.

Tendo determinado a força resultante da interação entre os átomos, é possível relacioná-la com o conjunto de massas e acelerações nucleares pela segunda lei de Newton:

$$\sum_{i=1}^N F_i(\mathbf{R}_i^N) = \sum_{i=1}^N M_i \frac{d^2 \mathbf{R}_i^N}{dt^2} = M_1 \frac{d^2 \mathbf{R}_1}{dt^2} + M_2 \frac{d^2 \mathbf{R}_2}{dt^2} + \dots + M_N \frac{d^2 \mathbf{R}_N}{dt^2},$$

de modo que, a partir da equação 2.73, temos que

$$-\nabla \min\{\langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle\} = \sum_{i=1}^N M_i \frac{d^2 \mathbf{R}_i^N}{dt^2} \rightarrow -\nabla \sum_{i=1}^N \frac{\min\{\langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle\}}{M_i} = \sum_{i=1}^N \frac{d^2 \mathbf{R}_i^N}{dt^2}. \quad (2.74)$$

A derivada de segunda ordem na equação 2.74 pode ser obtida por meio da expansão das posições e velocidades nucleares no tempo utilizando métodos de aproximação numérica, definindo pequenos intervalos de tempo δt no qual o termo será integrado.²⁵²

O método das diferenças finitas é um dos mais utilizados para integração da equação de força, sendo aplicada a expansão em séries de Taylor das posições e das velocidades dos núcleos a partir de um conjunto prévio de valores para cada átomo. Neste trabalho, foi utilizado o algoritmo de Verlet, o qual é um dos mais versáteis entre os métodos de diferenças finitas aplicados em dinâmica molecular.²⁵³ O algoritmo trabalha expandindo as posições $\mathbf{R}_i$ de cada partícula para os instantes $t + \Delta t$ e $t - \Delta t$ nas séries de Taylor, truncando a série a partir do quarto termo, ou seja,

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{R}_i(t) + \frac{d\mathbf{R}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2 \mathbf{R}_i(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2} + \dots, \\ \mathbf{R}_i(t - \Delta t) &= \mathbf{R}_i(t) - \frac{d\mathbf{R}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2 \mathbf{R}_i(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2} - \dots, \end{aligned}$$

Somando as equações $\mathbf{R}_i(t + \Delta t)$ e $\mathbf{R}_i(t - \Delta t)$, temos:

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_i(t - \Delta t) + \mathbf{a}_i(t) \Delta t^2 + \dots, \quad (2.75)$$

onde, uma vez que a aceleração é definida pela segunda lei de Newton:

$$\mathbf{a}_i(t) = \frac{F_i}{M_i}. \text{ Logo, se obtém, } \mathbf{R}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_i(t - \Delta t) + \left(\frac{F_i}{M_i}\right) \Delta t^2 + \dots, \quad (2.76)$$

levando às posições em $\mathbf{R}_i(t + \Delta t)$ para o tempo $t + \Delta t$ calculadas a partir de t e da energia total obtida a partir dos cálculos de estrutura eletrônica:

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{R}_i(t) - \mathbf{R}_i(t - \Delta t) - \left[\nabla \sum_{i=1}^N \frac{\min\{\langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle\}}{M_i} \right] \Delta t^2. \quad (2.77)$$

Além da dependência da posição do átomo i em $t + \Delta t$ com o tempo anterior t , existe uma dependência das posições no momento em $t - \Delta t$, podendo ser obtida pela diferencial do potencial de interação com relação à posição previamente calculada.

Para expansão das velocidades, a diferença em $\mathbf{R}_i(t + \Delta t) - \mathbf{R}_i(t - \Delta t)$ é aplicada para o intervalo duplo de $t - \Delta t$ até $t + \Delta t$, resultando em $2\Delta t$, de modo que

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) - \mathbf{R}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{v}_i(t)\Delta t \quad (2.78)$$

$$\Downarrow$$

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{R}_i(t + \Delta t) - \mathbf{R}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t}, \quad (2.79)$$

considerando que usualmente as velocidades em $t = 0$ são geradas a partir da distribuição de Maxwell para uma determinada temperatura. Observa-se a partir das operações realizadas na determinação de $\mathbf{R}_i(t + \Delta t)$ e $\mathbf{v}_i(t)$ que o erro das posições com o algoritmo de Verlet é da ordem de $(\Delta t)^4$, e das velocidades de $(\Delta t)^3$.

É importante mencionar que a expansão das velocidades é controlada pelo termostato utilizado no controle de temperatura, bem como na descrição das propriedades do *ensemble* utilizado. Com a expansão da equação 2.77 para as posições em t , as propriedades dinâmicas dos nanoclusters podem ser analisadas em correlação com tempo, uma vez que, apesar do processo ser estocástico, a integração deve ser sequencial. Para o controle de temperatura a partir da equação 2.79 de velocidades, é preciso utilizar um termostato que permita uma descrição confiável do *ensemble* estatístico, no qual, pelo princípio ergódico, as médias das propriedades do sistema no tempo são equivalentes à média da propriedade no *ensemble*. A partir desse princípio, se postula que a média do *ensemble*, por sua vez, corresponde à média da propriedade no contexto termodinâmico do sistema. Neste trabalho, todos os sistemas foram simulados em um *ensemble* canônico (NVT), no qual a temperatura foi controlada utilizando o termostato de redimensionamento de velocidades estocásticas proposto por Bussi-Donadio-Parrinello (BDP).²⁵⁴ O método de BDP possui algumas vantagens frente aos termostatos mais tradicionais, como o termostato de Andersen,²⁵⁵ Nosé²⁵⁶ e Evans-Morais,²⁵⁷ nos quais a ergodicidade pode não ser seguida e, além disso, a trajetória pode apresentar problemas de descontinuidade. Esses problemas surgem porque, em geral, nesses termostatos o controle de temperatura é feito por seleção randômica (distribuição de Maxwell em uma dada temperatura, ou geração de números aleatórios), ou também pelo uso de um *ensemble* irrealista do tipo isocinético. No termostato de BDP esses problemas são tratados de uma forma eficiente, e uma descrição detalhada do formalismo adotado na construção do *ensemble canônico* pode ser consultada no Apêndice A.3.

2.5.2 Método de Troca de Réplicas

Um dos inconvenientes possíveis de ocorrer no método de MD consiste no aprisionamento do sistema em algum mínimo local, impedindo uma amostragem eficiente do sistema, e, no pior dos cenários, a impossibilidade de descrever regiões com maior estabilidade termodinâmica. Em geral, isso ocorre devido a existência de altas barreiras de energia que separam esses

mínimos e que não podem ser vencidas em baixas temperaturas — como a temperatura ambiente. Esse problema pode ser contornado com o uso de altas temperaturas iniciais em intervalos de tempo para uma única simulação de MD, como estudado no capítulo 5, em que as propriedades correlacionadas no tempo ainda podem ser investigadas.

Por outro lado, uma outra forma de tratar o problema de amostragem com melhor eficiência na transposição de barreiras energéticas consiste no uso do método de troca de réplicas (*Replica Exchange* – RE). O RE foi desenvolvido primeiro por Swendsen e Wang com o método Monte Carlo,²⁵⁸ e melhorado posteriormente por Hukushima e Nemoto.²⁵⁹ Este procedimento consiste na simulação simultânea de M diferentes cópias, ou réplicas, do sistema que não interagem entre si, formando assim o que é definido como *ensemble* generalizado. Desse modo, cada réplica corresponde a um *ensemble* específico e independente, onde cada uma delas está imersa em um termostato o qual define M temperaturas T_m para as M réplicas do sistema; ou seja, as simulações das réplicas seguem simultaneamente em temperaturas paralelas (por esse motivo, o método também é conhecido como *parallel tempering*). No entanto, é importante mencionar que nesta abordagem a trajetória sequencial (dependente de t) do sistema é destruída, restringindo a aplicação do método apenas em problemas amostragem estatística (como no estudo apresentado no capítulo 6).

O ponto central no método de RE é dado pela troca das temperaturas entre duas réplicas em momentos periódicos ao longo da simulação. Por exemplo, definindo um par de réplicas i e j ($i, j = 1, 2, \dots, M$) associadas aos microestados $\mathbf{x}_m^{[i]}$ e $\mathbf{x}_n^{[j]}$ no *ensemble* generalizado, onde m e n correspondem às temperaturas T_m e T_n ($m, n = 1, 2, \dots, M$) nas quais os sistemas estão imersos, a permuta das temperaturas entre as réplicas ocorre por um critério de aceitação da transição $\mathbb{X} = (\dots, \mathbf{x}_m^{[i]}, \dots, \mathbf{x}_n^{[j]}, \dots) \rightarrow \mathbb{X}' = (\dots, \mathbf{x}_m^{[j]'}, \dots, \mathbf{x}_n^{[i]'}, \dots)$ entre os estados $\mathbb{X}$ e $\mathbb{X}'$ do *ensemble*. Com a aceitação da permuta entre as réplicas, as posições ($\mathbf{R}$) e os momentos ($\mathbf{p}$) das partículas dos sistemas nas temperaturas T_m e T_n são trocadas:

$$\text{Réplicas} \begin{cases} \mathbf{x}_m^{[i]} \equiv (\mathbf{R}^{[i]}, \mathbf{p}^{[i]})_m & \xrightarrow{\text{Troca}} & \mathbf{x}_m^{[j]'} \equiv (\mathbf{R}^{[j]'}, \mathbf{p}^{[j]'})_m \\ \mathbf{x}_n^{[j]} \equiv (\mathbf{R}^{[j]}, \mathbf{p}^{[j]})_n & \xrightarrow{\text{Troca}'} & \mathbf{x}_n^{[i]'} \equiv (\mathbf{R}^{[i]'}, \mathbf{p}^{[i]'})_n \end{cases}$$

Uma vez que as M réplicas do sistema são representadas por pontos no espaço de fase associados às suas temperaturas a partir das coordenadas $\mathbf{R}$ e $\mathbf{p}$, o peso estatístico $W(\mathbb{X})$ do estado $\mathbb{X}$ no *ensemble* é definido pelos produtos dos fatores de Boltzmann para cada réplica, o qual estabelece uma distribuição de probabilidades ($P_{\beta_m}(\mathbf{R})$) dependentes da energia potencial determinada pelo hamiltoniano H , ou seja,

$$W(\mathbb{X}) = \prod_{i=1}^M e^{-\beta_m H^{i(m)}} = \text{EXP} \left\{ \sum_{i=1}^M -\beta_m H^{i(m)} \right\}, \quad \text{em que} \quad P_{\beta_m} = \frac{e^{-\beta_m H^{i(m)}}}{\sum_{i=1}^M e^{-\beta_m H^{i(m)}}} \quad (2.80)$$

onde, $\beta_m = 1/k_B T_m$, sendo k_B a constante de Boltzmann. Desse modo, a aceitação da troca de

temperaturas entre apenas um par de réplicas no somatório da exponencial, ou seja,

$$\text{EXP} \left\{ -\beta_1 H^{[1(1)]} + \dots - \underbrace{\beta_m H^{[i(m)]} - \beta_n H^{[j(n)]}}_{\text{troca}} + \dots - \beta_n H^{[M(M)]} \right\} \Rightarrow \\ \text{EXP} \left\{ -\beta_1 H^{[1(1)]} + \dots - \underbrace{\beta_m H^{[j(n)]} - \beta_n H^{[i(m)]}}_{\text{Réplicas trocadas}} + \dots - \beta_n H^{[M(M)]} \right\},$$

é determinada por uma probabilidade de troca definida por $w(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')$, a qual depende diretamente da condição de equilíbrio $\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}'$ e $\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X}$ entre os estados de cada réplica.

Mesmo tendo sido aplicado inicialmente para simulações com Monte Carlo (MC),⁵⁹ o método de RM foi posteriormente desenvolvido por Sugita e Okamoto²⁶⁰ também para simulações de MD. Para ambas as simulações de MC quanto para MD, o critério para troca de temperaturas entre réplicas é dado pela condição de balanço detalhado, a qual é definida pelo produto entre o fator de Boltzmann e a probabilidade de transição entre os estados ($W(\mathbb{X})w(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')$). A partir desta condição, a probabilidade de troca é calculada durante a simulação de MD a partir da relação dada por

$$\frac{w(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')}{w(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X})} = \frac{W(\mathbb{X}')}{W(\mathbb{X})}, \quad (2.81)$$

uma vez que o peso estatístico $W(\mathbb{X})$ é calculado a partir das contribuições dos fatores de Boltzmann da Eq. 2.80 associados às energias das réplicas em suas respectivas configurações de temperaturas nas simulações de MD. Na relação em 2.81, a condição de balanço detalhado estabelece que a probabilidade de troca $w(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')$ pode ser decomposta em termos do produto entre a probabilidade do processo ocorrer, definida por $\mathbb{k}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')$, com probabilidade de aceitação, definida por $\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')$. Portanto, pela condição de balanço detalhado aplicada às transições entre $\mathbb{X}$ e $\mathbb{X}'$, as relações nas equações em 2.80 resultam em

$$\mathbb{k}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}') \mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}') \prod_{i=1}^M P_{\beta_m}(\mathbf{R}) = \prod_{i=1}^M P_{\beta_n}(\mathbf{R}) \mathbb{k}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X}) \mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X}) \quad (2.82)$$

$$\frac{\mathbb{k}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}') \mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')}{\mathbb{k}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X}) \mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X})} = \frac{P_{\beta_1}^{[1]}(\mathbf{R}) \times \dots \times P_{\beta_n}^{[i]}(\mathbf{R}) \times P_{\beta_m}^{[j]}(\mathbf{R}) \times \dots \times P_{\beta_M}^{[M]}(\mathbf{R})}{P_{\beta_1}^{[1]}(\mathbf{R}) \times \dots \times P_{\beta_m}^{[i]}(\mathbf{R}) \times P_{\beta_n}^{[j]}(\mathbf{R}) \times \dots \times P_{\beta_M}^{[M]}(\mathbf{R})}$$

$$\frac{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X})} = \text{EXP} \left\{ (\beta_m - \beta_n) [H^{[i](m)}(\mathbf{R}) - H^{[j](n)}(\mathbf{R})] \right\} \quad (2.83)$$

A Eq. 2.83 fornece a probabilidade de aceitação da transição $\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')$ a partir das energias das réplicas i e j em temperaturas m e n . Desse modo, para transições no equilíbrio termodinâmico, o critério de Metropolis análogo às aplicações em MC para aceitação de energias sorteadas pode ser aqui utilizado. Portanto, considerando $(\beta_m - \beta_n) [H^{[i](m)}(\mathbf{R}) - H^{[j](n)}(\mathbf{R})] = \Delta$, temos que

$$\frac{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X})} = e^{\Delta}, \quad \text{onde } \mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}') \begin{cases} e^{\Delta} & \text{se } \Delta < 0 \equiv \text{Troca aceita} \\ 1 & \text{se } \Delta \geq 0 \equiv \text{Troca não aceita} \end{cases} \quad (2.84)$$

Desse modo, cada réplica possui uma temperatura fixa (e diferentes das demais) em seu respectivo *ensemble* antes da aplicação do critério de Metropolis, onde os sistemas são simulados de modo simultâneo e independente. Após o teste de aceitação, um par de temperaturas entre réplicas pode ser trocado, considerando que a probabilidade de aceitação é maior para réplicas de temperaturas vizinhas devido ao *overlap* de energia entre as estruturas das distribuições.

2.6 Análises

As análises comuns relativas às propriedades estruturais, eletrônicas e representação do espaço configuracional nos estudos apresentados nesta tese serão discutidas na presente seção. Para as propriedades mais específicas, pontualmente presente entre os resultados, uma discussão sucinta é apresentada antes da discussão dos dados em questão.

2.6.1 Representação do Espaço Configuracional

Uma das características de simulações atomísticas de MD *ab initio* consiste na produção de uma grande quantidade de informações geradas ao longo da simulação, como posições atômicas, forças de interação, ângulos de ligação, torsões de diedro, número de coordenação, distribuição de cargas, *spin* e etc. Essas informações são chamadas de variáveis coletivas, e podem representar qualquer sistema em um espaço de altas dimensões cujas coordenadas são formadas por essas mesmas variáveis, definindo a amostragem do espaço configuracional dependente da característica que melhor represente o sistema. Portanto, uma abordagem estatística das estruturas visitadas através dos métodos de MD e REMD é possível a partir da comparação das estruturas entre si, como, por exemplo, no uso das variáveis coletivas como coordenadas de um espaço de altas dimensionalidades onde o sistema é representado e comparado.

Atualmente, um dos desafios consiste no desenvolvimento de ferramentas que reproduzam as características morfológicas do sistema com eficiência no espaço de altas dimensões, sendo analisadas no correspondente espaço euclidiano de duas dimensões onde necessariamente as mesmas características devem ser representadas. Um exemplo desse tipo de ferramenta são os conhecidos algoritmos de redução de dimensionalidade, que atuam como "tradutores" das informações transferidas entre os dois espaços representativos, se diferenciando entre si pela forma como as informações no espaço de altas dimensões são transferidas para o espaço euclidiano. Por exemplo, algoritmos como a análise de componentes principais (PCA),²⁶¹ *locally linear embedding*,²⁶² *isomap*^{263,264} e *diffusion map*²⁶⁵ são alguns dos exemplos conhecidos.

Apesar da relativa eficiência, em geral, esses algoritmos assumem que em torno de cada ponto no espaço de altas dimensões existe uma extensão vizinha que se assemelha ao espaço euclidiano, e, portanto, sendo linear. No entanto, Rohrdanz *et al.*²⁶⁶ e Ceriotti *et al.*²⁶⁷ demonstraram que o espaço de altas dimensões de sistemas atomísticos pode ter uma representação mais complexa, composta por diversas "bacias energéticas" nas quais os sistemas oscilam, de modo que uma complicada rede de caminhos de transição é responsável por interligar essas

regiões. Assim, uma das maiores dificuldades é descrever as regiões vizinhas às bacias energética devido à flutuação térmica, além do fato de a amostragem ser comumente rarefeita nas regiões de transição, uma vez que as altas energias desses pontos resultam em uma contribuição estatística muito pequena em comparação com as regiões de mínimo. Diante disso, o *sketch-map*^{267–269} é um algoritmo que foi proposto recentemente na iniciativa de considerar essas características do espaço de altas dimensões na sua representação no espaço euclidiano bidimensional.

O *sketch-map* foi utilizado neste trabalho para representação dos nanoclusters obtidos por MD, permitindo examinar a similaridade das estruturas representadas no espaço de altas dimensionalidades, mas projetadas em um espaço em duas dimensões. No *sketch-map*, a conectividade entre um conjunto de dados de alta dimensionalidade em um espaço de baixa dimensionalidade é feita a partir da técnica de Escalonamento Multidimensional (*Multidimensional Scaling*, MDS). O MDS é responsável por criar um mapa de posições relativas das posições dos pontos representativos para cada nanocluster observado na trajetória, forçando a projeção dos pontos que estão juntos no espaço de altas dimensionalidades a permanecerem juntos no espaço de baixa dimensionalidade (a mesma lógica se aplica aos pontos que estão afastados em ambos espaços). Desse modo, a função de estresse típica para métodos baseados em MDS é definida no *sketch-map* por

$$\chi^2 = \sum_{i \neq j} [F(D_{ij}) - f(d_{ij})]^2 \Rightarrow \begin{cases} F(D_{ij}) = 1 - \left[1 + (2^{A/B} - 1) \left(\frac{D_{ij}}{\sigma} \right)^A \right]^{-\frac{B}{A}} \\ f(d_{ij}) = 1 - \left[1 + (2^{a/b} - 1) \left(\frac{d_{ij}}{\sigma} \right)^a \right]^{-\frac{b}{a}}, \end{cases} \quad (2.85)$$

onde, $F(D_{ij})$ e $f(d_{ij})$ são funções sigmóides que descrevem as distâncias dos pontos no espaço de altas (D_{ij}) e baixas (d_{ij}) dimensões representando duas estruturas i e j . As funções sigmóides desempenham o papel de determinar a dissimilaridade entre as estruturas em ambos os espaços, sobretudo considerando o perfil não-euclidiano para as altas dimensionalidades. Isso é feito a partir do parâmetro σ das funções $F(D_{ij})$ e $f(d_{ij})$, definindo o critério de similaridade ou dissimilaridade dos sistemas representados no espaço de altas dimensões, em que, todas as distâncias são ponderadas em valores entre 0 e 1. Desse modo, as distâncias abaixo e acima do valor de σ são considerados pontos próximos (estruturas qualitativamente similares) e distantes (estruturas qualitativamente diferentes) uns dos outros, eliminando a correlação linear principalmente para pontos muito distantes entre si. Apesar de existirem critérios objetivos para escolha dos valores de σ , A , B , a e b , os mesmos não serão discutidos aqui por serem demasiadamente técnicos.

Na Figura 5, para simplificação e melhor compreensão, estão representados pontos em um espaço de altas dimensionalidades (plano X,Y bidimensional) projetados sobre um espaço unidimensional. O parâmetro *sigma* define o ponto na distribuição onde as estruturas são semelhantes (pontos considerados próximos) e diferentes (pontos considerados distantes). Esse processo de minimização de uma função de estresse em métodos baseados em MDS exige que a minimização ocorra para a combinação de todos os pontos entre si. Consequentemente,

Figura 5 – (a) Esquema de pontos representados em altas dimensões (plano X, Y) e projetados em um espaço unidimensional (coordenada x), (b). O parâmetro σ da função sigmóide indica o ponto representativo onde as estruturas são consideradas próximas ou distantes entre si nos dois espaços.

Fonte: CERIOTTI, M. 2011.²⁶⁷

em um sistema representado por milhares de pontos, como sistemas oriundos de simulações atômicas de MD, esse processo pode ser computacionalmente dispendioso. O *sketch-map* propõe uma alternativa eficiente para esse problema, a partir das seguintes etapas: (a) com as estruturas amostradas a partir da trajetória de MD, cada estrutura obtida em um tempo t deve ser representada por um conjunto de variáveis coletivas, de modo que cada conjunto represente um ponto no espaço de altas dimensões. Neste trabalho foram utilizados histogramas de coordenação, detalhes no capítulo 5; (b) a partir dos pontos do espaço de altas dimensões, o *sketch-map* seleciona alguns pontos representativos (chamados de *landmarks*) de cada região amostrada, ou seja, considerando a topologia do espaço configuracional, os quais são utilizados para minimização da equação de estresse definida em 2.85; (c) por fim, todos os pontos no espaço de altas dimensões são projetados em torno dos pontos minimizados no passo (b), considerando densidade de pontos no espaço de altas dimensionalidades calculada por meio dos poliedros de Voronoy^{270, 271} centrados nos *landmarks*. Portanto, em vez de minimizar a equação 2.85 em todos os pontos da amostragem, o procedimento é realizado em um modelo representativo do espaço configuracional, no entanto, a projeção completa dos pontos no espaço de baixas dimensões leva em consideração a densidade do espaço de altas dimensões.

Para analisar as estruturas estáveis e meta-estáveis amostradas nas trajetórias de MD, as configurações representadas em coordenadas de *sketch-map* foram utilizadas para o cálculo superfície de energia livre (*free energy surface* – FES), permitindo identificar as regiões com maior densidade amostral. Em geral, o cálculo de propriedades termodinâmicas, tais como FES e entalpia, é condicionado à eficiência estatística do método aplicado e à suficiência da amostragem do *ensemble* obtida por dinâmica molecular ou Monte Carlo. Portanto, neste trabalho foi desenvolvido um protocolo para o uso das coordenadas de *sketch-map* combinadas com uma técnica dedicada à estimativa da FES, permitindo a análise da estabilidade e meta-estabilidade das estruturas a partir das informações obtidas do espaço configuracional do sistema.

Uma estatística segura para o cálculo da FES requer uma estimativa dos diferentes estados

termodinâmicos obtidos por múltiplas simulações. Por estados termodinâmicos se entende como amostragens obtidas dentro de um mesmo *ensemble*, no entanto, utilizando diferentes critérios de mapeamento, como a variação de temperatura, pressão, potencial externo e etc. Por outro lado, essa abordagem requer o uso de métodos que considerem as diferentes contribuições estatísticas desses estados termodinâmicos no cálculo da FES. Técnicas como *umbrella sampling*,²⁷² *weighted histogram analysis method* (WHAM)²⁷³ e média de Jarzynski^{274,275} se consolidaram nas últimas décadas nesse propósito. No entanto, existem algumas limitações intrínsecas nessas técnicas, tais como a possibilidade de indução de um viés estatístico (*bias*) e discretização da energia relacionada ao processo, sobretudo devido ao uso de um potencial de *biasing* para a construção de vários histogramas (distribuições) a partir de parâmetros responsáveis por induzir o sistema na coordenada de reação desejada.²⁷⁶ Além disso, essas técnicas não apresentam uma expressão direta da qual a incerteza estatística da FES pode ser obtida, parâmetro que é importante para verificação da suficiência da amostragem do *ensemble*. Neste trabalho, foi utilizado o método *multistate Bennett acceptance ratio* (MBAR)²⁷⁷ recentemente proposto para o cálculo da FES de sistemas atomísticos, o qual não utiliza histogramas para descrição das várias distribuições estatísticas na coordenada de reação, o que elimina a possibilidade de discretização da energia do processo. A energia livre de um estado i é calculada no método de MBAR pela expressão

$$\hat{f}_i = -\ln \sum_{j=1}^K \sum_{n=1}^{N_j} \frac{\text{EXP}[-u_i(\mathbf{x}_{in})]}{\sum_{k=1}^K N_k \text{EXP}[\hat{f}_k - u_k(\mathbf{x}_{jn})]}, \quad \text{onde } \Delta \hat{f}_{ij} = \hat{f}_j - \hat{f}_i \quad (2.86)$$

onde, a energia livre $\hat{f}_i$ é calculada auto consistentemente, considerando o conjunto de posições $\mathbf{x}$ no espaço configuracional com a função de potencial reduzido ($u_i(\mathbf{x}_{in})$) dependente da interação entre as partículas no sistema. A função de potencial reduzido tem sua forma generalizada por $u_i(\mathbf{x}_{in}) = \beta_i U_i(\mathbf{x})$ para diversos *ensembles* (com $\beta_i = 1/k_B T$), onde $U_i(\mathbf{x})$ é o potencial de interação entre os átomos, que no presente trabalho corresponde ao funcional de energia total obtido de modo *ab initio* da resolução das equações de KS. Na Eq. 2.86, N_k corresponde ao número de amostragens utilizadas na descrição do *ensemble*, ou seja, os multiestados, os quais são utilizados na resolução do conjunto de equações para $i = 1, 2, 3, \dots, K$. Adicionalmente, além de fornecer uma estimativa da FES calculada pela contribuição estatística (peso de Boltzmann) oriunda de múltiplos estados termodinâmicos amostrados, o método MBAR permite o cálculo da incerteza relacionada da FES correlacionada ao tamanho da amostragem.

2.6.2 Propriedades Estruturais

Dentre os parâmetros estruturais que podem ser verificados em sistemas atomísticos finitos e periódicos, a coordenação atômica e o comprimento de ligação são os mais comuns. Nesse trabalho, a coordenação atômica dos sistemas foi estudada na abordagem do **número de coordenação efetivo médio** (*Effective Coordination Number* – ECN) e da **distância de ligação**

média (d_{av}) calculados a partir de uma função peso (w_{ij}) dependente de cada comprimento de ligação entre o átomo i e seus vizinhos (par ij com distância d_{ij}).^{278–280} Nesse método, para cada átomo i é calculada uma distância de ligação média com relação aos átomos vizinhos (d_{av}^i), de modo que para comprimentos de ligação maiores (menores) do que o comprimento de ligação médio do átomo, a função peso possui um valor maior (menor) que uma unidade. E assim, os valores de ECN_i e d_{av}^i são calculados para cada átomo do sistema a partir de uma função exponencial, com a função peso dada por $w_{ij} > 1$ e $w_{ij} < 1$ para átomos com distâncias maiores ou menores, respectivamente, que o valor de d_{av}^i . Assim, o valor de ECN médio para o nanocluster pode ser calculado pelo seguinte conjunto de equações:

$$ECN = \frac{1}{M} \sum_i^M ECN_i = \frac{1}{M} \sum_i^M \sum_j^M \text{EXP} \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right], \quad (2.87)$$

onde M é o número de átomos, d_{ij} é a distância entre os átomos i e j . O termo d_{av}^i de 2.87 para a distância média em cada átomo i é previamente definido como

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \text{EXP} \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \text{EXP} \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}, \quad (2.88)$$

onde, d_{av}^i é obtido a partir de um cálculo auto consistente considerando a diferença entre o primeiro valor calculado e o valor da segunda interação obedecendo a diferença $|d_{av}^i(\text{atual}) - d_{av}^i(\text{anterior})| < 10^{-4}$. A potência 6 e a forma da exponencial em d_{av}^i são usados de modo a obter valores de ECN iguais ao número de coordenação de clusters icosaédricos não distorcidos altamente simétricos. Os valores médios totais de ECN e d_{av} podem então ser obtidos da seguinte forma:

$$ECN = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N ECN_i \quad \text{e} \quad d_{av} = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N d_{av}^i, \quad (2.89)$$

onde M é o número de átomos de TM nas estruturas estudadas. Uma vez que ambos ECN e d_{av} são dependentes dos valores médios de cada átomos do sistema, esses parâmetros podem ser apresentados para um conjunto específico de átomos, por exemplo, definido por espécie química, bem como para regiões delimitadas no sistema.

A **função de distribuição radial** (*radial distribution function* – RDF), $g(r)$, que descreve como a distribuição de átomos varia em função de um ponto específico do sistema, permite avaliar aspectos estruturais do sistema considerando as diferentes espécies químicas envolvidas. Nesse trabalho, a $g(r)$ é calculada em função do centro de gravidade do sistema definido na origem (0, 0, 0).

A **similaridade estrutural** entre sistemas de nanoclusters (em fase gasosa e com ligantes adsorvidos) pode ser feita a partir da aplicação da métrica euclidiana como desenvolvido por Gehrke e Reuter.⁵⁸ O método permite classificar os pares de sistemas de acordo com suas

similaridades estruturais, estabelecendo um critério de seleção estrutural dado por um fator Δ dependente da distância entre os átomos na estrutura. Desse modo, se o valor de Δ_{ij} , definindo o fator de diferença entre as configurações i e j , é menor que um Δ definido previamente (como fator de corte), as estruturas i e j são consideradas similares e uma delas é removida do conjunto. Uma vez que os sistemas aqui estudados podem possuir mais de uma espécie atômica, o critério de similaridade foi ajustado para considerar não somente as posições atômicas, mas também as espécies químicas, como definido pela seguinte expressão:

$$\Delta^{A,B} = \frac{\sum_{i=1}^{M_\alpha} (d_{A,i}^\alpha - d_{B,i}^\alpha)^2 + \sum_{i=1}^{M_\beta} (d_{A,i}^\beta - d_{B,i}^\beta)^2}{\sum_{i=1}^M [(d_{A,i}^{\alpha\beta})^2 + (d_{B,i}^{\alpha\beta})^2]}, \quad (2.90)$$

onde, M_α e M_β são os números de átomos das espécies α e β , respectivamente, em cada estrutura A e B . Os parâmetros $d_{A,i}$ e $d_{B,i}$ correspondem às distâncias do i -ésimo átomo nas estruturas A e B em relação aos seus respectivos centros de massa.

2.6.3 Propriedades Eletrônicas

A distribuição de elétrons entre os átomos é uma das análises mais comuns dentre as propriedades eletrônicas em cálculos *ab initio*, sendo obtida através de diferentes abordagens para a análise de população de cargas. A análise de população de cargas é feita através da decomposição do sistema em seus átomos separadamente, possibilitando a determinação da formação de momentos de dipolos, do caráter iônico de uma ligação, e além disso, das possíveis correlações entre o fluxo de carga no sistema e a eletronegatividade das espécies químicas envolvidas. Nesse processo, o conjunto de funções base utilizados para construção da densidade de carga desempenham um papel importante na robustez da análise, sobretudo pela qualidade do conjunto de funções utilizadas na descrição do espaço eletrônico onde as ligações químicas são formadas.

Os métodos de determinação da população de cargas são divididos em duas categorias de mapeamento em função do tipo de funções bases utilizadas, por exemplo: (i) separação da matriz de densidade no espaço de Hilbert a partir da partição do conjunto de funções base entre os átomos do sistema; (ii) separação da densidade eletrônica no espaço real. Embora o FHI-AIMS utilize NAO como conjunto de funções, existe a possibilidade de utilizar as duas abordagens para a análise de cargas, que são as populações de Mulliken (do primeiro grupo de mapeamento) e as populações de Hirshfeld (do segundo grupo de mapeamento). Para o VASP, uma vez que os elétrons são descritos por funções localizadas (nas esferas de aumento com auxílio dos projetores) e não localizadas (na região intersticial por ondas planas), a análise de Bader²⁸¹ – possível para o código – é reconhecida como um método de mapeamento híbrido, ou seja, identificado nas categorias (i) e (ii). A seguir, as principais diferenças a respeito do formalismo e da robustez dos métodos serão discutidas de modo sucinto.

A **análise de população de Mulliken**²⁸² fornece as cargas parciais (cargas de Mulliken – ΔQ^{Mu}) dos átomos do sistema por meio das funções atômicas do conjunto de funções base. Uma vez que a densidade de carga em um ponto $\mathbf{r}$ é escrita pelos NAO definidos em 2.53 e a matriz de densidade ($\mathfrak{B}_{ik}$), temos que

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{ik} \mathfrak{B}_{ik} \chi_k(\mathbf{r}) \chi_i^*(\mathbf{r}), \quad \text{onde} \quad \begin{cases} \mathfrak{B}_{ik} = 2 \sum_{ik} C_{ik} C_{ik}^*, \\ Q_{\alpha}^{\text{Mu}} = \sum_{ki \in \alpha} \mathfrak{B}_{ik} s_{ik}, \\ \Delta Q_{\alpha}^{\text{Mu}} = Z_{\alpha} - \sum_{ki \in \alpha} \mathfrak{B}_{ik} s_{ik}, \end{cases} \quad (2.91)$$

onde, $\mathfrak{B}_{ik}$ é definida em termos dos coeficientes de expansão C_{ik} nos NAO, a partir de qual a carga efetiva de Mulliken (Q_{α}^{Mu}) no átomo α é calculada utilizando a matriz de *overlap*, s_{ik} . Assim, a carga de Mulliken seu átomo α ($\Delta Q_{\alpha}^{\text{Mu}}$) é então calculada pela diferença com o número atômico, Z_{α} , representando a carga no sítio atômico em termos de carga eletrônica.

Para a **análise de população de Hirshfeld**, as cargas de Hirshfeld ($\Delta Q_{\alpha}^{\text{Hir}}$) são obtidas dividindo a densidade de deformação, $\rho_d(\mathbf{r})$, entre os átomos no ambiente molecular. O termo $\rho_d(\mathbf{r})$ é calculado a partir da diferença entre a densidade de carga do sistema, $\rho(\mathbf{r})$, e a densidade de carga dos átomos do sistema como átomos livres, $\rho_{\text{free}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha})$, mas localizados no mesmo sítio do sistema. Portanto, calculando $\rho_d(\mathbf{r})$ no ponto $\mathbf{r}$

$$\rho_d(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum_{\alpha} \rho_{\text{free}}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}) \quad \text{temos que} \quad \begin{cases} Q_{\alpha}^{\text{Hir}} = \int \rho_d(\mathbf{r}) p_{\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad \text{onde} \\ p_{\alpha}(\mathbf{r}) = \frac{g_{\text{at}}(\mathbf{r})}{\sum_{\text{at}'} g_{\text{at}'}(\mathbf{r})}, \quad g_{\text{at}}(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{\text{at}}^{\text{free}}(\mathbf{r})}{r^2} \\ \Delta Q_{\alpha}^{\text{Hir}} = Z_{\alpha} - \int \rho_d(\mathbf{r}) p_{\alpha}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{cases} \quad (2.92)$$

onde, $p_{\alpha}(\mathbf{r})$ é uma função de partição normalizada e centrada, sendo descrita por uma função arbitrária, $g_{\text{at}}(\mathbf{r})$, responsável por particionar $\rho_d(\mathbf{r})$ em contribuições atômicas. Assim, a carga de Hirshfeld definida por $\Delta Q_{\alpha}^{\text{Hir}}$ é então obtida pela diferença com o número atômico na posição α , Z_{α} .

A **análise de população de Bader** pode ser obtida a partir de cálculos com o VASP, considerando que o número de pontos do *grid* para descrição das esferas de aumento desempenha um importante papel na convergência da densidade de carga. A partir desse critério, $\mathfrak{F}(\mathbf{r}_s)$ é definida como uma superfície entre os átomos (superfície de fluxo zero, $\nabla \rho(\mathbf{r}_s) \cdot \mathfrak{F}(\mathbf{r}_s) = 0$) na qual a densidade de carga é um mínimo perpendicular à superfície. Definidas as superfícies de fluxo zero, o volume de Bader calculado para as regiões delimitadas em torno do átomo possui uma densidade de carga associada. Assim, as cargas de Bader ($\Delta Q_{\alpha}^{\text{Bad}}$) podem ser calculadas através da integração da densidade de carga no volume de Bader, considerando a diferença com o número atômico do átomo na posição α , ou seja, $\Delta Q_{\alpha}^{\text{Bad}} = Z_{\alpha} - \int_{V_{\alpha}, s} \rho(\mathbf{r}_s) d\mathbf{r}_s$. É importante mencionar que o volume de Bader pode ser definido não necessariamente pela aproximação do

átomo centrado no interior de um cubo. Desse modo, as cargas de Bader podem ser otimizadas por uma topologia definida pelos poliedros de Voronoy,^{270,271} garantindo uma descrição mais precisa das cargas dos átomos no sistema.

Um parâmetro comumente analisado em cálculos de estrutura eletrônica é a **densidade de estados**, $N(\varepsilon)$, a partir da qual as características das ligações químicas entre os átomos, bem como da interação de moléculas em superfícies por simples fenômeno de adsorção, podem ser estudadas. $N(\varepsilon)$ é calculado através da soma dos autovalores sobre seus auto estados correspondentes, e no presente trabalho, a densidade de estados é representada em função do nível de Fermi (ε), de modo que

$$N(\varepsilon) = \int \rho(\mathbf{r}, \varepsilon) d\mathbf{r} = \sum_i^{\infty} \delta(\varepsilon - \varepsilon_i), \quad \text{projetada com} \quad N_w(\varepsilon) = \sum_i^{\infty} |\langle \phi_i | \varphi_i \rangle|^2 \delta(\varepsilon - \varepsilon_i). \quad (2.93)$$

A **densidade de estados projetadas**, definida por $N_w(\varepsilon)$, permite uma análise das diferentes contribuições dos orbitais de KS na projeção de um estado w ($w = s, p, d$ e f). No FHI-AIMS, a projeção dos estados s, p, d e f é realizada a partir das contribuições individuais desses estados na formação do conjunto de funções base, ou seja, como funções compondo os NAO em correspondência com esses estados. No caso do VASP, uma vez que as funções na região intersticial são do tipo ondas planas, a projeção dos estados w é feita utilizando as funções *all-electron* que compõem a região de aumento.

Uma vez que a interação de moléculas com superfícies de nanoclusters metálicos é um dos objetos de estudos desta tese, o modelo de Hammer e Nørskov¹⁶² é um eficiente parâmetro eletrônico para medir a susceptibilidade de diferentes sistemas metálicos de serem adsorvidos por moléculas. O modelo correlaciona o **centro de gravidade dos estados d ocupados** (ε_d), considerando o orbital de mais alta energia ocupado (HOMO) para cada átomo no sistema, diretamente com a magnitude da energia de adsorção de um adsorbato sobre superfícies de TM. Isso ocorre porque, em superfícies metálicas, existe um deslocamento do centro da banda d em direção ao nível de Fermi em comparação com seus sólidos periódicos, uma vez que presença de átomos de superfície com baixa coordenação (em comparação com os sólidos) produz um aumento no número de estados d na camada mais externa. O efeito direto desse deslocamento a partir desse modelo, consiste em um aumento da capacidade de interação da superfície para ε_d cada vez mais próximos do nível de Fermi, e, portanto, justificando a reatividade relativa entre superfícies metálicas. Desse modo, os valores de ε_d para nanoclusters e superfícies metálicas podem ser obtidos a partir do cálculo de densidade de estados projetadas com relação ao nível de Fermi, especificamente para os estados d ocupados.

Efeitos de Ligantes em Nanoclusters de Metais de Transição

(...) constituída pela conjunção de cento e vinte triângulos elementares e de doze ângulos sólidos, cada um dos quais envolvido por cinco triângulos planos equiláteros, (...) mas só são visíveis quando reunidos em grande número numa massa consistente.

Platão, sobre o Icosaédro, no Timeu

3.1 Cálculo de Energia Total e Configurações Atômicas

Neste capítulo, serão apresentados os resultados relativos aos efeitos de ligantes de fosfina (PH_3) e sulfeto de hidrogênio (SH_2) nas propriedades estruturais e estabilidade relativa em nanoclusters de Au_{55} e Pt_{55} . Modelos representativos de estruturais com configurações cuboctaédrico (CUB), icosaédrico (ICO) e distorcido de *core* reduzido (DRC) foram utilizados a partir de estudos baseados em nanoclusters de Au e Pt em fase gasosa,⁸⁴ os quais representam uma importante contribuição do ponto de vista atomístico para estudos experimentais desses sistemas.^{113–115,119–121} Para verificar o efeito dos ligantes com relação ao tamanho dos nanoclusters, foram realizados alguns cálculos para Pt_{13} e Au_{13} em fase gasosa com os ligantes de PH_3 e SH_2 .

Os cálculos de DFT foram baseados no modo *spin* polarizado dentro da formulação de Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE)²⁰¹ para o funcional de troca-correlação. Para resolução das

equações de KS nos problemas discutidos neste capítulo, o código FHI-AIMS foi utilizado, no qual todos os elétrons foram tratados dentro da aproximação escalar relativística de ordem zero (ZORA), ou seja, sem acoplamento *spin* órbita para os estados eletrônicos. Para o conjunto de função base utilizado, a partir da implementação do FHI-AIMS baseado em orbitais atômicos numéricos centrados nos átomos, foi utilizado o conjunto *tight-tier1* para os átomos de Au e Pt, correspondendo ao segundo melhoramento a partir do conjunto mínimo de funções base, enquanto para os átomos de P, S e H, a base *tight-tier2* foi aplicada, sendo o segundo nível do segundo melhoramento a partir do conjunto mínimo.

Todas as configurações foram otimizadas sem restrições de simetria utilizando o algoritmo proposto por Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)^{242,283} na versão implementada no FHI-AIMS com o método do raio confiável, TRM.^{227,284} As estruturas de equilíbrio foram obtidas quando a energia total e as forças sobre cada átomo atingiram valores menores que 10^{-5} eV e $2,5 \times 10^{-3}$ eV/Å, respectivamente. Também foram calculados sólidos periódicos para Pt e Au nas estruturas fcc, nos quais a integração sobre a zona de Brillouin foram realizadas usando um **k**-mesh de $18 \times 18 \times 18$.

Estruturas com 55 átomos têm sido largamente estudadas por se tratar de um número relativo às estruturas de simétricas I_h e O_h (CUB e ICO),⁴³ e, ainda, por serem contados como "números mágicos" tendo sido observados em diversos experimentos envolvendo espectroscopia de massas, apresentando relativa estabilidade em comparação com outras configurações. Desse modo, embora essas estruturas se apresentam como modelos representativos para TM_{55} em estado gasoso, outras estruturas com maior estabilidade têm sido reportadas na literatura, por exemplo, como as estruturas DRC encontradas por Da Silva *et al.*⁸⁴ como pGMC para os nanoclusters de Au_{55} e Pt_{55} . Para os ligantes de PH_3 e SH_2 selecionados no estudo apresentado neste capítulo, os critérios de escolha envolvem a presença de *lone pair electrons* nos átomos de P e S através dos quais os ligantes interagem com os átomos de TM da superfície do nanocluster. Por exemplo, ligantes de PH_3 possuem um único *lone pair*, enquanto os ligantes de SH_2 possuem dois *lone pairs*.¹²² Embora vários estudos envolvendo a síntese de nanopartículas recobertas tenham aplicado ligantes baseados em tiolatos,^{113–115, 119–121} no presente estudo foram utilizados modelos neutros de PH_3 e SH_2 , em que a adsorção sobre o TM ocorre através dos *lone pair electrons* de modo análogo aos casos de nanopartículas de Au recobertas com ligantes baseados nos chamados *thiones*.^{285–287} Um segundo ponto sobre esses ligantes diz respeito à característica mimética que eles possuem frente ao ligantes organofosforados e tióis de cadeias carbônicas, tais como a trifenilfosfina (PPh_3) e o metanotiol ($SHCH_3$), o que também resulta na redução do custo computacional frente à simplificação dos ligantes.^{76,288} No estudo de Periyasamy e Remacle⁷⁶, os autores reportaram que a substituição de ligantes de PPh_3 por PH_3 não altera significativamente as propriedades da ligação Au-P, uma vez que os orbitais de fronteira dos átomos de P estão localizados em energias mais internas com relação aos estados *d* dos átomos de Au que dominam o nível de Fermi. Todavia, para verificar os efeitos relativos à presença de grandes cadeias de carbono ligadas aos átomos de P, foram realizados alguns cálculos para

ligantes de PPh₃, no sentido de analisar os potenciais efeitos estéricos dos ligantes na estabilidade dos nanoclusters.²⁸⁹

Para controlar a magnitude dos efeitos dos ligantes, o número de (PH₃)_n e (SH₂)_n foi sistematicamente aumentado em $n = 1, 6, 12$ e 18 , ou seja, até um estado de saturação. A configuração de mínimo de energia local para os sistemas Lig_n/TM_{55} foi analisada para as configurações com apenas um ligante, utilizando os sítios *one-fold* (posição sobre o átomo, *top*), *two-fold* (posição na ligação entre dois átomos, *bridge*) e *three-fold* (região entre três átomos ligados, *hollow*) na superfície das estruturas CUB, ICO e DRC (Figura 43 do Apêndice B). Uma vez que os resultados para o sítio *top* foram as configurações de menor energia (tabelas no Apêndice B), as diferentes configurações para $n = 6, 12$ e 18 foram construídas mantendo os ligantes no sítio *top*. Além disso, também foi investigada a adição das correções de van der Waals nos cálculos de DFT-PBE utilizando a proposta de Tkatchenko–Scheffler (TS) sem blindagem auto consistente, no qual os coeficientes de dispersão dependem diretamente da densidade de carga, mas sem aumento significativo do custo computacional.²²¹

3.2 Sistemas de Au₅₅ e Pt₅₅ em Fase Gasosa

As estruturas em fase gasosa de Pt₅₅ e Au₅₅ nas configurações ICO, CUB e DRC estão representadas na Figura 6, enquanto os resultados das principais propriedades atômicas e eletrônicas estão sumarizadas na Tabela 1. Em concordância com resultados anteriores,^{79,81,84,86} as estruturas DRC^{Pt} e DRC^{Au} foram encontradas como as de mais baixa energia em $-5,34$ eV e $-2,20$ eV mais estáveis do que a estrutura ICO compacta para Pt₅₅ e Au₅₅, enquanto a estrutura CUB é menos estável que ICO em $1,43$ eV e $1,12$ eV, respectivamente.

Sendo assim, com base nas energias relativas, Pt₅₅ tem uma preferência mais forte pela estrutura DRC do que Au₅₅. A energia de ligação (E_b) dos nanoclusters com relação aos átomos livres são aproximadamente 80 % da energia coesiva dos sólidos periódicos (E_{coh}) para ambos os sistemas ($E_{coh} = -5,53$ eV/atom para Pt e $-3,05$ eV/atom para Au), o qual é devido aos efeitos de superfície dos nanoclusters. Os valores absolutos de E_b para TM₅₅ são ainda maiores do que para TM₁₃,⁷¹ podendo ser explicado pela maior quantidade de átomos na região do *core* nas estruturas de TM₅₅.

Foram calculados o número de coordenação efetiva de cada átomo i , ECN_i , em número de vizinhos próximos (*number of nearest-neighbors* – NNN) e os comprimentos de ligação médios, d_{av}^i para cada átomo i . Embora a simetria I_h seja preservada para Pt₅₅ e Au₅₅ na configuração ICO ao longo da otimização geométrica, existem pequenas diferenças nos valores de ECN^{tot} (média sobre todos os átomos), o qual pode ser explicado pelas pequenas diferenças na relaxação dos átomos no *core* e na superfície do nanocluster. Além disso, a coordenação média para os átomos de *core* nas estruturas ICO e CUB em $11,70$ NNN, enquanto que os sólidos fcc de Pt e Au apresentam $ECN^{tot} = 12$ NNN, indicando o efeito dos átomos da superfície sobre a região de *core*.

Figura 6 – Estruturas otimizadas para os nanoclusters de Au_{55} e Pt_{55} em fase gasosa com os parâmetros de energia relativa (ΔE_{rel}), número de coordenação efetivo (ECN) e comprimento médio de ligação (d_{av}).

Fonte: Autoria própria.

Para as configurações DRC, os resultados apresentam uma forte redução nos valores de ECN^{tot} quando comparados com ICO e CUB, e por isso, as estruturas DRC de Pt_{55} e Au_{55} podem ser caracterizadas como relativamente abertas. Em particular, as mudanças mais expressivas ocorrem na região de *core*, onde os valores de ECN reduzem para 75 % do valor da estrutura ICO, enquanto $ECN^{\text{sup.}}$ reduz para 87 %. Estas tendências podem ser explicadas pela redução no número de átomos no *core* de 13 átomos (ICO, CUB) para 9 e 7 átomos nas estruturas DRC de Pt_{55} e Au_{55} , respectivamente. Os valores de $d_{av}^{\text{sup.}}$ na estrutura ICO são maiores do que d_{av}^{core} , demonstrando que na estrutura ICO os átomos de *core* estão comprimidos pela camada de átomos que compõem a superfície, contribuindo para o alto estresse da estrutura com os 13 átomos formando a região do *core*. Por outro lado, para CUB e DRC a relação é de $d_{av}^{\text{sup.}} < d_{av}^{\text{core}}$ para os átomos na superfície e no *core*, e desse modo, tais estruturas não apresentam a mesma compressão nos átomos de *core* como observado para as estruturas ICO.

Utilizando a análise de cargas de Hirshfeld,^{290,291} foi encontrada uma transferência de elétrons da região de *core* para os átomos da superfície, indicando uma distribuição de cargas do tipo *core* catiônico ($\Delta Q > 0$) e superfície aniônica ($\Delta Q < 0$). Desse modo, existe uma importante interação de Coulomb íon–íon entre os átomos da superfície e do interior dos nanoclusters, contribuindo na indução de uma pressão dos átomos da superfície sobre a região de *core*. O efeito é maior para Pt_{55} em comparação com Au_{55} , podendo ser explicado pela maior ocupação dos estados *d* no Au ($5d^{10}6s^1$) com relação à Pt ($5d^96s^1$), sendo determinante para o

Tabela 1 – Propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas para os nanoclusters de Pt₅₅ e Au₅₅ em fase gasosa para as configurações icosaédrica (ICO), cuboctaédrica (CUB) e distorcida de *core* reduzido (DRC). Energia total relativa com relação à estrutura ICO, ΔE_{tot} ; energia de ligação por átomo, E_b ; número de coordenação efetiva em número de vizinhos próximos (NNN) para o nanocluster, ECN , para os átomos de *core*, ECN^{core} e átomos da superfície, $N^{\text{sup.}}$; média ponderada do comprimento de ligação para o nanocluster, $d_{\text{av}}^{\text{tot}}$, para os átomos de *core*, $d_{\text{av}}^{\text{core}}$ e átomos de superfície, $d_{\text{av}}^{\text{sup.}}$; centro de gravidade dos estados d ocupados para os átomos de *core*, ϵ_d^{core} , e átomos de superfície, $\epsilon_d^{\text{sup.}}$, com relação ao estado HOMO; momento magnético total, m_T ; carga total de Hirshfeld para os átomos de *core*, ΔQ^{core} , e átomos de superfície, $\Delta Q^{\text{sup.}}$; e energia de separação entre os estados LUMO e HOMO, E_g .

Propriedade	Pt ₅₅			Au ₅₅		
	ICO	CUB	DRC	ICO	CUB	DRC
ΔE_{tot} (eV)	0,00	1,43	−5,34	0,00	1,12	−2,20
E_b (eV/atom)	−4,51	−4,49	−4,61	−2,49	−2,51	−2,55
ECN^{tot} (NNN)	8,34	7,72	6,84	8,39	7,78	6,53
ECN^{core} (NNN)	11,70	11,78	8,76	11,81	11,85	8,40
$ECN^{\text{sup.}}$ (NNN)	7,30	6,46	6,47	7,32	6,52	6,26
N^{core}	13	13	9	13	13	7
$N^{\text{sup.}}$	42	42	46	42	42	48
$d_{\text{av}}^{\text{tot}}$ (Å)	2,74	2,72	2,68	2,89	2,86	2,80
$d_{\text{av}}^{\text{core}}$ (Å)	2,71	2,73	2,69	2,85	2,88	2,89
$d_{\text{av}}^{\text{sup.}}$ (Å)	2,76	2,72	2,67	2,90	2,86	2,79
ϵ_d^{core} (eV)	−3,74	−3,54	−3,35	−3,90	−3,69	−3,18
$\epsilon_d^{\text{sup.}}$ (eV)	−2,38	−2,36	−2,64	−3,13	−2,94	−3,26
m_T (μ_B)	12,00	10,00	0,00	3,00	1,00	1,00
ΔQ^{core} (e)	+0,78	+0,70	+0,63	+0,51	+0,58	+0,28
$\Delta Q^{\text{sup.}}$ (e)	−0,78	−0,70	−0,63	−0,51	−0,58	−0,28
E_g (eV)	0,01	0,04	0,05	0,03	0,28	0,05

Fonte: Autoria própria.

aumento na transferência de cargas nos sistemas de Pt₅₅, e, portanto, apresentando uma maior interação íon–íon. Esse resultado explica a forte preferência da Pt₅₅ pela configuração DRC, como pode ser observado na Tabela 1, em que a magnitude da transferência de elétrons depende fortemente da estrutura, ou seja, é menor para a DRC em comparação com a ICO para ambos os sistemas de Pt e Au. No entanto, é preciso considerar que o número de átomos de *core* e superfície são diferentes quando as estruturas com simetrias I_h e O_h são comparadas com as estruturas DRC, característica que pode afetar a carga iônica efetiva em cada átomo.

Para os ligantes PH₃ e SH₂ em fase gasosa, foi calculado um comprimento de ligação médio de 1,43 Å e 1,35 Å para as ligações P–H e S–H, as quais são maiores do que os valores experimentais em 0,7 %, ^{292,293} e 1,1 %, ^{292,293}, respectivamente. A análise de cargas de Hirshfeld mostraram uma transferência de elétrons dos átomos de H para os átomos de S em torno de

0,10 e , enquanto uma pequena quantidade de elétrons (0,04 e) fluem dos átomos de P para os H na molécula de PH_3 , se correlacionando bem com as diferenças de eletronegatividade de Pauling entre as espécies químicas.²⁹⁴ As três ligações do tipo P—H no ligante de PH_3 e o seu par de elétrons livres (*lone-pair electrons*) formam um ambiente tetraédrico com centro no átomo de P, o que é previsto pelo modelo de repulsão de pares de elétrons. As ligações S—H no ligante de SH_2 podem ser consideradas de modo análogo, ou seja, projetando os 4 pares de elétrons em torno do átomo de S — de modo que 2 pares estejam sendo utilizados nas ligações com os H — os dois pares de *lone-pair electrons* livres também produzem uma conformação tetraédrica em conjunto com os ligações com os átomos de H.

3.3 Efeito de Ligantes de PH_3 e SH_2 Adsorvidos em Au_{55} e Pt_{55}

Para um entendimento atomístico dos efeitos de ligantes nas propriedades de nanoclusters de TM_{55} , foram calculados diversos parâmetros estruturais e eletrônicos relativos ao efeitos da adsorção de ligantes de PH_3 e SH_2 , considerando diferentes níveis de cobertura sobre os sistemas Pt_{55} e Au_{55} nas configurações ICO, CUB e DRC.

3.3.1 Sítio de adsorção de preferência

As configurações de mais baixa energia estão representadas na Figura 7 para os sistemas $\text{Lig}_n/\text{Au}_{55}$, e ainda, na Figura 8 para os sistemas $\text{Lig}_n/\text{Pt}_{55}$, com diferentes números de ligantes em $n = 1, 6, 12$ e 18 para PH_3 e SH_2 . Uma vez que os átomos de TM localizados na superfície dos nanoclusters de TM_{55} têm caráter aniônico, do ponto de vista de uma interação do tipo coulombiana, seria intuitivo esperar pontos ligeiramente catiônicos na superfície do nanocluster no qual a interação com o ligante ocorreria, no entanto, não é o que ocorre. Por exemplo, os ligantes de PH_3 se ligam aos sistemas de Pt_{55} e Au_{55} com o *lone-pair* sobre o sítio *top*, ou seja, *one-fold*, para todas as combinações de PH_3 e estruturas ICO, CUB e DRC nos nanoclusters de TM_{55} , onde se observou que não há dependência com relação à configuração estrutural.

Os *lone-pairs* dos ligantes de SH_2 que afetam a orientação da molécula com relação à superfície do nanocluster. Exceto para alguns casos, no qual SH_2 se liga em sítios *two-fold*, ou seja, em ponte, na região de ligação entre dois átomos de TM, a molécula de SH_2 se liga à superfície por meio do átomo de S na posição *top* utilizando somente um dos dois *lone-pairs* disponíveis. Isso pode ser observado pelo ângulo de quase 90° formado pela ligação TM—S—H para todos os sítios *one-fold*. Sendo assim, existe uma similaridade entre o perfil da adsorção dos ligantes de SH_2 com a molécula de água,^{207,295} uma vez que os átomos de S e O pertencem ao mesmo grupo da tabela periódica e ambas as moléculas possuem dois *lone-pairs*. Por tanto, os ligantes de PH_3 e SH_2 se ligam aos nanoclusters de TM_{55} utilizando os átomos de P e S através dos orbitais de mais alta energia que contribuem para a formação dos *lone-pairs electrons*, localizados próximos ao orbital HOMO, ou seja, participando diretamente na interação.

Figura 7 – Configurações de mais baixa energia para os sistemas $\text{Lig}_n/\text{Au}_{55}$ para $\text{Lig} = \text{PH}_3$ e SH_2 , $n = 1, 6, 12, 18$, em configurações ICO, CUB e DRC.

Fonte: Autoria própria.

Figura 8 – Configurações de mais baixa energia para os sistemas $\text{Lig}_n/\text{Pt}_{55}$ para $\text{Lig} = \text{PH}_3$ e SH_2 , $n = 1, 6, 12, 18$, em estruturas ICO, CUB e DRC.

Fonte: Autoria própria.

3.3.2 Energia relativa total

As energias relativas totais sob o efeito de ligantes quando comparadas aos sistemas $\text{Lig}_n/\text{TM}_{55}^{\text{ICO}}$, ou seja, $(\Delta E_{\text{tot}} = E_{n,\text{tot}}^i - E_{n,\text{tot}}^{\text{ICO}})$, nos respectivos números de ligantes n , estão mostradas na Figura 9 para $n = 0, 1, 6, 12, 18$. Como discutido anteriormente, para $n = 0$, a estrutura DRC é a mais estável para Pt_{55} e Au_{55} , de modo que a adição de um único ligante não afeta significativamente a estabilidade relativa. Prosseguindo no aumento sistemático do número de ligantes até $n = 18$, observou-se um decréscimo na energia total relativa entre

as configurações DRC e ICO. Por outro lado, a energia relativa total da configuração CUB é apenas ligeiramente afetada. Para ambos os ligantes sobre as estruturas de TM_{55} , em $n = 18$, as configurações ICO e DRC são aproximadamente degeneradas em energia, ou seja, a energia relativa por átomo é $-1,9$ meV/atom para $(PH_3)_{18}/Pt_{55}$ e $-3,0$ meV/atom ($-1,6$ meV/atom) para $(PH_3)_{18}/Au_{55}$ ($(SH_2)_{18}/Au_{55}$). Desse modo, devido à pequena diferença de energia quando $n = 18$, em temperatura ambiente ambas as estruturas DRC e ICO podem ser observadas devido aos efeitos entrópicos. Para as configurações CUB, essa tendência também é observada para a estabilização de Pt_{55} com PH_3 , no qual existe também uma diminuição global na estabilidade relativa entre as configurações CUB e DRC quando comparadas com ICO no estado de saturação de ligantes. É também importante mencionar que o ganho de energia não é expressivo para a estrutura CUB de Au_{55} utilizando ambos os ligantes de PH_3 e SH_2 .

3.3.3 Energia de adsorção

Para obter um entendimento mais profundo da magnitude das interações envolvidas nos sistemas de Lig_n/TM_{55} , estas que podem afetar a estabilidade dos nanoclusters, a energia média de adsorção, E_{ad} , foi calculada em função do número de ligantes utilizando a seguinte equação:

$$E_{ad} = (E_{tot}^{Lig_n/TM_{55}} - E_{tot}^{TM_{55}} - nE_{tot}^{Lig})/n, \quad (3.1)$$

onde, n é o número de ligantes e $E_{tot}^{Lig_n/TM_{55}}$ é a energia total dos sistemas adsorvidos. E_{tot}^{Lig} e $E_{tot}^{TM_{55}}$ são as energias totais dos ligantes e nanoclusters de TM_{55} em fase gasosa, respectivamente; os resultados estão apresentados na Figura 9. Para todos os nanoclusters a energia de adsorção dos ligantes de PH_3 se mostrou mais forte (mais negativa) do que para SH_2 (menos negativa), com diferenças em torno de $0,30$ eV para Au_{55} e $0,70$ eV para Pt_{55} . Esse resultado é uma evidência de que o segundo *lone-pair* no ligante de SH_2 desempenha um papel importante na redução da energia de adsorção devido à forte repulsão de Coulomb, uma vez que existe uma alta concentração de elétrons nos átomos aniônicos de TM localizados na superfície do nanocluster. Além disso, a energia de adsorção é mais forte para ligantes sobre Pt_{55} do que sobre Au_{55} , o que pode ser explicado pela menor posição do centro de gravidade dos estados d de Au em comparação com Pt, como indicado na Tabela 1, onde $\epsilon_{dPt}^{sup.}(Pt) < \epsilon_d^{sup.}(Au)$. Para os sistemas Lig/Au_{55} , pequenas diferenças de energia de adsorção (da ordem de $0,10$ eV) entre as diferentes configurações foram encontradas, no entanto, existe uma diferença substancial para ambos os ligantes sobre Pt_{55} , onde a energia de adsorção é mais forte para as estruturas ICO e CUB quando comparadas com a DRC, o que é esperado devido à menor estabilidade das duas primeiras.

3.3.4 Parâmetros Estruturais

Para avaliar as mudanças estruturais dos nanoclusters de TM_{55} após a adsorção dos ligantes de PH_3 e SH_2 , foram calculados os valores médios de ECN^{tot} e d_{av}^{tot} , e ainda, as contribuições dos átomos de *core* e superfície, ou seja, d_{av}^{core} e $d_{av}^{sup.}$, respectivamente. Os resultados

Figura 9 – No topo, energia relativa total calculada para cada sistema $\text{Lig}_n/\text{TM}_{55}$ ($\text{TM} = \text{Pt}$ e Au , $\text{Lig} = \text{PH}_3$ e SH_2 , $n = 1, 6, 12, 18$) para as estruturas CUB e DRC com relação à estrutura ICO indicada pela linha tracejada horizontal. Abaixo, energia de adsorção, E_{ad} , para todos os sistemas com ligantes.

Fonte: Autoria própria.

de d_{av} estão mostrados na Figura 10, e os resultados de ECN^{tot} podem ser consultados na Figura 44 do Apêndice B.

Para as estruturas CUB e ICO, foi observado um aumento nos valores de $d_{\text{av}}^{\text{core}}$ em função do número de ligantes, o qual pode ser explicado pela liberação do estresse induzido pelos átomos da superfície após a adsorção dos ligantes. No entanto, a mesma tendência não é observada para as estruturas DRC, uma vez que seu mecanismo de liberação do estresse é principalmente obtido pela redução do número de átomos no *core*, e assim, aumentando a área superficial. Como mencionado anteriormente, essa estabilização diminui a energia relativa entre DRC e ICO com o aumento no número de ligantes. Além disso, é importante mencionar que a estrutura ICO é ligeiramente distorcida após a adsorção dos ligantes, este que é um efeito esperado devido à quebra de simetria após a adsorção ligantes.

A liberação de estresse tem sido observada em partículas de Au maiores, como reportado em estudos anteriores, os quais sugerem que a presença de átomos menores, ou ainda, de vacâncias na região do *core*, contribuem para a estabilização da estrutura ICO distorcida.^{87,296} A expansão dos átomos de *core* observada nos resultados da Figura 10 pode ser entendida como um efeito mimético da adição de vacâncias no interior dos nanoclusters de TM_{55} a partir do aumento nos valores de $d_{\text{av}}^{\text{core}}$ no estado de saturação de ligantes, e assim, contribuindo para a

Figura 10 – Comprimento de ligação médio, d_{av} , para as estruturas ICO, CUB e DRC em função do número de ligantes $n = 0, 1, 6, 12$ e 18 . Os símbolos preenchidos (abertos) indicam os ligantes de PH_3 (SH_2), enquanto os símbolos em preto indicam o d_{av} para todos os átomos de TM (d_{av}^{tot}), os vermelhos indicam somente o d_{av} para os átomos de TM no *core* (d_{av}^{core}), e os azuis indicam somente o d_{av} dos átomos de TM na superfície (d_{av}^{sup}).

Fonte: Autoria própria.

liberação do estresse nas estruturas ICO.

3.3.5 Diferença de Densidade Eletrônica

A redistribuição da densidade eletrônica devido às interações ligantes-TM₅₅, $\rho^\Delta(\mathbf{r})$, foi analisada a partir da diferença entre as densidades eletrônicas para os sistemas antes e após a adsorção dos ligantes. Assim, $\rho^\Delta(\mathbf{r})$ calculado da seguinte forma

$$\rho^\Delta(\mathbf{r}) = \rho_{\text{tot}}^{\text{Lig}_n/\text{TM}_{55}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{tot}}^{\text{TM}_{55}}(\mathbf{r}) - \rho_{\text{tot}}^{\text{Lig}_n}(\mathbf{r}), \quad (3.2)$$

onde, $\rho_{\text{tot}}^{\text{Lig}_n/\text{TM}_{55}}(\mathbf{r})$, $\rho_{\text{tot}}^{\text{TM}_{55}}(\mathbf{r})$ and $\rho_{\text{tot}}^{\text{Lig}_n}(\mathbf{r})$ são as densidades eletrônicas totais dos sistemas $\text{Lig}_n/\text{TM}_{55}$, TM_{55} e Lig_n , respectivamente, utilizando suas posições atômicas no sistema $\text{Lig}_n/\text{TM}_{55}$. Os resultados de $\rho^\Delta(\mathbf{r})$ estão representados na Figura 11 para os sistemas selecionados, enquanto os resultados de todos os sistemas podem ser acessados no Apêndice B (Figuras 49 e 73).

Figura 11 – Plotagem em 3D das diferenças de densidade eletrônica para ligantes de PH_3 e SH_2 adsorvidos em nanoclusters de Pt_{55} e Au_{55} nas estruturas ICO e DRC. As isosuperfícies em vermelho (azul) correspondem ao acúmulo de carga para os ligantes de PH_3 (SH_2), enquanto a escala em cinza corresponde às regiões onde houve depleção de carga.

Fonte: Autoria própria.

Para todos os sistemas, foi observado um aumento da densidade eletrônica na região entre os átomos de P e S e os átomos de TM na superfície dos nanoclusters de TM_{55} , enquanto que existe uma depleção de carga via os orbitais d_{z^2} próximos dos sítios de adsorção. Longe dessas regiões, também foi observado polarizações menores afetando principalmente os orbitais d_{xy} . Para os sistemas de Pt, $\rho^{\Delta}(\mathbf{r})$ se estende mais no interior dos nanoclusters quando comparados com os sistemas de Au_{55} , o qual pode ser explicado pela maior reatividade dos estados d dos átomos de Pt semi preenchidos. Por outro lado, a contribuição dos átomos P e S é mínima para os orbitais de fronteira dos sistemas, uma vez que a posição de energia dos estados p é mais profunda com relação ao nível de Fermi (Figuras 45, 46, 47 e 48 no Apêndice B). Além disso, foram calculadas as variações das densidade de estados projetadas (ΔPDOS) para os sistemas $(\text{PH}_3)_{12}/\text{Au}_{55}$ e $(\text{PH}_3)_{12}/\text{Pt}_{55}$, considerando as variações totais ($\Delta\text{PDOS}^{\text{tot}}$) e apenas para os nanoclusters ($\Delta\text{PDOS}^{\text{TM}_{55}}$), seguindo as relações definidas por

$$\Delta\text{PDOS} \begin{cases} \Delta\text{PDOS}^{\text{tot}}(\mathbf{r}) = E_{\text{PDOS}}^{\text{tot}}(\mathbf{r}) - E_{\text{PDOS}}^{\text{TM}_{55}}(\mathbf{r}) - E_{\text{PDOS}}^{(\text{Lig})_{12}}(\mathbf{r}), & \text{para o sistema total} \\ \Delta\text{PDOS}^{\text{TM}_{55}}(\mathbf{r}) = E_{\text{PDOS}}^{\text{tot}}(\mathbf{r}) - E_{\text{PDOS}}^{(\text{Lig})_{12}}(\mathbf{r}), & \text{apenas para TM}_{55}, \end{cases} \quad (3.3)$$

Figura 12 – Variação da densidade de estados (linhas amarelas e pretas) calculadas para os sistemas mais estáveis de $(Lig)_{12}Pt_{55}$ e $(Lig)_{12}Au_{55}$ ($lig = PH_3$ e SH_2) em configurações ICO e DRC. As linhas azuis e vermelhas correspondem às contribuições dos nanoclusters de Pt_{55} e Au_{55} , calculadas a partir da equação $\Delta PDOS = E_{PDOS}^{tot} - E_{PDOS}^{(Lig)_{12}}$.

Fonte: Autoria própria.

onde, E_{PDOS}^{tot} são as densidades de estados projetadas na posição $\mathbf{r}$, $E_{PDOS}^{TM_{55}}$ é a densidade de estados apenas para os nanoclusters de TM_{55} em $\mathbf{r}$, e por fim, $E_{PDOS}^{(Lig)_{12}}$ é a densidade de estados dos ligantes considerando suas posições em $\mathbf{r}$ no sistema completo. Os resultados na Figura 12 mostram um *shift down* dos estados *s* e *p* dos ligantes, correspondendo ao efeito do campo gerado pelos nanoclusters, enquanto os estados próximos ao nível de Fermi são descritos predominantemente pelos estados dos TM.

3.3.6 Transferência de Carga

A análise da transferência de cargas entre as espécies químicas foi feita a partir da análise de cargas de Hirshfeld implementada no FHI-AIMS. Os resultados os sistemas envolvendo Au estão apresentadas na Tabela 17 (os resultados para os sistemas de Pt podem ser consultados na Tabela 2 do Apêndice B). Os resultados indicaram que os ligantes de PH_3 se comportam como doadores de elétrons para os nanoclusters, no entanto, uma diferença fundamental foi observada para os átomos de S nas moléculas de SH_2 , os quais tendem a receber elétrons em alguns casos, enquanto que os átomos de P tendem a perder carga em todos os sistemas estudados. Em geral, os resultados indicaram que os átomos de *core* tendem a perder menos elétrons quando comparados com os nanoclusters em fase gasosa. Por outro lado, os ligantes também induzem uma alta concentração de elétrons na superfície do nanocluster em relação às estruturas em fase gasosa. Além disso, o conceito de eletronegatividade de Pauling é seguido para o ligante de PH_3 sobre os nanoclusters de Pt_{55} e Au_{55} . Para SH_2 , somente para o sistema $(SH_2)_{18}/Au_{55}$ CUB e DRC a

Tabela 2 – Distribuição de cargas totais de Hirshfeld (ΔQ) para os sistemas de mais baixa energia, dividida entre os átomos de Pt no *core* (ΔQ^{core}) e na superfície (ΔQ^{sup}) dos nanoclusters, e ainda, para os átomos dos ligantes envolvidos nos sistemas, ou seja, P, S ($\Delta Q^{\text{P,S}}$) e H (ΔQ^{H}).

	Config.	$(\text{PH}_3)_n/\text{Pt}_{55}$				$(\text{SH}_2)_n/\text{Pt}_{55}$			
		01	06	12	18	01	06	12	18
ΔQ^{core}	ICO	+0,73	+0,67	+0,55	+0,29	+0,72	+0,68	+0,58	+0,37
ΔQ^{sup}		-0,92	-1,69	-2,20	-2,12	-0,95	-1,88	-2,62	-2,72
$\Delta Q^{\text{P,S}}$		+0,15	+0,85	+1,49	+2,06	+0,08	+0,42	+0,64	+0,65
ΔQ^{H}		+0,05	+0,18	+0,07	-0,23	+0,14	+0,79	+1,39	+1,70
ΔQ^{core}	CUB	+0,67	+0,56	+0,49	+0,22	+0,67	+0,58	+0,53	+0,29
ΔQ^{sup}		-0,87	-1,56	-2,13	-2,09	-0,90	-1,77	-2,54	-2,71
$\Delta Q^{\text{P,S}}$		+0,15	+0,83	+1,52	+2,08	+0,08	+0,41	+0,62	+0,76
ΔQ^{H}		+0,05	+0,17	+0,12	-0,21	+0,14	+0,77	+1,39	+1,66
ΔQ^{core}	DRC	+0,63	+0,57	+0,51	+0,28	+0,62	+0,57	+0,46	+0,28
ΔQ^{sup}		-0,84	-1,57	-2,07	-2,14	-0,84	-1,74	-2,39	-1,80
$\Delta Q^{\text{P,S}}$		+0,16	+0,83	+1,49	+2,08	+0,07	+0,40	+0,62	+0,16
ΔQ^{H}		+0,06	+0,17	+0,07	-0,22	+0,14	+0,76	+1,31	+1,37

Fonte: Autoria própria.

distribuição de cargas envolvendo os átomos de Au, S e H obedecem a eletronegatividade de Pauling, para todos os outros casos os átomos de S se comportam como doadores de elétrons.

Portanto, em geral, os resultados de transferência de carga corroboram com a explicação sobre a estabilização das estruturas compactas – como a configuração ICO – a partir da adição de ligantes, ou seja, (i) existe uma forte interação de Coulomb entre o *core* catiônico e a superfície aniônica nos nanoclusters, sendo reduzida com a adsorção de ligantes na superfície da partícula; por fim, (ii) como consequência dos ligantes, existe uma expansão da região do *core* (com o aumento do comprimento médio de ligação), de modo que a liberação do estresse resultante determina a estabilização das estruturas ICO e CUB observada nos sistemas saturados.

3.3.6.1 Efeitos das Correções de van der Waals

Como mencionado anteriormente, para melhorar o entendimento atômico desses sistemas, as configurações para as estruturas em fase gasosa e $n = 12$ de PH_3 e SH_2 adsorvidos em nanoclusters de TM_{55} foram reotimizadas com a correção de vdW do tipo Tkatchenko–Scheffler. Os resultados de energias relativas, ΔE_{tot} , energias de adsorção, E_{ad} , $d_{\text{av}}^{\text{tot}}$ e ECN^{tot} estão sumarizados na Tabela 4. As estabilidades relativas das estruturas CUB e DRC com relação à ICO seguiram a mesma tendência quando comparadas com PBE, de modo que a estabilidade de DRC diminui ligeiramente para Pt_{55} e Au_{55} em fase gasosa. Por outro lado, para $n = 12$, a estabilidade da estrutura DRC aumenta ainda mais em comparação com PBE a partir da adição de vdW. A energia relativa total da estrutura CUB também é afetada da mesma forma, exceto

Tabela 3 – Energia relativa total, ΔE_{tot} (eV), e energia de adsorção, E_{ad} (eV/Lig), calculadas com correções de vdW (PBE+TS) para TM_{55} em fase gasosa e para $\text{Lig}_{12}/\text{TM}_{55}$ nas configurações CUB, ICO e DRC. Os números em parênteses são os valores para PBE. E ainda, as energias relativas são mostradas para TM_{13} em fase gasosa e para $\text{Lig}_6/\text{TM}_{13}$ em configurações ICO e LOW usando PBE, bem como para sistemas de $(\text{PPh}_3)_{12}/\text{TM}_{55}$ em configurações CUB, ICO e DRC para Pt_{55} e Au_{55} .

Sistema	Config.	ΔE_{tot} (eV)	E_{ad} (eV/Lig)	ΔE_{tot} (eV)	E_{ad} (eV/Lig)
		Pt_{55}		Au_{55}	
TM_{55}	ICO	0,00 (0,00)		0,00 (0,00)	
	CUB	1,84 (1,43)		0,95 (1,12)	
	DRC	-5,00 (-5,34)		-2,11 (-2,20)	
$(\text{PH}_3)_{12}$	ICO	0,00 (0,00)	-2,12 (-1,98)	0,00 (0,00)	-1,03 (-0,92)
	CUB	2,08 (1,68)	-2,11 (-1,96)	1,11 (1,66)	-1,02 (-0,88)
	DRC	-0,55 (-0,53)	-1,75 (-1,58)	-0,91 (-0,83)	-0,93 (-0,81)
$(\text{SH}_2)_{12}$	ICO	0,00 (0,00)	-1,40 (-1,30)	0,00 (0,00)	-0,61 (-0,55)
	CUB	0,90 (1,48)	-1,48 (-1,29)	1,62 (1,80)	-0,55 (-0,49)
	DRC	-2,42 (-1,20)	-1,18 (-0,95)	-0,96 (-0,68)	-0,51 (-0,42)
		Pt_{13}		Au_{13}	
TM_{13}	ICO	0,00		0,00	
	LOW	-3,40		-2,55	
$(\text{PH}_3)_6$	ICO	0,00	-2,34	0,00	-1,36
	LOW	0,74	-1,65	-0,01	-0,94
$(\text{SH}_2)_6$	ICO	0,00	-1,48	0,00	-0,44
	LOW	-0,67	-1,02	-0,79	-0,57
		Pt_{55}		Au_{55}	
$(\text{PPh}_3)_{12}$	ICO	0,00	-2,34	0,00	-1,19
	CUB	2,11	-2,28	1,33	-1,17
	DRC	2,40	-1,75	-0,44	-1,09

Fonte: Autoria própria.

para $(\text{PH}_3)_{12}/\text{Au}_{55}$, na qual a estabilidade diminuiu quando vdW foi adicionado.

Uma vez que a correção de vdW possui uma natureza atrativa, os valores de d_{av} para os nanoclusters reduziram ligeiramente em até 2,43 % (para $(\text{SH}_2)_{12}/\text{Pt}_{55}$ em DRC), enquanto a magnitude da E_{ad} para os ligantes na superfície dos nanoclusters aumentou para todos os casos investigados em até 24,21 % (para $(\text{SH}_2)_{12}/\text{Pt}_{55}$ em DRC). Portanto, a correlação entre os resultados para ΔE_{tot} e d_{av} mostra que existe uma contribuição adicional do estresse estrutural no interior dos nanoclusters devido às contribuições interações atrativas da correção de vdW.

3.3.6.2 Efeitos do Tamanho do Cluster

Os efeitos relacionados ao tamanho do nanocluster foram analisados a partir dos sistemas $\text{Lig}_6/\text{TM}_{13}$ com ligantes de (PH_3) e (SH_2) . Para as estruturas de Pt_{13} e Au_{13} foram utilizadas

Figura 13 – À direita, estruturas de mais baixa energia para Pt_{55} e Au_{55} em configurações CUB, ICO e DRC com $(\text{PPh}_3)_{12}$. À esquerda, estruturas de mais baixa energia para Pt_{13} e Au_{13} em configurações ICO e LOW em fase gasosa e com ligantes de $(\text{PH}_3)_6$ e $(\text{SH})_6$ adsorvidos.

Fonte: Autoria própria.

as estruturas de mais baixa energia (*lowest energy configuration* – LOW) para os sistemas em fase gasosa, como reportados em estudos na literatura.⁷¹ A estrutura ICO_{13} apresenta um átomo central envolvido por 12 átomos formando a superfície, enquanto que para a estrutura LOW todos os átomos estão na região da superfície, como pode ser visto na Figura 13. Em fase gasosa, foram encontradas para as configurações LOW de Pt_{13} (Au_{13}) uma estabilidade de $-3,40$ eV ($-2,55$ eV) com relação à ICO, com um desvio de $-3,68\%$ ($-3,77\%$) em comparação com a referência⁷¹. Para os clusters de Au_{13} com ligantes é possível notar um aumento da estabilidade da estrutura ICO, apresentando uma energia relativa de $-0,01$ eV ($-0,79$ eV) para PH_3 (SH_2). Por outro lado, as estruturas ICO e LOW são fortemente distorcidas pelos ligantes nas estruturas de Pt_{13} , o que resulta na estabilização da estrutura ICO distorcida devido aos efeitos dos ligantes.

3.3.6.3 Efeitos do Tamanho dos Ligantes

Para analisar os efeitos estéricos de ligantes maiores a partir da molécula de PPh_3 , alguns cálculos foram realizados para os sistemas $(\text{PPh}_3)_{12}/\text{TM}_{55}$ nas configurações CUB, ICO e DRC. Para Au_{55} , a energia relativa entre as configurações ICO e DRC foi de $-0,44$ eV, apresentando a mesma tendência de degeneração de energia em comparação com ligantes de PH_3 para $n = 12$; o mesmo efeito foi observado na estrutura CUB. Para os sistemas de Pt_{55} , foi observada uma inversão da estabilidade devido aos efeitos de PPh_3 , com a estrutura ICO $2,40$ eV mais estável do que a DRC, enquanto que a estrutura CUB segue a mesma tendência com relação aos ligantes

Tabela 4 – Distribuição de carga de Hirshfeld total (ΔQ) para os átomos de Pt e Au em clusters de Pt_{13} e Au_{13} , e ainda, para os átomos de P, S ($\Delta Q^{\text{P,S}}$), e H (ΔQ^{H}) dos ligantes. Abaixo, distribuição de cargas de Hirshfeld nas regiões de *core* (ΔQ^{core}) e superfície ($\Delta Q^{\text{sup.}}$) nos nanoclusters de Pt_{55} e Au_{55} e para os átomos de P, S ($\Delta Q^{\text{P,S}}$), e H (ΔQ^{H}) dos ligantes.

		$(\text{Lig})_6/\text{TM}_{13}$				
		$\Delta Q^{\text{core}}(e)$	$\Delta Q^{\text{sup.}}(e)$	$\Delta Q^{\text{P,S}}(e)$	$\Delta Q^{\text{H}}(e)$	
$(\text{PH}_3)_{06}/\text{Pt}_{13}$	ICO	+0,07	−0,76	+0,71	−0,02	
	LOW		−0,67	+0,68	−0,02	
$(\text{SH}_2)_{06}/\text{Pt}_{13}$	ICO	+0,07	−0,85	+0,19	+0,59	
	LOW		−0,78	+0,18	+0,60	
$(\text{PH}_3)_{06}/\text{Au}_{13}$	ICO	+0,03	−0,88	+0,76	+0,08	
	LOW		−0,82	+0,75	+0,08	
$(\text{SH}_2)_{06}/\text{Au}_{13}$	ICO	+0,06	−1,09	+0,26	+0,77	
	LOW		−0,79	+0,15	+0,64	

		$(\text{PPh}_3)_{12}/\text{TM}_{55}$				
		$\Delta Q^{\text{core}}(e)$	$\Delta Q^{\text{sup.}}(e)$	$\Delta Q^{\text{P}}(e)$	$\Delta Q^{\text{C}}(e)$	$\Delta Q^{\text{H}}(e)$
$(\text{PPh}_3)_{12}/\text{Pt}_{55}$	ICO	+0,55	−1,23	+2,68	−9,26	+7,25
	CUB	+0,48	−1,28	+2,68	−9,25	+7,35
	DRC	+0,47	−1,12	+2,70	−9,31	+7,26
$(\text{PPh}_3)_{12}/\text{Au}_{55}$	ICO	+0,12	−0,87	+2,67	−9,40	+7,48
	CUB	+0,22	−1,10	+2,69	−9,38	+7,55
	DRC	+0,21	−1,23	+2,68	−9,27	+7,59

Fonte: Autoria própria.

de PH_3 . Os resultados mostram que efeito da densidade de carga em torno dos nanoclusters para $(\text{PPh}_3)_{12}$ é similar à configuração com $(\text{PH}_3)_{18}$, uma vez que existe um potencial de interação entre os átomos de carbono e a superfície do nanocluster contribuindo para a estabilidade das estruturas de TM_{55} .

Com base nisso, os valores de E_{ad} para PPh_3 em todos os sistemas é maior do que para PH_3 , correspondendo às contribuições laterais adicionais entre as estruturas de trifenilfosfina. Além disso, os valores de d_{av}^{tot} para os nanoclusters mostraram um aumento de até 1,12 % no comprimento de ligação média, estando relacionado com a expansão dos átomos de TM, e consequentemente, explicando a estabilização das estruturas ICO por liberação de estresse. As cargas de Hirshfeld para estes sistemas apresentaram a mesma tendência com relação aos ligantes de PH_3 (Tabela 4), nos quais os átomos de P nos ligantes de PPh_3 são mais positivos (catiônicos) do que em PH_3 , uma vez que existe uma maior transferência de elétrons devido aos átomos de C nos grupos fenílicos. Por outro lado, a distribuição de carga por região para os nanoclusters é a mesma com relação aos ligantes menores, ou seja, a região do *core* é catiônica e a superfície é aniônica. Portanto, do ponto de vista dos efeitos do ambiente químico, a simplificação dos

ligantes de PPh_3 por PH_3 produz uma estimativa análoga para a estabilidade dos sistemas investigados nesse estudo.

3.4 Discussão

O presente estudo investigou os efeitos de ligantes de PH_3 e SH_2 na estabilidade energética dos nanoclusters de Pt_{55} e Au_{55} com configurações icosaédrica, cuboctaédrica e distorcida com *core* reduzido por meio de cálculos de DFT-PBE. Os resultados indicaram que as estruturas distorcidas com *core* reduzido possuem alta estabilidade para ambos Pt_{55} e Au_{55} em fase gasosa. No entanto, a estabilidade da estrutura icosaédrica aumenta em função do número de ligantes até o estado de saturação, o qual é devido à estabilidade produzida pela expansão dos átomos de *core*, e então, produzindo a liberação da tensão no interior da partícula. Por exemplo, em fase gasosa, existe uma forte compressão sobre a região do *core* catiônico pelos átomos da superfície aniônica para ambos os sistemas, o qual leva ao colapso das estruturas de alta simetria, resultando nas estruturas distorcidas com *core* reduzido por um processo de amorfização. No entanto, a adição de pequenos (PH_3 e SH_2) e grandes (PPh_3) ligantes adsorvidos na superfície das estruturas de alta simetria reduz o caráter aniônico das superfícies, induzindo uma expansão do *core* catiônico, o qual contribui para a redução do estresse no interior das estruturas icosaédricas.

Efeitos da Adsorção de CO em Nanoligas de Platina/Cobalto

*Eu poderia viver recluso numa
casca de noz e me achar o rei do
espaço infinito.*

Hamlet, Ato II, Cena II.

Com o crescente interesse em catalisadores que promovam uma performance *in situ* mais eficiente e de baixo custo, diversas propriedades físico-químicas vêm sendo investigadas em abordagens teóricas e experimentais dedicadas ao estudo de nanocatalisadores bimetálicos.^{69, 127–130, 134, 137} Dentre esses, se destacam as nanoligas baseadas em PtCo, as quais apresentam ótimo desempenho como nanocatalisadores^{124, 141, 143, 297–299} e dispositivos de armazenamento de dados, uma vez que existe uma anisotropia magnética associada à presença dos átomos de Co.^{131, 300–303} Por outro lado, uma compreensão atômica de nanoligas de PtCo incluindo os efeitos de ambiente ainda carece de uma investigação mais profunda. Uma das maiores dificuldades, diz respeito à caracterização morfológica em um nível atômico, e uma descrição satisfatória de sistemas com poucos nanômetros de diâmetro ainda são inacessíveis diante dos recursos experimentais disponíveis atualmente.^{146, 304–306} Assim, um tratamento teórico-computacional permite descrever certas propriedades de modo sistemático, mapeando o comportamento do sistema em função da composição e da adsorção de moléculas na superfície da nanoliga. Nesse sentido, o presente capítulo apresenta um estudo sobre os efeitos de um ambiente químico saturado por ligantes de CO sobre a estrutura atômica e eletrônica de nanoligas de PtCo, considerando sistemas com 55 átomos em composições definidas por $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ para $n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$ e 55, com diâmetro variando entre 0,9 a 1,0 nm.

O conjunto de estruturas de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ foi previamente investigado em fase gasosa em um estudo baseado em nanoligas de Pt com elementos da família 3d, tais como Fe, Co, Ni, Cu e Zn, calculados utilizando DFT-PBE.⁹¹ Embora o uso da DFT como uma das mais

difundidas teorias no estudo computacional de materiais, a simples solução das equações de KS com funcionais de troca-correlação semilocais enfrenta vários desafios, como o problema conhecido por "*CO adsorption puzzle*". Desse modo, uma vez que uma atmosfera de CO foi utilizada como ambiente químico interagindo com a superfície das nanoligas, é importante mencionar que esse problema foi considerado no presente estudo. Reporta-se que a DFT no nível DFT-GGA é incapaz de prever o sítio *on-top* de preferência para a interação de superfície CO/Pt(111), o qual é determinado experimentalmente.^{307–309} Ao contrário disso, em DFT-GGA o sítio *hollow* é incorretamente mais estável.^{161,310} Com base nesse problema, várias alternativas vêm sendo propostas para correção de funcionais do tipo GGA na descrição dessa interação,^{311,312} bem como no uso de correções de vdW^{312–315} e funcionais híbridos.³¹⁶ No entanto, apenas recentemente uma descrição teórica baseada no método de aproximação de fase aleatória (*Random Phase Approximation* – RPA)³¹⁷ foi capaz de prover uma solução correta, fornecendo excelentes resultados para a energia de superfície de Pt(111), constantes de rede para Pt, bem como para a previsão do sítio de adsorção de CO/Pt(111) sem recorrer a qualquer aproximação experimental.^{311,318} Por outro lado, o método requer um alto custo computacional com várias ordens de magnitude em comparação com cálculos de DFT-GGA com correções de vdW, e, por isso, é inviável no uso de estudos sistemáticos.

No presente estudo, o interesse principal se concentra nos efeitos induzidos por uma atmosfera saturada e composta por moléculas de CO, estando adsorvidas nas nanoligas de PtCo, e não em detalhes refinados relativos ao problema de *CO adsorption puzzle*. Assim, foram utilizados cálculos *spin* polarizados baseados na DFT dentro da aproximação semilocal de Perdew–Burke–Ernzerhof²⁰¹ (PBE) para o funcional de troca-correlação. Por outro lado, para melhorar a descrição das interações de CO–TM nas nanoligas, foi utilizada a correção de vdW proposta por Tkatchenko–Scheffler com blindagem autoconsistente (TS-SCS),^{221,222} como implementada no VASP por Bučko *et al.*³¹⁹ Os resultados discutidos neste capítulo foram obtidos utilizando o código VASP^{228,229} para resolução das equações de KS, o qual se mostrou mais adequado em termos de custo computacional do que o FHI-AIMS. Os sistemas de $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ apresentaram algumas dificuldades na convergência eletrônica e estrutural utilizando funções NAO *all-electron*, sobretudo para os sistemas com $(\text{CO})_{31}$ devido à lenta minimização das forças atômicas. Desse modo, o uso de ondas planas no contexto dos projetores de onda aumentada forneceu uma resposta mais satisfatória para o estudo sistemático, considerando a vantagem do uso de diferentes algoritmos de otimização geométrica (gradiente conjugado e Newton-Raphson) para diferentes etapas do processo de otimização. Nos projetores utilizados também incluem a aproximação ZORA para as correções relativísticas na região de aumento, bem como os efeitos de acoplamento *spin*-órbita que são negligenciados apenas para os estados de valência.³²⁰ Para os cálculos de energia total, foi utilizada uma energia de corte para as ondas planas de 466,46 eV, enquanto para o cálculo de volume de equilíbrio dos sólidos periódicos de Pt e Co, e, ainda, para otimização de suas respectivas superfícies, a energia de corte foi de 600 eV, uma vez que a convergência do tensor de estresse para os sólidos é muito lenta em

função do número de ondas planas.

Os cálculos das nanoligas de PtCo e CO/PtCo foram realizados em uma caixa cúbica com 26 Å de borda, correspondendo a uma distância de aproximadamente 18 Å entre as partículas de PtCo e suas imagens periódicas. Analisando a variação da energia relativa entre dois isômeros na composição de $\text{Pt}_{42}\text{Co}_{13}$ em função do tamanho da caixa em 22 Å, 25 Å e 30 Å, as energias relativas não variaram mais do que 2 meV. Portanto, devido à fraca interação entre as nanoligas e suas imagens, não há dispersão dos estados eletrônicos em qualquer direção da zona de Brillouin (BZ), o que permite a integração da BZ apenas no ponto- Γ . Por outro lado, o número de $\mathbf{k}$ -mesh utilizado nos cálculos dos sólidos foi de $22 \times 22 \times 22$ para Pt fcc e $20 \times 20 \times 11$ para Co hcp.

Para entender a preferência dos átomos de Pt e Co entre as regiões de *core* e superfície em correlação com a energia de superfície em sistemas periódicos em duas dimensões, as energias totais das superfícies de Pt(111) e Co(0001) foram calculadas, nas quais foi empregado o modelo de *slab* utilizando uma célula unitária de 1×1 com 7 camadas (representação no Apêndice C). Foi definida uma distância de 16 Å entre os *slabs* para inclusão da região de vácuo, e, ainda, com valores de $\mathbf{k}$ -mesh de $22 \times 22 \times 1$ para Pt(111) e $20 \times 20 \times 1$ para Co(0001) para integração da BZ.

4.0.1 Configurações Atômicas dos Nanoclusters

Para os mínimos globais putativos de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ foram consideradas nove composições em $n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$ e 55,⁹¹ obtidas a partir do método de *basin hopping* Monte Carlo (BHMC).^{59,60} Dessa forma, com o BHMC foram construídas 30 configurações para Pt_{55} e Co_{55} , sendo posteriormente otimizadas através de cálculos *ab-initio* utilizando DFT. Depois disso, um conjunto de configurações para as nanoligas foi construída usando princípios de *design* estrutural para cada composição. Por exemplo, a estrutura ICO como a configuração de mais baixa energia para Co_{55} serviu de modelo para construir um conjunto de 10 configurações pela substituição de átomos de Co localizados no *core* e na superfície por átomos de Pt.

A partir do conjunto de 30 estruturas em cada composição n , o teste de similaridade (Eq. 2.90) foi aplicado sobre os sistemas de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ com diferentes configurações, tais como as estruturas ICO e CUB de simetria I_h e O_h ,⁴³ além de incluir no conjunto várias estruturas distorcidas de *core* reduzido (DRC) nas quais o *core* é formado por até 10 átomos. A partir desse método, foram determinadas 5 estruturas de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ para cada composição n , enquanto para os sistemas puros de Pt_{55} e Co_{55} foram considerados 3 modelos estruturais, a saber, as configurações ICO, CUB e DRC. A Figura 14 mostra uma representação de cada um dos isômeros das nanoligas em função da composição, com seus valores de energia de excesso (discutido nas próximas seções) indicados abaixo de cada uma das estruturas.

O critério de similaridade foi também utilizado para selecionar as configurações de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ cobertas por ligantes de CO. A quantidade de CO foi escolhida com base em estudos experimentais para sistemas de TM_{55} cobertos por uma quantidade de ligantes entre 24 e 34.¹¹⁸⁻¹²⁰ Portanto, foi incluído um ambiente saturado com 31 moléculas de CO, correspondendo

Figura 14 – Representação de todas as estruturas de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ em fase gasosa, com as estruturas putativas de menor energia para PBE na parte de baixo seguindo para os isômeros de menor estabilidade no topo. As energias de excesso estão indicadas para cada estrutura com relação à estrutura de mais baixa energia (0,00 eV) para cada composição em n para PBE e PBE+TS-SCS (em parênteses).

Fonte: Autoria própria.

a algo em torno de 70 % da área superficial do nanocluster. Inicialmente, foram geradas 10 000 configurações de CO sobre cada uma das 5 estruturas de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ em cada composição n , nas quais o teste de similaridade foi aplicado para a obtenção de somente 50 configurações de ligantes de CO na superfície de cada isômero. Após esse procedimento, 3 candidatos foram selecionados sob o critério de distribuição homogênea de ligantes de CO na superfície para a otimização estrutural por DFT-PBE. A partir destes candidatos, a configuração de mais baixa energia dentre os 3 foi analisada, cujo os resultados serão apresentados nas próximas seções.

4.1 O Papel do Raio Atômico e da Energia de Superfície na Configuração da Nanoliga

Para auxiliar na análise das nanoligas, inicialmente foram estudadas as propriedades eletrônicas e estruturais dos sólidos de Pt e Co, dos nanoclusters de Pt_{55} e Co_{55} , e, ainda, das superfícies limpas de Pt(111) e Co(0001), sendo preponderantes para um entendimento

Tabela 5 – Parâmetros estruturais e eletrônicos dos sistemas sólidos, superfícies e nanoclusters unários de Pt e Co para os cálculos PBE e PBE+TS-SCS (entre parênteses). Propriedades dos sólidos: parâmetros de rede de equilíbrio, a_0 e c_0 , média ponderada dos comprimentos de ligação, d_{av} , número de coordenação efetivo, ECN, em número de vizinhos próximos (NNN), momento magnético total por átomo, m_T , e energia de coesão por átomo, $E_{coe}/\text{átomo}$. Propriedades das superfícies de Co(0001) e Pt(111): número de camadas no *slab*, N_{cam} , d_{av} , ECN, energia de superfície, E_{surf} e $\mu_B/\text{átomo}$. Propriedades dos nanoclusters de TM_{55} : energia total relativa com relação à estrutura ICO, ΔE_{tot} , d_{av} , ECN, energia de ligação, $E_{lig}/\text{átomo}$ e $\mu_B/\text{átomo}$.

Sólido	a_0 (Å)	d_{av} (Å)	ECN (NNN)	$E_{coe}/\text{átomo}$ (eV)	m_T $\mu_B/\text{átomo}$
Co hcp	2,49 (2,48)	2,49 (2,47)	12,0 (12,00)	-5,01 (-6,06)	1,58 (1,60)
Pt fcc	3,98 (3,95)	2,80 (2,79)	12,0 (12,00)	-5,62 (-5,97)	0,00 (0,00)
Superf.	N_{cam}	d_{av} (Å)	ECN (NNN)	E_{surf} (eV)	m_T $\mu_B/\text{átomo}$
Co (0001)	7	2,47 (2,46)	11,06 (11,08)	0,718 (1,112)	1,64 (1,42)
Pt (111)	7	2,80 (2,79)	11,16 (12,00)	0,633 (0,501)	0,00 (0,00)
TM_{55}	ΔE_{tot} (eV)	d_{av} (Å)	ECN (NNN)	$E_{lig}/\text{átomo}$ (eV)	m_T $\mu_B/\text{átomo}$
Co ₅₅ ICO	0,00 (0,00)	2,43 (2,44)	8,36 (8,36)	-4.63 (-5.06)	1,91 (1,72)
Pt ₅₅ ICO	0,00 (0,00)	2,74 (2,74)	8,34 (8,34)	-4.55 (-4.73)	0,22 (0,22)
DRC	-5,43 (-4,52)	2,67 (2,67)	6,84 (6,84)	-4.65 (-4.81)	0,00 (0,00)

Fonte: Autoria própria.

atomístico mais refinado dos efeitos da adsorção de CO. Todos os parâmetros analisados estão sumarizados na Tabela 5. Para os cálculos com PBE, foram obtidos os parâmetros de rede de $a_0 = 3,95 \text{ Å}$ para os sólidos de Pt fcc e $a_0 = 2,49 \text{ Å}$ e $c_0 = 4,03 \text{ Å}$ para Co hcp. Os valores calculados para a_0 e c_0 desviam em 0,77 % e -0,80 % para ambos os sólidos de Co e Pt, enquanto c_0 desvia em -0,98 % para o Co hcp, estando todos em concordância com valores experimentais e teóricos,³²¹⁻³²⁴ como pode ser observado nos desvios inferiores a 1,0 % (valores entre parênteses). Além disso, o uso das correções de vdW com PBE+TS-SCS indicam uma pequena contração na distância de ligação entre os átomos, como indicado pelos valores menores de a_0 e d_{av} para os sólidos e superfícies de Co e Pt quando comparados com PBE.

No que tange às propriedades magnéticas das superfícies de Co(0001), os cálculos com PBE e PBE+TS-SCS apresentaram valores próximos de momento em $m_T^{PBE} = 1,64\mu_B$ e $m_T^{PBE+TS-SCS} = 1,42\mu_B$, onde, inicialmente, poderia corresponder aos efeitos relativos às variações estruturais com a adição das correções de vdW. No entanto, uma análise mais detalhada mostrou que ambos os funcionais diferem entre si quanto a natureza magnética da superfície de Co(0001) observada experimentalmente. Por exemplo, o funcional PBE descreve corretamente o caráter ferromagnético da superfície, no qual os átomos em contato com o vácuo apresentam

valores de m_T^{PBE} maiores ($m_T^{\text{PBE}} = 1,72\mu_B$) do que os átomos compondo as subcamadas internas ($m_T^{\text{PBE}} = 1,60 - 1,64\mu_B$). Os valores desviam em $-4,44\%$ e $-8,57\%$ relativos aos átomos na superfície do *slab* e das camadas internas, sendo coerentes com cálculos em DFT reportados na literatura.^{325–327} No caso do funcional PBE+TS-SCS, os resultados de $m_T^{\text{PBE+TS-SCS}}$ indicam um caráter ferrimagnético da superfície de Co(0001), de modo que os átomos em contato com o vácuo apresentam *spin* antiparalelo com relação aos átomos nas camadas internas do *slab*. Além disso, um outro resultado incoerente ocorreu para a diferença na magnitude local do momento magnético, onde, os átomos superficiais (com menor coordenação atômica) apresentaram magnitude de momento inferior aos átomos internos (mais coordenados) em até $0,51\mu_B$. Por outro lado, é importante mencionar que para o sólido hcp ferromagnético de Co os resultados foram consistentes, com desvio de $0,00\%$ e $1,27\%$ para os cálculos com PBE e PBE+TS-SCS com relação ao valor experimental de $m_T = 1,58\mu_B$.³²⁸

Para os nanoclusters de Co_{55} e Pt_{55} não foram observadas alterações significativas nos valores de d_{av} e ECN em relação ao cálculos com PBE e PBE+TS-SCS. Como esperado a partir de estudos anteriores utilizando PBE,^{74,84,86,91} o sistema de Pt_{55} adota uma estrutura distorcida de *core* reduzido (9 átomos) como pGMC, sendo $-5,43\text{ eV}$ mais estável do que a estrutura ICO com 13 átomos na região do *core*. Por outro lado, a estrutura ICO é a pGMC para Co_{55} , o qual também é consistente com resultados prévios de DFT-PBE.^{74,91,329} A estrutura $\text{Co}_{55}^{\text{ICO}}$ é $4,35\text{ eV}$ mais estável do que a $\text{Co}_{55}^{\text{DRC}}$, demonstrando uma forte preferência pela estrutura compacta com faces do tipo (111). Esta tendência pode ser explicada pela maior localização dos estados *3d* do Co quando comparados com os estados *5d* da Pt, tendo sido um dos motivos da preferência de uma grande número de sistemas de TM por estruturas compactas.^{72,74} Além disso, o momento magnético dos nanoclusters de $\text{Co}_{55}^{\text{ICO}}$ foram coerentes na contribuição de m_T por átomo para ambos os funcionais PBE e PBE+TS-SCS.

Utilizando o conceito de coordenação efetiva,²⁷⁹ o comprimento de ligação médio, d_{av} , e o número de coordenação efetivo,²⁸⁰ foram calculados para os átomos das nanoligas. Com o modelo de esferas rígidas,^{330,331} o raio dos átomos de Co e Pt foi determinado pela relação $R = d_{av}/2$ em $1,24\text{ \AA}$ e $1,40\text{ \AA}$ a partir dos valores de d_{av} para os sólidos periódicos. Nos pGMC de Co_{55} e Pt_{55} , os raios atômicos foram de $1,22\text{ \AA}$ para o Co e $1,34\text{ \AA}$ para Pt, os quais indicam uma pequena redução no tamanho dos átomos com relação aos sólidos devida à menor coordenação do grande número de átomos expostos ao vácuo. Assim, o raio atômico do Co é $11,4\%$ menor do que do átomo de Pt, e por isso, com base no argumento de que átomos menores possuem forte preferência pela região do *core* de nanoligas binárias,^{301,332–337} é possível sugerir uma maior estabilidade energética para sistemas com átomos de Co ocupando o interior das nanoligas em detrimento da superfície.

As energias de superfície também desempenham um papel crucial na localização dos átomos das diferentes espécies metálicas,^{160,338,339} podendo afetar a segregação dos átomos na nanoliga.^{340–343} Por exemplo, espécies com menor energia de superfície tendem a preferir a

região de superfície, resultando na minimização da energia de superfície da liga inteira. Utilizando o modelo de *slabs*,³²² os cálculos com PBE forneceram energias de superfície em 0,633 eV e 0,717 eV para as superfícies limpas de Pt(111) e Co(0001), demonstrando uma forte preferência dos átomos de Pt para a superfície das nanoligas de PtCo em fase gasosa.^{91, 141, 144} Nos cálculos com PBE+TS-SCS, as correções de vdW induziram uma diferença ainda maior entre as energias de superfície para Pt(111) e Co(0001), com 0,501 eV e 1,112 eV, respectivamente, indicando uma preferência ainda maior dos átomos de Pt pela região da superfície. Assim, com base nessas análises, ambos os parâmetros de raio atômico e energia de superfície sugerem que os átomos de Co são mais estáveis em configurações a partir da ocupação de sítios na região do *core*.

4.2 Efeitos dos Ligantes de CO na Estabilidade de Nanoligas de PtCo

4.2.1 Função de Distribuição Radial e Configurações de Mais Baixa Energia

As estruturas de mais baixa energia para os cálculos em PBE dos sistemas unários e das nanoligas em fase gasosa e com ligantes de CO, ou seja, $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ e $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$, com $n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$ e 55, estão apresentadas na Figura 15 com suas respectivas funções de distribuição radial (RDF), $g(r)$. A distribuição dos átomos de C, O, Co e Pt com relação ao centro de gravidade do sistema foi quantificada a partir da RDF, como mostrado no centro da Figura 15 para os cálculos com PBE.

As nanoligas de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ em fase gasosa para composições até $n = 49$ mantiveram a configuração ICO da estrutura Co_{55} ($n = 0$) com pequenas distorções, nas quais os átomos de Pt apresentaram uma preferência pela superfície em todas as composições. Com a localização dos átomos de Pt na superfície das nanoligas, os nanoclusters alcançaram uma estrutura *core-shell* perfeita (ou seja, com toda região de superfície e região de *core* formados apenas por uma das espécies químicas) na composição $\text{Pt}_{42}\text{Co}_{13}$, na qual todos os átomos de Pt estão na superfície, enquanto os átomos de Co compõem a região do *core*. As distribuições de $g(r)$ para as configurações ICO são caracterizadas pelas distâncias de 0,00 Å (átomo central) e em torno de 2,39 Å (primeira camada em torno do átomo central) para os átomos de Co na região do *core*, e, ainda, por 4,41 e 4,97 Å para os átomos de Pt na superfície com aproximada coordenação atômica em 8 e 6, respectivamente. Para $\text{Pt}_{49}\text{Co}_{06}$, além de compor toda a superfície da nanoliga, alguns átomos de Pt também ocupam a região *core*, mas ainda preservando a configuração do tipo ICO. Esse comportamento das nanoligas em fase gasosa é explicado por algumas características, como a diferença de raio atômico entre os átomos de Pt e Co e a menor energia de superfície para Pt(111) em comparação com Co(0001). Ambos os parâmetros corroboram para a preferência do Co se localizar na região do *core* da nanoliga.^{91, 126, 335}

A adição da atmosfera de CO muda drasticamente o perfil das RDF relativas às nanoligas de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$. Por exemplo, os cálculos por PBE mostraram que a partir de $n = 0$ até $n = 35$, e também para $n = 49$, as nanoligas se mantêm com estruturas do tipo ICO, mas apresentando fortes distorções para os átomos metálicos principalmente localizados na superfície. A primeira

Figura 15 – Funções de distribuição radial para os sistemas $Pt_nCo_{(55-n)}$ e $(CO)_{31}/Pt_nCo_{(55-n)}$ (azul para Co, preto para Pt, laranja para C e vermelho para O) para as pGMC obtidas por DFT-PBE. As estruturas em fase gasosa (parte de cima) e passivadas com CO (parte de baixo) estão representados juntamente com a distribuição correspondente para cada composição.

Fonte: Autoria própria.

mudança efetiva resultante da adsorção de CO ocorreu para a composição $Pt_{42}Co_{13}$, na qual a estrutura de mais baixa energia dentre os isômeros em $n = 42$ é uma estrutura fortemente distorcida com todos os átomos de Co dispersos na superfície. Nessa estrutura, a região do *core* é formada apenas por átomos de Pt, enquanto todos os átomos de Co estão na superfície ligados a uma molécula de CO. Portanto, esse resultado demonstra o contraste entre as tendências apresentadas para os sistemas em fase gasosa e passivados com CO. Por exemplo, a correlação entre a preferência por sítios na superfície da nanoliga para espécies químicas com maior raio atômico e menor energia de superfície (como no caso da Pt) é quebrada pela presença dos ligantes de CO. É possível sugerir que um ambiente químico que interage fortemente com a nanoliga pode induzir um deslocamento dos átomos de Co no interior da estrutura *core-shell* de $Pt_{42}Co_{13}$ para a superfície, estabilizando então a configuração com átomos de Co dispersos na superfície mas passivados pelas moléculas adsorvidas. Um efeito análogo pode ser sugerido para as estruturas com composição entre $n = 6$ e 35, onde, embora a região do *core* seja formada apenas por átomos de Co, os sítios da superfície não estão ocupados somente por átomos de Pt, de modo que os átomos de Co são passivados pelos ligantes de CO, e então, permitindo uma estabilização das estruturas.

A segunda variação está relacionada com a estabilização das configurações ICO e CUB no sistema de Pt_{55} , onde a estrutura do tipo CUB é a mais estável quando ligantes de CO estão adsorvidos no nanocluster, se tornando quase degenerada com a configuração ICO com energia

relativa de $-0,48$ eV ($-0,17$ eV) para PBE (PBE+TS-SCS). Com relação à estrutura DRC de Pt_{55} , apresentando em fase gasosa energia relativa para PBE (PBE-TS-SCS) de $-5,43$ eV ($-4,52$ eV) com relação à configuração ICO, a adsorção de CO produz uma supressão de estabilidade da estrutura DRC com energia relativa de $0,64$ eV ($1,26$ eV) comparada à configuração ICO também adsorvida. Assim, ambas as configurações ICO e CUB se tornam mais estáveis que a estrutura DRC, demonstrando o efeito de saturação do ambiente químico por ligantes de CO na estabilidade das estruturas simétricas. Para $(\text{CO})_{31}/\text{Co}_{55}$, como esperado, a configuração ICO permanece como a mais estável em $4,34$ eV com relação à CUB.

4.2.2 Energia de Excesso das Nanoligas de PtCo

A magnitude da estabilidade das nanoligas de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ em fase gasosa e sob o efeito de CO foi calculada a partir da energia de excesso, E_{exc} , podendo ser calculada com relação aos sistemas unários que constituem a liga.^{336,344} Assim, os valores de E_{exc} por átomo são definidos pela expressão dada por

$$E_{\text{exc}} = \frac{E_{\text{tot}}^{\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}} - \left(\frac{n}{55}\right) E_{\text{tot}}^{\text{Pt}_{55}} - \left(\frac{55-n}{55}\right) E_{\text{tot}}^{\text{Co}_{55}}}{55}, \quad (4.1)$$

onde, $E_{\text{tot}}^{\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}}$, $E_{\text{tot}}^{\text{Pt}_{55}}$ e $E_{\text{tot}}^{\text{Co}_{55}}$ são as energias totais dos sistemas de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$, Pt_{55} e Co_{55} , respectivamente. A partir da definição, onde $E_{\text{exc}} = 0,00$ eV para $n = 0$ e 55 , os valores negativos (positivos) indicam que a formação da nanoliga é energeticamente favorável (desfavorável) em detrimento dos seus constituintes metálicos em nanoclusters separados.

Os valores de E_{exc} estão mostrados na Figura 16 para todas as composições em fase gasosa e adsorvidas, as quais foram obtidas a partir dos cálculos com PBE e PBE-TS-SCS com todos os respectivos isômeros para cada composição. Na Tabela 6, estão apresentados os valores de E_{exc} em eV por átomo apenas para as estruturas de mais baixa energia. Para os sistemas de PtCo em fase gasosa, os valores de E_{exc} em função da composição mostraram que a formação da nanoliga é favorável para todas as composições seguindo uma tendência quase parabólica. Nessa aproximação, a composição de maior estabilidade ocorre para quantidades em torno de 50 % para cada um dos TM envolvidos. Por outro lado, considerando os valores absolutos de E_{exc} , a estrutura *core-shell* de $\text{Pt}_{42}\text{Co}_{13}$ é ligeiramente a mais estável entre todas as composições. Na Figura 14 estão representados todos os isômeros em fase gasosa para cada composição n , indicando os valores de E_{exc} obtidos a partir dos cálculos com PBE e PBE+TS-SCS abaixo das estruturas (na Figura 54 do Apêndice C estão as estruturas passivadas com CO e seus valores de E_{exc}).

A adsorção das moléculas de CO afeta drasticamente a estabilidade das nanoligas. É possível observar que existe uma diminuição da dispersão dos valores de E_{exc} relativos aos isômeros de mais alta energia, principalmente para as composições com maior quantidade de átomos de Pt, tais como entre $n = 42$ até 55 . Nessas composições, a diferença de energia de excesso entre as estruturas é em torno $1,0$ meV/atom, como pode ser visto para os resultados obtidos com PBE.

Figura 16 – Energia de excesso (E_{exc}) por átomo, parâmetro de ordem química (σ) e comprimento médio de ligação (d_{av}) para $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ e $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ em função da composição para os cálculos com PBE e PBE+TS-SCS, onde as linhas contínuas em azul e vermelho conectam as estruturas de mais baixa energia. Os símbolos vazios representam os isômeros de maior energia.

Fonte: Autoria própria.

Esses resultados demonstram que para as composições com excesso de Pt os ligantes de CO induzem as nanoligas para um conjunto de estruturas energeticamente degeneradas em cada composição n . No entanto, para composições com maiores quantidades de Co a estabilidade da nanoliga é maior, como foi observado para $n = 17$ a partir de uma aproximação cúbica para as configurações de menor energia, correspondendo a aproximadamente 31 % de átomos de Pt necessários para formação da nanoliga. Portanto, como discutido anteriormente, após a adsorção dos ligantes de CO, a mudança mais considerável ocorre para a composição de $n = 42$, onde ocorreu uma inversão de estabilidade entre a estrutura *core-shell* e a estrutura desordenada formada por uma superfície de Pt e Co dispersos, com diferença de energia entre as estruturas na ordem de 1,0 meV/atom. Além disso, observou-se uma redução da estabilidade em todos os isômeros dentro dessa composição, comportamento que pode ser explicado pela presença de Co na superfície, de modo que a instabilidade da nanoliga possui uma correlação direta entre a energia de superfície e a ocupação dos sítios pelos diferentes TM envolvidos.

Tabela 6 – Energia de excesso (E_{exc}) em eV por átomo, parâmetro de ordem química (σ) e comprimento médio de ligação (d_{av}) em Å para as estruturas de mais baixa energia de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ e $\text{CO}_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ obtidas por PBE e PBE+TS-SCS (vdW) em função da composição (n).

		Pt _n Co _(55-n)								
<i>n</i> =		0	6	13	20	28	35	42	49	55
<i>E</i> _{exc}	PBE	0,00	−0,08	−0,16	−0,19	−0,19	−0,20	−0,20	−0,09	0,00
	vdW	0,00	−0,02	−0,03	−0,07	−0,11	−0,15	−0,17	−0,09	0,00
<i>σ</i> _{exc}	PBE	1,00	0,69	0,35	0,11	0,01	0,14	0,38	0,53	1,00
	vdW	1,00	0,69	0,35	0,11	0,01	0,14	0,38	0,54	1,00
<i>d</i> _{av}	PBE	2,43	2,46	2,49	2,53	2,57	2,61	2,64	2,69	2,67
	vdW	2,44	2,46	2,49	2,53	2,57	2,59	2,63	2,69	2,67

		CO ₃₁ /Pt _n Co _(55-n)								
<i>n</i> =		0	6	13	20	28	35	42	49	55
<i>E</i> _{exc}	PBE	0,00	−0,08	−0,08	−0,08	−0,06	−0,04	−0,004	−0,01	0,00
	vdW	0,00	0,05	0,04	0,04	0,03	0,03	0,01	−0,01	0,00
<i>σ</i> _{exc}	PBE	1,00	0,69	0,35	0,11	0,00	0,14	0,33	0,55	1,00
	vdW	1,00	0,77	0,35	0,11	0,01	0,14	0,38	0,55	1,00
<i>d</i> _{av}	PBE	2,48	2,51	2,51	2,56	2,61	2,66	2,69	2,75	2,76
	vdW	2,38	2,42	2,48	2,53	2,58	2,64	2,67	2,73	2,75

Fonte: Autoria própria.

4.3 Caracterização Estrutural e Eletrônica

4.3.1 Parâmetro de Ordem Química

Uma outra caracterização da distribuição de átomos de Pt e Co foi feita utilizando o parâmetro de ordem química, σ , definido pela seguinte equação

$$\sigma = \frac{N^{\text{Pt-Pt}} + N^{\text{Co-Co}} - N^{\text{Pt-Co}}}{N^{\text{Pt-Pt}} + N^{\text{Co-Co}} + N^{\text{Pt-Co}}}, \quad (4.2)$$

onde, somente a distribuição para as nanoligas foi considerada, com $N^{\text{A-B}}$ (A, B = Pt, Co) para o número total de ligações entre Pt-Pt, Pt-Co e Co-Co obtidas a partir do cálculo do número de coordenação efetivo. Assim, para $n = 0$ e 55, onde não há ligações do tipo Pt-Co, $\sigma = 1$. Para as nanoligas, é possível obter até $\sigma = +1$, definindo um sistema com completa segregação, o qual seria obtido pela separação completa dos átomos de Pt e Co ao longo da otimização geométrica na formação de dois nanoclusters unários. Para nanoligas formadas somente por ligações Pt-Co, o valor de σ seria -1 , indicando uma completa distribuição homogênea dos átomos de Pt e Co.

Como mostrado na Figura 16, os valores de σ a partir dos cálculos com PBE para os sistemas em fase gasosa e sob efeitos de CO apresentam o mesmo comportamento parabólico em função da composição, com mínimo em $n = 28$ ($\sigma \cong 0$ para $n = 28$). Esse resultado mostra

que existe uma correlação entre o valores mínimos de E_{exc} e σ para as nanoligas em fase gasosa calculadas com PBE, de modo que a maior estabilidade ocorre para a nanoliga com a maior mistura. No entanto, essa correlação é quebrada com a adsorção dos ligantes de CO, uma vez que a estabilidade da nanoliga se desloca para composições com pequenas quantidades de Pt, enquanto que σ permanece no mesmo comportamento relativo à mistura dos átomos na nanoliga.

4.3.2 Comprimento de Ligação Médio

Para uma caracterização estrutural dos efeitos da adsorção de CO sobre as nanoligas, o comprimento de ligação médio (d_{av}) e o número de coordenação efetivo (ECN) foram calculados apenas para as ligações entre os átomos de Pt e Co. A Figura 16 mostra os resultados de d_{av} dos sistemas de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ e $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ em função da composição para os cálculos com PBE. Todos os resultados de ECN podem ser consultados na Figura 52 no Apêndice C.

Para os sistemas em fase gasosa os valores de d_{av} aumentam linearmente em função da concentração de Pt. Esse comportamento está de acordo com a Lei de Vegard,³⁴⁵ a qual determina o aumento do comprimento de ligação em ligas metálicas quando os átomos metálicos possuem diferentes raios atômicos.^{346,347} Comparando os resultados para PBE e PBE+TS-SCS, foram encontradas diferenças de 0,40 %, 0,78 % e 0,38 % para $n = 0, 35$ e 42 para as nanoligas de mais baixa energia em fase gasosa (Tabela 6); nas demais composições não houve alteração dos valores de d_{av} . Com a adição dos ligantes, os valores de d_{av} sofrem um aumento para cada uma das composições como uma consequência da ligeira expansão da nanoliga sob o efeito do CO. Neste caso, as diferenças entre os d_{av} nos cálculos com PBE e PBE+TS-SCS foram de 4,03 %, 3,59 %, 1,20 %, 1,17 %, 1,16 %, 0,75 %, 0,74 %, 0,73 % e 0,36 % para $n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$ e 55 , respectivamente, de modo que decaimento no desvio percentual demonstra que as correções de vdW afetam fortemente os sistemas com maior quantidade de Co. Além disso, os cálculos com PBE+TS-SCS para as composições entre $n = 0$ e 13 mostraram uma contração das ligações entre os átomos da nanoliga para $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ em comparação com $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ em fase gasosa.

4.3.3 Energia de Adsorção e Densidade dos Estados d

A energia de adsorção (E_{ad}) por ligante de CO em função da composição foi calculada para todos os isômeros, fornecendo um entendimento diferenciado para as interações com os átomos de Co e Pt localizados na superfície da nanoliga. Considerando as 31 moléculas de CO e as diferentes composições estudadas, a E_{ad} foi definida por

$$E_{\text{ad}} = \frac{E_{\text{tot}}^{(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}} - \left(E_{\text{tot}}^{\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}} + 31E_{\text{tot}}^{\text{CO}} \right)}{31}, \quad (4.3)$$

onde, $E_{\text{tot}}^{(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}}$ é a energia total das estruturas adsorvidas; $E_{\text{tot}}^{\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}}$ e $E_{\text{tot}}^{\text{CO}}$ são as energias totais das nanoligas e das moléculas de CO em fase gasosa, respectivamente.

Figura 17 – Energia de adsorção para $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ para PBE e PBE+TS-SCS em função da composição (à esquerda), n , e do centro da banda d , ε_d , para os átomos da superfície das nanoligas em fase gasosa (à direita). As linhas contínuas em azul e vermelho indicam as configurações de menor energia, enquanto que as linhas tracejadas correspondem ao ajuste linear sobre os pontos indicados pelas composições. Os valores de ε_d para as superfícies Co(0001) e Pt(111) calculadas com PBE e PBE+TS-SCS estão indicadas pelas barras pontilhadas.

Fonte: Autoria própria.

Na Figura 17 estão mostrados os resultados de E_{ad} para os sistemas de $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ para PBE ($E_{\text{ad}}^{\text{PBE}}$). Cálculos de DFT utilizando diferentes funcionais de troca-correlação apontam uma energia de adsorção para o sistema CO/Co(0001) entre $-1,65$ e $-1,32$ eV, enquanto para CO/Pt(111) os valores estão entre $-1,70$ e $-1,34$ eV.^{161,348} Comparando esses resultados com ambos nanoclusters de Co_{55} e Pt_{55} , estabilizados em estruturas ICO e CUB, respectivamente, os resultados de $E_{\text{ad}}^{\text{PBE}}$ mostraram uma interação mais forte entre os ligantes de CO e os nanoclusters do que a energia de adsorção para as superfícies. Em um primeiro momento, esse aumento na magnitude da força de interação pode ser explicado, em termos estruturais e eletrônicos correlacionados, pela menor coordenação dos átomos na região de superfície dos nanoclusters quando comparados com as superfícies de Co(0001) e Pt(111). Além disso, para o nanocluster de Pt_{55} , adicionalmente existe o efeito da liberação do estresse das estruturas CUB e ICO estabilizadas sob a adsorção de CO, uma vez que em fase gasosa sua estrutura de mais baixa energia (DRC) apresenta átomos de superfície com maior coordenação quando comparada com as estruturas simétricas. Portanto, como consequência direta da menor coordenação dos 42 átomos formando a superfície das estruturas CUB e ICO de Pt_{55} (enquanto para DRC são 46 átomos), a adsorção dos ligantes de CO é mais forte para as estruturas simétricas por causa da estabilização dessas estruturas por liberação de estresse.

Uma vez que tem sido observado que os átomos de Pt estão preferencialmente localizados na superfície das nanoligas, até a composição de $n = 35$ os valores de $E_{\text{ad}}^{\text{PBE}}$ diminuem ligeiramente devido à maior quantidade de átomos de Pt interagindo com as moléculas de CO. Esse

resultado indica que a interação Co–CO é mais forte do que Pt–CO, uma vez que as interações laterais repulsivas entre as moléculas de CO adsorvidas é aproximadamente similar em todos os sistemas. Esse comportamento pode ser visto especialmente para o sistema $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_{42}\text{Co}_{13}$, no qual a magnitude da $E_{\text{ad}}^{\text{PBE}}$ aumenta drasticamente por causa da presença de átomos de Co na superfície da nanoliga, indicando a interação mais forte do tipo Co–CO do que Pt–CO. Assim, o resultado explica a estabilização da estrutura distorcida formada por uma liga superficial de PtCo, sugerindo uma migração dos átomos de Co no *core* da estrutura *core-shell* para a superfície. Para a composição em $n = 49$, quando os átomos de Co da estrutura *core-shell* são substituídos por Pt, existe um aumento no estresse da estrutura ICO devido à presença de um átomo com raio maior que o Co na região do *core*. Desse modo, prosseguindo com a substituição dos átomos de Co por Pt na estrutura ICO, é possível afirmar que a estrutura é levada ao colapso em correlação com o aumento do estresse, como pode ser observado na estrutura DRC com $n = 55$ em fase gasosa. No entanto, a adição de ligantes de CO evitam esse colapso estrutural, estabilizando então as estruturas CUB e ICO de Pt_{55} .

Para justificar as diferenças entre as forças de interação dos ligantes de CO e as nanoligas de PtCo em termos de Co–CO de Pt–CO, foi calculado o centro de gravidade dos estados d ocupados (ε_d) considerando o orbital de mais alta energia ocupado (HOMO) para cada átomo no sistema (para os *spins up* e *down* em $\varepsilon_d^{\text{up}}$ e $\varepsilon_d^{\text{dn}}$), como pode ser visto na Figura 17. Para os cálculos com PBE e PBE+TS-SCS, os resultados mostram uma correspondência linear entre os valores médios de ε_d e E_{ad} para a maioria das composições. A partir de $n = 0$ até 35, composições em que os átomos de Co são substituídos por átomos de Pt apenas na superfície da estrutura ICO, os resultados para PBE indicam um alto controle de ε_d . Nesse intervalo de composições, a linha de ajuste linear permite observar um decaimento de E_{ad} na medida em que ε_d se aproxima do nível de Fermi, ou seja, para composições com maior quantidade de Co. Por outro lado, entre as composições $n = 42$ e 55 foi observada uma outra tendência, como pode ser visto para o segundo ajuste linear (linha azul tracejada com forte declínio) indicado na Figura 17. Esse resultado pode ser explicado pelos efeitos dos ligantes de CO sobre a estrutura das nanoligas, tais como: (i) presença de átomos de Co na superfície desordenada para $n = 42$, contribuindo para um aumento do valor médio de E_{ad} ; (ii) liberação do estresse das estruturas ICO e CUB em $n = 49$ e 55, uma vez que a presença de Pt na região do *core* aumenta o estresse da estrutura.

4.3.4 População de Cargas por Análise de Bader

Utilizando a análise de Bader, a população total de cargas (ΔQ) foi calculada para as nanoligas de mais baixa energia em cada composição para $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ e $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$. As cargas de Bader foram calculadas separadamente para os átomos de Pt e Co para as nanoligas em fase gasosa, e, adicionalmente, para C e O nos sistemas passivados com CO. Além disso, as cargas também foram calculadas para as regiões de *core* (ΔQ^{core}) e superfície (ΔQ^{sup}) na nanoliga. Desse modo, os sinais positivos e negativos indicam a perda e o ganho de elétrons (caracterizando espécies catiônicas e aniônicas), respectivamente. Todos valores de cargas de

Bader para os cálculos com PBE estão disponíveis na Tabela 7 (PBE+TS-SCS na Tabela 7 do Apêndice C).

A população de carga para as nanoligas de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ em fase gasosa indicou o caráter essencialmente catiônico e aniônico dos átomos de Co e Pt, respectivamente. Analisando as cargas por espécie química, a partir da composição $n = 6$ até 49 os átomos de Pt trabalham como receptores de elétrons na nanoliga, de modo que a maior diferença na relação catiônica-aniônica entre Co–Pt ocorre para as composições entre $n = 20 - 28$, ou seja, quando as quantidades de ambos os metais é aproximadamente a mesma. Por outro lado, analisando as cargas de Bader por regiões da nanoliga, ou seja, definindo a magnitude da diferença entre cargas de *core*-superfície por $\Delta\Delta Q^{\text{core-surf.}}(e) = |\Delta Q^{\text{core}}(e) + \Delta Q^{\text{surf.}}(e)|$, a máxima diferença catiônica-aniônica de $\Delta\Delta Q^{\text{core-surf.}}(e)$ ocorreu para estrutura *core-shell* da composição $\text{Pt}_{42}\text{Co}_{13}$, em que a superfície (*core* completamente formada por átomos de Pt (Co) é aniônica (catiônica). É importante mencionar que mesmo em $n = 49$, em que poucos átomos de Pt estão ocupando alguns sítios na região do *core* na estrutura ICO, esses átomos de Pt também possuem um caráter aniônico. No entanto, em $n = 55$ a região do *core* das estruturas CUB e ICO de Pt_{55} são catiônicas mesmo sendo compostas apenas por átomos de Pt. Com base nesses resultados, é possível observar que as únicas composições em que a superfície é completamente aniônica em detrimento de um *core* catiônico são as configurações ICO *core-shell* em $n = 0$ e 42, e, ainda, DRC em $n = 55$. Em todas as demais composições os átomos de Pt e Co se colocam hegemonicamente como receptores e doadores de elétrons, de modo que os átomos de Pt atuam como sítios aniônicos dispersos na superfície para composições em $n < 42$.

Para os sistemas com ligantes de CO a primeira característica observada é a completa quebra da relação catiônica-aniônica entre cargas de *core*-superfície. A partir de $n = 0$ até $n = 13$, a região do *core* se comporta como receptora de elétrons, enquanto que no intervalo $n = 20 - 35$ o *core* é catiônico. Além disso, a correlação entre a magnitude da diferença de cargas definida por $\Delta\Delta Q^{\text{core-surf.}}$ e a composição n não seguiu o comportamento apresentado pelas nanoligas em fase gasosa. Por outro lado, a distribuição de cargas por espécie química se manteve em comparação com as nanoligas não passivadas por CO, de modo que a transferência de elétrons entre as espécies seguiu as tendências definidas pela eletronegatividade de Pauling.²⁹⁴ Por exemplo, para Co, Pt, C e O, os valores de eletronegatividades são reportados em 1,88, 2,28, 2,55 e 3,44, respectivamente.

Os resultados apresentados na Tabela 7 fornecem uma perspectiva para a distribuição de cargas com base nos valores de eletronegatividade, em que a identificação do átomo com maior potencial para ser receptor de elétrons pode ser feita pela diferença de eletronegatividade com seu vizinho de espécie diferente. Por exemplo, comparando Co e Pt, a diferença de eletronegatividades é de 0,40, e uma vez que a eletronegatividade da Pt é maior, logo, possui forte tendência de se comportar como um receptor de elétrons em comparação com o Co. A maior diferença entre espécies químicas ligadas foi observada entre os átomos de C e O, que é de 0,89 (com

Tabela 7 – Distribuição de cargas de Bader (ΔQ) para as regiões de *core* (ΔQ^{core}) e superfície ($\Delta Q^{sup.}$) para os sistemas de $Pt_nCo_{(55-n)}$ e $(CO)_{31}/Pt_nCo_{(55-n)}$ obtidos a partir dos cálculos com PBE, e, ainda, para as espécies químicas de Co, Pt, C e O ($\Delta Q^{Pt,Co,C,O}$).

n	ΔQ para $Pt_nCo_{(55-n)}$				ΔQ para $(CO)_{31}/Pt_nCo_{(55-n)}$					
	<i>Core</i>	<i>Sup.</i>	Pt	Co	<i>Core</i>	<i>Sup.</i>	Pt	Co	C	O
0	+0,49	-0,49	—	0,00	-1,16	+7,62	—	+6,46	+27,84	-35,33
06	+0,96	-0,96	-4,01	+4,01	-0,29	+6,93	-1,69	+8,33	+27,22	-33,86
13	+1,58	-1,58	-8,12	+8,12	-0,28	+4,83	-3,11	+7,67	+29,55	-34,11
20	+2,40	-2,40	-9,68	+9,68	+0,38	+3,37	-4,20	+7,94	+30,37	-34,11
28	+3,55	-3,55	-9,65	+9,65	+1,33	+1,86	-4,36	+7,55	+30,87	-34,06
35	+4,82	-4,82	-7,98	+7,98	+2,45	+0,22	-3,54	+6,21	+31,37	-34,05
42	+5,02	-5,02	-5,02	+5,02	+2,28	+5,04	-3,67	+6,45	+31,22	-34,00
49	+1,48	-1,48	-3,57	+3,57	+0,01	+1,66	-0,58	+2,25	+32,31	-33,98
55	+1,48	-1,48	0,00	—	-1,76	+3,48	+1,72	—	+32,26	-33,98

Fonte: Autoria própria.

maior eletronegatividade para o O), o qual explica por que os átomos de Co e O tendem a ser doadores e receptores, respectivamente.

A partir das cargas de Bader apresentadas na Tabela 7, foi possível observar uma correlação entre a composição da nanoliga de PtCo e a amplitude do caráter catiônico e aniônico dos átomos de C e O na molécula de CO. A Figura 18 apresenta a diferença das cargas de Bader para os átomos nas moléculas de CO em função da composição n , bem como a variação do comprimento médio de ligação C–O entre os átomos, e, assim, mostrando o efeito da diferença de carga efetiva das moléculas no comprimento de ligação em função da composição.

A partir da distribuição de cargas de Bader sumarizada na Tabela 7, uma correlação foi observada entre o número de átomos Pt (n) e a magnitude da diferença de cargas ($\Delta\Delta Q^{C-O} = |\Delta Q^C - \Delta Q^O|$) entre os átomos de C e O nas moléculas de CO. Embora a molécula de CO em fase gasosa possua uma concentração de elétrons maior no átomo de O devido à maior eletronegatividade em comparação com o C, a diferença de $\Delta\Delta Q^{C-O}$ é nula para a molécula neutra. A Figura 18 (à esquerda) mostra que a magnitude de $\Delta\Delta Q^{C-O}$ diminui quase linearmente entre $n = 0$ e $n = 35$, proporcionalmente à quantidade de átomos de Pt na composição da nanoliga, ou seja, como a composição da nanoliga desbalanceia a distribuição de cargas entre os átomos nas moléculas de CO. Para os cálculos com PBE, em $n = 42$ a diferença de cargas entre C e O aumenta, saindo da tendência devido aos átomos de Co dispersos na superfície da nanoliga distorcida. No entanto, a tendência de decaimento aproximadamente linear é retomada em $n = 49$ e 55. Portanto, esses resultados apresentam uma correlação direta entre a composição da nanoliga e a magnitude da transferência de elétrons entre os átomos das moléculas de CO, demonstrando que a fração parcial dos átomos de TM pode desempenhar um importante papel em reações químicas nas quais o CO é um dos precursores nas etapas do mecanismo de reação.

Figura 18 – Magnitude da diferença das cargas de Bader (à esquerda), $\Delta\Delta^{C-O}(e/CO)$ para os átomos de C e O nos ligantes de CO em função da composição. Comprimento de ligação médio total (d_{av}) para os ligantes de $(CO)_{31}$ em função da composição; o desvio médio está indicado pelas barras verticais para todos os cálculos com PBE e PBE+TS-SCS.

Fonte: Autoria própria.

O comprimento de ligação médio (d_{av}) entre os átomos de CO em função da composição da nanoliga também foi analisado, como mostra a Figura 18 à direita, com o propósito de verificar como a magnitude $\Delta\Delta^{C-O}$ nas composições da nanoliga afetaria o comprimento de ligação das moléculas de CO. Em todas as composições houve um aumento no d_{av} em comparação com o comprimento de ligação C–O da molécula em fase gasosa. Esse resultado mostra que a dependência linear de $\Delta\Delta^{C-O}$ em função de n não afeta o d_{av} dos ligantes de CO. A dispersão de d_{av} em torno da média foi medida a partir do desvio padrão, como indicado pelas barras verticais na Figura 18. O maior desvio padrão ocorreu para a composição $n = 6$, no entanto, a dispersão não passou de $\pm 0,02$. Desse modo, os valores de d_{av} para as ligações de C–O se mostraram bastante independentes da composição da nanoliga.

4.4 O Papel da Energia de Dispersão na Estabilidade das Nanoligas

Nesta seção, será discutida a estabilidade da nanoliga para os cálculos incluindo as correções de vdW a partir do funcional PBE+TS-SCS, como sumarizados nas Figuras 15 e 16.

Para as nanoligas de $Pt_nCo_{(55-n)}$ em fase gasosa usando PBE+TS-SCS, observou-se que a estabilidade é favorecida para composições com grandes quantidades de Pt, de modo que a correlação entre os valores de E_{exc} e σ antes observada para PBE é quebrada para PBE+TS-SCS. Com base neste resultado, as correções de vdW acentuam os efeitos relacionados à energia de superfície, orientando os átomos de Pt para uma preferência ainda maior pelos sítios da superfície, como pode ser observado na configuração *core-shell* da composição $Pt_{42}Co_{13}$. Assim, o resultado é coerente quando as diferenças nas energias de superfície de Co(0001) e Pt(111) são comparadas para PBE e PBE+TS-SCS, ou seja, as correções de vdW aumentam essa diferença,

levando ao resultado obtido nas nanoligas. Por outro lado, é preciso levar em consideração que a energia de superfície de Co(0001) calculada com PBE+TS-SCS possui um artefato relativo à descrição ferrimagnética do sistema, a qual deveria ser ferromagnética.

Analizando os valores de E_{exc} em todas as composições dos sistemas de $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$, observou-se que as nanoligas são completamente instáveis quando as correções de vdW são adicionadas. Na Figura 16 se observa no ajuste quadrático uma tendência positiva, indicando que os sistemas puros supostamente seriam mais estáveis do que as nanoligas passivadas com CO. No entanto, esse resultado é um reflexo da deficiência da correção TS-SCS aplicada em sistemas de Co com ligantes de CO, como já observado inicialmente para a descrição incorreta da natureza magnética em superfícies de Co(0001).

A análise do momento magnético das nanoligas permitiu auxiliar no entendimento da instabilidade dos sistemas de $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ calculados com TS-SCS. Os valores de momento magnético de todos os sistemas estudados em função da composição estão mostrados na Figura 19. Para $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$, os resultados com PBE e PBE+TS-SCS são correspondentes, indicando que, para as nanoligas em fase gasosa, as partículas ainda apresentam o caráter ferromagnético devido à presença dos átomos de Co. Por outro lado, nos sistemas passivados com CO, todos os cálculos com PBE levaram a configurações ferromagnéticas, enquanto que o sistema $(\text{CO})_{31}/\text{Co}_{55}^{\text{ICO}}$ apresentou resposta similar à da superfície de Co(0001), ou seja, ferrimagnética. Estes resultados levam à conclusão de que a adição de vdW – ao menos na abordagem proposta por Tkatchenko-Scheffler – combinada com o uso de ligantes de CO adsorvidos em sistemas de Co, levam a resultados divergentes ao que experimentalmente é observado. Em tese, a atual versão da correção TS-SCS implementada no VASP produz artefatos para sistemas magnéticos altamente polarizáveis, sobretudo para o efeito de blindagem nas interações de curto alcance.

Para as energias de adsorção, os valores de $E_{\text{ad}}^{\text{PBE+TS-SCS}}$ indicaram uma interação mais forte entre os ligantes de CO e a superfície das nanoligas (em comparação com $E_{\text{ad}}^{\text{PBE}}$). A exceção ocorre para a composição $n = 42$, na qual a interação envolve apenas átomos de Pt na configuração *core-shell*. Além disso, apesar do caráter mais atrativo das ligações devido à correção de vdW, a diminuição da magnitude de $E_{\text{ad}}^{\text{PBE+TS-SCS}}$ e o aumento da quantidade de átomos de Pt, como observado para $E_{\text{ad}}^{\text{PBE}}$, tem sua correlação quebrada. Esse resultado pode ser observado no aumento abrupto da energia de adsorção para $n = 6$ e 13, saindo da tendência linear observada nos cálculos com PBE.

4.5 Discussão

Neste capítulo, foi apresentada uma investigação das propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas de nanoligas binárias de PtCo a partir de cálculos de DFT-PBE e DFT-PBE+TS-SCS, demonstrando os efeitos de uma atmosfera saturada utilizando ligantes de CO. Com base na estratégia de princípios de *design* estrutural, foi construído um conjunto de configurações

Figura 19 – Momento magnético (μ_B) por átomos para os sistemas de $Pt_nCo_{(55-n)}$ e $(CO)_{31}/Pt_nCo_{(55-n)}$ calculados com PBE e PBE+TS-SCS. As linhas contínuas conectam as configurações de mais baixa energia, enquanto os símbolos abertos correspondem aos isômeros de menor energia.

Fonte: Autoria própria.

atômicas para as nanoligas de $Pt_nCo_{(55-n)}$ em várias composições. Em fase gasosa, a formação dos sistemas binários são altamente favoráveis em comparação com seus constituintes unários, resultado demonstrado para ambos os funcionais PBE e PBE+TS-SCS. A energia de excesso para os cálculos com PBE, utilizada para medir a estabilidade das nanoligas, seguiu um comportamento parabólico correlacionado ao parâmetro de ordem química, indicando que a configuração de maior estabilidade corresponde à aproximadamente composição equivalente entre os átomos de Pt e Co. Por outro lado, para os cálculos com PBE+TS-SCS esse comportamento não foi observado, de modo que a estrutura *core-shell* de $Pt_{42}Co_{13}$ foi encontrada como a configuração de maior estabilidade entre todas as composições investigadas.

Os resultados com PBE para $(CO)_{31}/Pt_nCo_{(55-n)}$ indicaram que a estabilidade é deslocada para as composições com maior quantidade de Co, uma vez que a interação CO–Co se mostrou mais forte do que a interação CO–Pt. Para os cálculos com PBE+TS-SCS, os resultados mostraram que a alta polarizabilidade dos átomos de Co introduz artefatos no caráter magnético na superfície e no nanocluster unário de Co. Desse modo, a atual implementação da blindagem auto consistente do funcional PBE+TS-SCS, o qual inclui as interações de vdW relativas aos efeitos de polarização e depolarização da densidade de carga, foi incapaz de descrever corretamente os sistemas envolvendo CO e Co simultaneamente. Portanto, esses resultados demonstraram que, além das dimensões atômicas e da energia de superfície, os efeitos dos ligantes e das correções de vdW desempenham um importante papel na estabilidade das nanoligas de PtCo. Finalmente, foi possível demonstrar como a composição afeta algumas propriedades eletrônicas relativas à interação entre as nanoligas e os ligantes, como a magnitude da separação de cargas entre os átomos das moléculas de CO. Portanto, para o planejamento de novos nanocatalisadores, o ambiente químico e a composição da nanoliga precisam ser controlados para uma melhor

performance do sistema.

Meta-estabilidade de Nanoclusters de Ouro sob Efeito de Temperatura

(...) o ser se diz de várias formas.

Metafísica, Aristóteles

5.1 Introdução

Uma abordagem mais realista para a simulação de nanoclusters de TM é possível considerando os efeitos de temperatura no sistema, permitindo analisar propriedades dependentes da amostragem estatística, e, ainda, investigar as variações estruturais do sistema no tempo. Por outro lado, essa abordagem é importante na determinação de configurações estáveis e meta-estáveis possíveis em um regime fora de $T = 0$ K. Nesse contexto, estruturas meta-estáveis podem ser interpretadas como mínimos locais na superfície de energia potencial do sistema, mas que possuem uma probabilidade de amostragem associada à temperatura, enquanto que estruturas estáveis são probabilisticamente mais prováveis. Um exemplo dos efeitos de temperatura em nanoclusters de Au foi observado no movimento correlacionado entre os átomos da superfície e do *core*, sobretudo em temperaturas próximas à temperatura de fusão, de modo que as transições estruturais (as quais ocorrem em temperaturas abaixo do ponto de fusão do sólido cristalino) se mostraram intrínsecas à termodinâmica relacionada ao tamanho da partícula.¹⁸⁰ Por outro lado, além da contribuição dos efeitos relativísticos presentes em nanoclusters de Au,^{41,42} a população de cargas efetivas em sistemas finitos desempenha um importante papel na interação entre os átomos do *core* tipicamente catiônicos com a superfície aniônica,²⁸⁹ contribuindo com uma parcela coulombiana para as nuances estruturais sob o efeito de temperatura. Embora potenciais empíricos tenham sido largamente empregados em nanoclusters através de métodos de dinâmica molecular, principalmente por ser uma abordagem mais econômica computacionalmente, uma investigação adequada incluindo esses efeitos de estrutura eletrônica requer uma abordagem *ab-initio* envolvendo o método de dinâmica molecular.

Neste capítulo,¹ é apresentada uma abordagem *ab-initio* dos efeitos de temperatura em nanoclusters de Au utilizando dinâmica molecular, focando em sistemas de tamanho médio, como Au₂₅, Au₃₈ e Au₄₀. Essas composições têm apresentado relativa estabilidade através de diversas análises experimentais,^{39, 109, 183, 184} apresentando uma grande variedade de estruturas tridimensionais nas quais a morfologia da região do *core* é importante para a estabilidade da partícula. Por exemplo, sistemas de Au₂₅ se encontram na transição de composições onde existe um *core* compondo a partícula, ou seja, a presença de átomos no interior do nanocluster que não está em contato com o vácuo. Por outro lado, a região do *core* em sistemas de Au₃₈ e Au₄₀ podem apresentar algum tipo de morfologia, e, uma vez que mais átomos estão envolvidos, a interação entre as regiões de *core* e superfície se torna mais complexa.

Desse modo, este trabalho apresenta uma investigação de possíveis estados meta-estáveis quando efeitos de temperatura são incluídos no tratamento *ab-initio*, permitindo uma descrição dinâmica e estatística na determinação das principais características morfológicas dos nanoclusters. Os aspectos dinâmicos das estruturas podem ser investigados a partir das mudanças correlacionadas no tempo que surgem devido à temperatura aplicada, como, por exemplo: (i) a morfologia do *core* é persistente sob o efeito de temperatura? (ii) Os átomos constituindo a região do *core* trocam de posição com os átomos da superfície? E (iii) para os sistemas de Au₃₈ e Au₄₀, existe algum estado no qual o *core*, tipicamente estável com 4 átomos em configuração tetraédrica, se estabiliza para um número maior de átomos? Com o propósito de responder essas questões, o método de Dinâmica Molecular (MD) permite realizar um mapeamento estatístico do espaço configuracional dos sistemas para obtenção da energia de potencial de modo imparcial. O uso de altas temperaturas podem ser aplicadas para superação das barreiras de energia que separam as configurações estáveis e meta-estáveis.

5.2 Parâmetros Computacionais e Configurações Atômicas

Um conjunto de configurações iniciais para Au₂₅, Au₃₈ e Au₄₀ foi obtido através do algoritmo RBHMC,⁵⁹ no qual o método *embedded atom* (EA) foi utilizado como potencial empírico de pares para descrição da interação atômica. O método EA leva em consideração a identidade química dos átomos uma vez que a interação entre os átomos é parametrizada para descrição correta dos parâmetros de rede do sólido de Au fcc. Além disso, as estruturas de pGMC para Au₃₈ e Au₄₀ propostas por Jiang e Walter¹ em um regime de $T = 0$ K também foram utilizadas como configurações iniciais, possibilitando incrementar a amostragem partindo das configurações mais estáveis conhecidas atualmente. Os autores propõem um pGMC para Au₃₈ com *core* de 4 átomos em conformação tetraédrica, enquanto para Au₄₀ dois isômeros são

¹ Os resultados discutidos neste capítulo fazem parte do projeto desenvolvido no Departamento de Teoria do *Fritz-Haber Institute* sob a supervisão do Prof. Dr. Matthias Scheffler e Dr. Luca M. Ghiringhelli, cuja colaboração tem se mantido ao longo do doutorado para publicação dos trabalhos. O estágio de 12 meses foi financiado pela FAPESP no programa de Bolsas de Estágio e Pesquisa no Exterior (BEPE).

propostos, um pGMC com *core* também tetraédrico e outro de maior energia com *core* formado por 3 átomos em conformação triangular.

Para resolução das equações de KS, os cálculos de energia total foram realizados utilizando o funcional PBE²⁰¹ para o termo de troca-correlação, aplicando o modo *spin* polarizado para Au₂₅ e não polarizado para Au₃₈ e Au₄₀. Todas as estruturas foram otimizadas localmente com o FHI-AIMS, considerando a força de equilíbrio menor do que $1,0 \times 10^{-5}$ eV/Å e a energia total na convergência eletrônica de $1,0 \times 10^{-6}$ eV. Inicialmente, foram realizados alguns cálculos para Au₃₈ e Au₄₀ no modo *spin* polarizado, partindo de combinações iniciais de *spin* para os átomos do *core* e superfície separadamente, ou seja, *spin*-1 para átomos de *core* e nulo para superfície, e vice-versa; o modo *spin*-1 também foi aplicado para o sistema inteiro. No entanto, a convergência eletrônica resultou em uma densidade de *spin* igual a zero para todas as combinações e configurações investigadas, ou seja, enquanto Au₂₅ possui momento magnético, os sistemas de Au₃₈ e Au₄₀ possuem momento magnético nulo. Desse modo, cálculos de MD para Au₃₈ e Au₄₀ sem polarização de *spin* se torna computacionalmente mais econômicos, sendo uma estratégia vantajosa sobretudo para sistemas com grande quantidade de átomos. Em todos os cálculos foram incluídas as interações de vdW do tipo *many body dispersion* (MBD) proposta por Tkatchenko-Scheffler,³⁴⁹ o qual é o método mais sofisticado disponível no código. Em sólidos cristalinos de Si, a inclusão de interações de vdW com MBD se mostrou crucial no cálculo de barreiras de energias para transição estrutural, bem como no melhoramento da descrição de defeitos.³⁵⁰ Em sistemas finitos, a MBD favorece estruturas mais compactas, uma vez que a interação entre os átomos envolve efeitos de dispersão local (átomos vizinhos) e não-local (átomos mais distantes).

O método de MD implementado no código FHI-AIMS foi utilizado para integração das posições no tempo, a partir do qual a estrutura eletrônica no estado fundamental em cada $t + \Delta t$ com passo de tempo $\Delta t = 0,01$ ps foi obtida utilizando DFT. O passo de tempo de $\Delta t = 0,01$ ps é adequado para o tratamento dos nanoclusters, sendo inferior ao tempo da mais alta frequência vibracional para partículas de Au.⁷¹ O esquema de extrapolação de ordem-zero da função de onda foi utilizado para construção de uma nova densidade de carga na atualização do sistema no tempo $t + \Delta t$. Na extrapolação de ordem-zero, apenas o conjunto de parâmetros C_{ki} da função $\psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})$ do passo em t são utilizados para construção da nova densidade de carga no passo $t + \Delta t$. Para o conjunto $\psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})$, foi utilizado o conjunto de funções base *tight-tier2*, considerando a aproximação relativística do tipo ZORA para todos os elétrons do sistema. Desse modo, as estruturas de mais baixa energia obtidas por RBHMC e as pGMC de Au₃₈ e Au₄₀ propostas por Jiang foram utilizadas como configurações iniciais nas simulações de MD. Os esquemas de temperatura e tempo de simulação estão indicados na Tabela 8. As temperaturas foram controladas utilizando o termostato de Bussi-Donadio-Parrinello,²⁵⁴ com $\tau = 0,1$ ps para o tempo de amortecimento.

Resumidamente, as simulações para as estruturas obtidas por RBHMC foram organizadas

para iniciar em 600, 500 e 400 K por 50 ps em simulações separadas, de modo que cada uma das temperaturas iniciais decrescem para 300 K após esse período inicial, sendo estendidas por mais 50 ps a $T = 300$ K, e, assim, formando um tempo total de 100 ps. Entre as temperaturas mais altas e 300 K foram adicionadas temperaturas intermediárias para um decaimento suave das velocidades dos átomos, com 500 K e 400 K como intermediários para a simulação com temperatura inicial de 600 K, e 400 K como intermediário para temperatura inicial de 500 K (todas por um tempo de 5 ps). Também foram realizadas simulações de termalização a 300 K por 100 ps para todas as estruturas.

Para quantificar a distribuição dos átomos nos nanoclusters em cada temperatura, foi calculada a função de distribuição radial $-g(r)-$ dos átomos com relação ao centro de gravidade dos nanoclusters ($r = 0$). A partir das distribuições de $g(r)$ próximas ao centro de gravidade dos nanoclusters, as quais definem a região do *core* separada das distribuições relativas à superfície, como indicado por uma distância característica em que $g(r) = 0$, o número de átomos na região de *core* e superfície foi calculado. Assim, considerando o número total de átomos envolvidos no nanocluster, e a partir da definição de um raio de corte estabelecendo o limite para o que é considerado como região de *core*, a integração numérica das distribuições de $g(r)$ próximas ao centro de gravidade fornecem uma estimativa para o número de átomo para a região do *core*.

Determinando a distância máxima ocupada pelos átomos de *core* foi possível analisar a dinâmica da ligação *core*-superfície a partir do conceito de tempo de vida de ligação (*bond life time* – BLT). A análise de BLT foi feita através do monitoramento estatístico em pequenas partes da trajetória, nas quais o estado de ligação entre os átomos é informado em um raio de corte que separa as regiões de *core* e superfície determinadas a partir de $g(r)$. Esse procedimento permite determinar a região ocupada por um átomo em particular, ou seja, se o mesmo ocupa o *core* ou a superfície. A partir desse mapeamento, o estado da ligação em "ligado" e "não-ligado" é determinado para todos os átomos interagindo entre si em intervalos periódicos, possibilitando calcular o BLT. Desse modo, o BLT médio pode ser calculado para diferentes estados de ligação entre os átomos por regiões definidas, tais como, *core-core* (átomos de *core* entre si), *core-superfície* (átomos de *core* com átomos de superfície) e *superfície-superfície* (átomos de superfície entre si).

Para analisar o espaço configuracional amostrado nas simulações de MD, o algoritmo *sketch-map* foi utilizado para projeção do sistema no espaço bidimensional. Os nanoclusters de Au em cada passo de tempo foram representados por histogramas de coordenação (variáveis coletivas) obedecendo algumas características estruturais dos nanoclusters. Por exemplo, uma vez que a coordenação máxima de um átomo de Au em uma estrutura fcc é 12, considerando então a possibilidade de coordenação no modo 0-*fold* (átomo sem vizinho próximo) até 12-*fold* (maior coordenação em uma estrutura compacta), os nanoclusters de Au₂₅, Au₃₈ e Au₄₀ foram representados por 13 coordenadas, de modo que cada estrutura corresponde a um ponto representado em um espaço de 13 dimensões. A Figura 20 apresenta uma estrutura de Au₄₀ em octaedro-truncado

Tabela 8 – Esquemas de MD para as trajetórias indicadas por T_1 , T_2 , T_3 , e T_4 para os nanoclusters de Au_n ($n = 25, 38$, e 40) para as estruturas obtidas por RBHMC. As estruturas Au_{38} e Au_{40} indicadas pelas trajetórias J_{38} , $J_{40,1}$, e $J_{40,2}$ correspondem às pGMC para os nanoclusters encontrados por Jiang e Walter¹ a $T = 0$ K.

Sistema	Trajetoária	Temperatura (Tempo)	Tempo total
Au_n	T_1	300 K (100 ps)	100 ps
	T_2	400 K (50 ps) $\rightarrow$ 300 K (50 ps)	
	T_3	500 K (50 ps) $\rightarrow$ 300 K (50 ps)	
	T_4	600 K (50 ps) $\rightarrow$ 300 K (50 ps)	
Au_{38}	J_{38}	600 K (50 ps) $\rightarrow$ 300 K (50 ps)	100 ps
Au_{40}	$J_{40,1}$	600 K (50 ps) $\rightarrow$ 300 K (50 ps)	100 ps
	$J_{40,2}$		

Fonte: Autoria prpria.

com os histogramas de coordenao dos tomos, apresentando tomos coordenados em *4-fold*, *6-fold*, *7-fold*, *9-fold* e *12-fold*, conforme indicao das cores. Portanto, no espao de 13 dimenses a estrutura em octaedro-truncado representada por coordenadas *4-fold*, *6-fold*, *7-fold*, *9-fold*, *12-fold* e as demais em zero, completando 13. No final, o *sketch-map* utiliza os valores dos histogramas na definio de cada estrutura obtida por MD como um ponto no espao de 13 dimenses.

Para as simulaes de MD dos nanoclusters de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} , as projees das estruturas em duas dimenses foram feitas a partir da minimizao de 500 pontos de *landmarks* do espao de 13 dimenses selecionados aleatoriamente sobre todas as temperaturas. Anlises iniciais com 1000 pontos de *landmarks* no mostraram alteraes no perfil do *sketch-map* em comparao com as projees partindo de 500 pontos. Os 500 pontos correspondem s estruturas amostradas ao longo das simulaes de MD, e, neste trabalho, esses pontos de *landmarks* foram selecionados dentre todas as simulaes de MD elencadas na Tabela 8 para cada um dos nanoclusters separadamente. Portanto, importante mencionar que as estruturas em todas as temperaturas foram comparadas juntas a fim de determinar quais as regies do espao configuracional so preferenciais dentre as temperaturas trabalhadas. Isso permite ao algoritmo analisar a similaridade das estruturas amostradas em diferentes temperaturas, de modo que, intuitivamente, a 300 K algumas estruturas sejam mais favorecidas, enquanto que, a 600 K, existe uma maior probabilidade de variao estrutural pela transposio de barreiras energticas que separam mnimos locais.

Para analisar as estruturas estveis e meta-estveis amostradas nas trajetrias de MD, as configuraes representadas em coordenadas de *sketch-map* e projetadas no espao euclidiano bidimensional foram utilizadas para o clculo da superfcie de energia livre (FES) dos sistemas de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} . Em geral, o clculo de propriedades termodinmicas, tais como FES e entalpia, condicionado eficincia estatstica do mtodo aplicado e suficincia da amostragem

Figura 20 – Histogramas de coordenação de um nanocluster de Au_{40} com estrutura octaedro-truncado, na qual os átomos de superfície são 4-*fold* em vermelho, 6-*fold* em preto, 7-*fold* em verde e 9-*fold* em amarelo. Os átomos internos (*core*) 12-*fold* estão indicados em azul.

Fonte: Autoria própria.

do *ensemble* obtida por MD ou Monte Carlo. Portanto, neste trabalho foi desenvolvido um protocolo para o uso das coordenadas de *sketch-map* combinadas com uma técnica dedicada à estimativa da FES, permitindo a análise da estabilidade e meta-estabilidade das estruturas a partir das informações obtidas do espaço configuracional do sistema. A FES foi calculada utilizando o método *multistate Bennett acceptance ratio* (MBAR),²⁷⁷ o qual fornece uma estimativa da FES calculada pela contribuição estatística (peso de Boltzmann) oriunda de múltiplos estados termodinâmicos. O método MBAR também permite o cálculo da incerteza da FES correlacionada ao tamanho da amostragem. Desse modo, as simulações de MD *ab initio* em diferentes temperaturas para cada um dos nanoclusters de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} representam os diferentes estados termodinâmicos para o cálculo da FES de cada um dos sistemas.

5.3 Energia Relativa e Configurações de Partida

As energias relativas das estruturas obtidas por RBHMC foram calculadas com relação às pGMC reportadas da literatura, e, ainda, para cada uma das estruturas o número de átomos nas regiões de *core* e superfície foi determinado. A Figura 21 apresenta os valores de energias relativas e o número de átomos por região para as estruturas de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} otimizadas localmente com PBE+MBD, ou seja, a $T = 0$ K. As estruturas indicadas por $\text{Au}_{38}^{\text{J}}$, $\text{Au}_{40}^{\text{J1}}$ e $\text{Au}_{40}^{\text{J2}}$ correspondem às configurações reportadas no estudo de Jiang,¹ enquanto as demais representações correspondem às estruturas de menor energia obtidas por RBHMC para cada tamanho de partícula.

Para o sistema de Au_{25} , os resultados para as energias relativas na Figura 21 mostram que a estrutura de mais baixa energia apresenta uma configuração $\text{Au}_{01}@\text{Au}_{24}$ para as regiões de *core*@superfície. Ao contrário do que foi reportado em estudos anteriores,^{187,188} as configurações com mais de 1 átomo na região do *core* são menos estáveis. Além disso, a estrutura de mais baixa energia apresenta um formato aproximadamente tubular na parte superior, sugerindo uma morfologia similar à estrutura ôca e aniônica de Au_{24}^- em configuração tubular como pGMC

para nanoclusters com 24 átomos.³⁹ Dentre todas estruturas de Au_{38} otimizadas, a configuração indicada por $\text{Au}_{38}^{\text{J}}$ permanece como a mais estável. A estrutura de Au_{38} de mais baixa energia obtida por RBHMC, configuração *core*@superfície em $\text{Au}_{05}@\text{Au}_{33}$, apresenta energia relativa de 0,72 eV com relação à $\text{Au}_{38}^{\text{J}}$, na qual o *core* é formado por 5 átomos em configuração T-bipiramidal, enquanto a superfície é bastante distorcida. Por outro lado, a pGMC em $\text{Au}_{38}^{\text{J}}$ apresenta um *core* tetraédrico formado por 4 átomos, de modo que a região da superfície segue uma configuração similar à região do *core*, ou seja, aproximadamente tetraédrica. Para os sistemas de Au_{40} , a estrutura com menor energia obtida por RBHMC apresenta energia relativa de 0,90 eV em comparação com a estrutura $\text{Au}_{40}^{\text{J1}}$ proposta por Jiang. De modo semelhante à estrutura Au_{38} , a estrutura de Au_{40} apresenta configuração *core*@superfície em $\text{Au}_{05}@\text{Au}_{45}$, com *core* formado por 5 átomos também em T-bipiramidal, no entanto, a região da superfície apresenta menos distorções que Au_{38} .

Analisando a quantidade de átomos na região do *core* para todas as configurações de Au_{38} e Au_{40} obtidas por RBHMC, é possível notar que apenas algumas estruturas de Au_{40} apresentam um *core* formado por 4 átomos (número de estruturas entre 20 e 24). No entanto, a configuração do *core* dessas estruturas é mais aberta, estando coordenados preferencialmente com os átomos na região de superfície fortemente distorcida. Esse resultado mostra a contribuição dos átomos na região do *core* para a estabilidade da partícula, em que, não apenas a morfologia do *core* é importante como sua interação com os átomos da superfície. Por outro lado, a estrutura $\text{Au}_{40}^{\text{J2}}$ menos estável em 0,26 eV do que a pGMC mostra que a configuração aproximadamente tetraédrica da região da superfície, semelhante à superfície da estrutura $\text{Au}_{40}^{\text{J1}}$, embora a região do *core* seja formada por apenas 3 átomos em configuração triangular.

Todas as estruturas de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} representados na Figura 21 foram utilizadas como configurações de partida para os cálculos de MD a partir do esquema de temperaturas indicado na Tabela 8. Para investigar a resistência das configurações de *core* T-bipiramidal das estruturas de Au_{38} e Au_{40} obtidas por RBHMC, um esquema gradativo de temperaturas mais altas que $T = 300$ K foi aplicado para essas configurações até $T = 600$ K conforme os tempos de trajetória indicados na Tabela 8. Por outro lado, para as estruturas de $\text{Au}_{38}^{\text{J}}$, $\text{Au}_{40}^{\text{J1}}$ e $\text{Au}_{40}^{\text{J2}}$ propostas por Jiang, uma vez que são mais estáveis, apenas o esquema $600 \text{ K} \rightarrow 300 \text{ K}$ foi aplicado no tempo total de 100 ps.

5.4 Propriedades Estruturais no Tempo

A partir das trajetórias de MD obtidas nas simulações indicadas na Tabela 8, foram calculadas as distribuições de radiais ($g(r)$) e o tempo de vida de ligação (BLT). A Figura 22 mostra as $g(r)$ para os nanoclusters de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} , bem como o monitoramento do número de átomos nas regiões de *core* e superfície para todas trajetórias das estruturas obtidas por RBHMC.

Figura 21 – No topo, valores de energias relativas de todas as estruturas geradas utilizando o método RBHMC e localmente otimizadas com PBE+MBD. Abaixo, número de átomos para as regiões de *core* e superfície, correspondendo à sequência de estruturas no gráfico de energias relativas. À direita, estão representadas as estruturas de mais baixa energia utilizadas como configurações iniciais nos ensaios de MD, nas quais os átomos de *core* estão indicados pela cor azul.

Fonte: Autoria própria.

5.4.1 Função de Distribuição Radial

Para Au_{25} , em todas as temperaturas de amostragem, as $g(r)$ e o número de átomos por região mostram que a região do *core* é ocupada por apenas um átomo ao longo de toda trajetória. Na simulação com temperaturas em $600\text{ K} \rightarrow 300\text{ K}$, as distribuições mais distantes do centro de gravidade, ou seja, entre $4,0$ e $5,0\text{ nm}$, correspondem às regiões de conectividade entre os átomos da superfície a partir da formação de vértices conectando regiões distintas com conformação localmente planar. Ao longo de todas as trajetórias, mesmo nas temperaturas mais altas de 600 K , não foi observada qualquer migração entre os átomos do *core* e superfície, por exemplo, a formação de uma estrutura ôca de Au_{25} ou mesmo a migração de um átomo para o interior do nanocluster formando um *core* com mais de um átomo.

Para os nanoclusters de Au_{38} e Au_{40} termalizados a 300 K , monitorando o número de átomos nas regiões de *core* e superfície separadamente, nota-se que o *core* formado por 5 átomos em conformação T-bipiramidal é resistente nessa temperatura. A estrutura T-bipiramidal encapsulada é caracterizada pela segunda distribuição entre $2,0$ e $2,5\text{ nm}$, a qual corresponde aos vértices formados pelos átomos mais distantes entre si. Com o aumento da temperatura para 400 K , uma diferença surge entre os nanoclusters de Au_{38} e Au_{40} . Para Au_{38} , essa temperatura

Figura 22 – Função de distribuição radial, $g(r)$, e número de átomos para as regiões de *core* e superfície dos nanoclusters de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} obtidos por RBHMC para as temperaturas 300, 400, 500 e 600 K nas simulações indicadas na Tabela 8.

Fonte: Autoria própria.

é suficiente para promover a migração de um átomo do *core* para a superfície, resultando na formação de uma estrutura tetraédrica formada por 4 átomos no interior de Au_{38} . Por outro lado, para Au_{40} , a estrutura T-bipiramidal ainda é resistente à temperatura de 400 K, de modo

que a migração de um átomo do *core* para a superfície e formação do *core* tetraédrico ocorre somente com a temperatura de 500 K. Desse modo, nos esquemas de temperatura para 500 K $\rightarrow$ 300 K e 600 K $\rightarrow$ 300 K, as distribuições entre 1,0 e 2,5 nm para Au₃₈ e Au₄₀ correspondem ao *core* formado por uma estrutura tetraédrica estável, em torno da qual os átomos da superfície interagem em uma dinâmica característica aos efeitos de temperatura.

Sob a temperatura de 300 K a superfície dos nanoclusters de Au₃₈ e Au₄₀ apresenta um comportamento flexível em torno dos átomos de *core*, como pode ser observado pelas distribuições $g(r)$ mais definidas em determinados intervalos de r . Por outro lado, em temperaturas acima de 500 K é possível observar uma mobilidade maior dos átomos, permitindo o movimento de translação de alguns átomos na superfície do nanocluster. Esse comportamento é observado a partir da supressão das distribuições de $g(r)$ nas regiões mais distantes do centro de gravidade. Além disso, a resistência dos nanoclusters de Au₃₈ e Au₄₀ aos efeitos de temperatura, sobretudo nas temperaturas acima de 300 K, pode ser observada na maior variação do número de átomos nas regiões de *core* e superfície para o sistema de Au₄₀. Uma vez que o monitoramento é feito a partir de um raio de corte definindo a região de *core* apenas pela distância a partir do centro de gravidade do nanocluster, as variações abruptas no número de átomos indicam uma mobilidade maior dos átomos em Au₄₀ transpondo o raio que define as duas regiões. Isso pode ser explicado pela quantidade adicional de 2 átomos em Au₄₀ com relação ao sistema de Au₃₈, uma vez que esses átomos adicionais estão ocupando a região da superfície, resultando em um volume maior envolvendo a mesma quantidade de átomos na região do *core* (4 átomos em configuração tetraédrica).

5.4.2 Tempo de Vida de Ligação

A caracterização dinâmica dos átomos foi obtida a partir do cálculo de BLT, como apresentado na Figura 23 para os nanoclusters de Au₂₅, Au₃₈ e Au₄₀ obtidos por RBHMC nos esquemas de temperaturas a 400 K $\rightarrow$ 300 K, 500 K $\rightarrow$ 300 K e 600 K $\rightarrow$ 300 K. Para facilitar a interpretação dos eventos, os dados estão apresentados considerando o valor médio de todas as simulações a 300 K, evoluindo então para as temperaturas mais altas. É importante mencionar que somente partes das trajetórias termalizadas em cada temperatura foram utilizadas no cálculo de BLT, ou seja, foi considerado o tempo de simulação apenas após 3 ps dentro da respectiva temperatura.

Os valores de BLT foram obtidos para as interações *core-core* (τ_{cc}), *core--superfície* (τ_{cs}) e *superfície-superfície* (τ_{ss}), de modo que as relações de mobilidade entre os átomos nas regiões combinadas foram determinadas separadamente. Em todas as simulações, os resultados mostram uma convergência para todos os valores de τ_{cc} , τ_{cs} e τ_{ss} quando a temperatura aumenta, demonstrando como os efeitos relativos ao aumento da mobilidade dos átomos afeta as regiões *core* e superfície nos sistemas de Au₂₅, Au₃₈ e Au₄₀. Assim, em altas temperaturas, os valores de BLT para todos os átomos são próximos entre si, ou seja, independe da região. Desse modo, além

Figura 23 – Tempo de vida de ligação (τ) em picossegundos para as interações *core-core* (τ_{cc}), superfície-superfície (τ_{ss}) e *core-superfície* (τ_{cs}) para Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} obtidos por RBHMC nas trajetórias 400 K $\rightarrow$ 300 K, 500 K $\rightarrow$ 300 K, and 600 K $\rightarrow$ 300 K.

Fonte: Autoria própria.

da temperatura de fusão, os valores de BLT se tornam único para todo nanocluster, conforme a constante ocorrência de troca de posição entre os átomos do *core* e superfície.

Para a temperatura ambiente, os átomos da superfície de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} apresentam uma maior mobilidade quando comparados com os átomos de *core*, ou seja, comparando os valores de τ_{cc} com τ_{ss} e analisando as regiões distintamente. Além disso, em todas as temperaturas os resultados de τ_{cc} mostraram que a estrutura tetraédrica formando os *cores* de Au_{38} e Au_{40} são menos sensíveis aos efeitos de temperatura, como pode ser observado na estabilidade das ligações *core-core* a partir dos valores τ_{cc} . Para a estrutura T-bipiramidal, apenas a 300 K o *core* formado por 5 átomos é estável para os sistemas Au_{38} e Au_{40} , de modo que para o sistema de Au_{38} na temperatura de 400 K o valor de τ_{cc} corresponde à estrutura tetraédrica obtida após a transferência de um átomo para a superfície. Por outro lado, os nanoclusters de Au_{40} a 400 K, os quais indicam um *core* T-bipiramidal resistente a essa temperatura, apresentam uma redução no BLT de 12,88 ps (300 K) para 8,77 ps (400 K) devido à fluxionalidade da estrutura. Esse resultado demonstra que a temperatura de 400 K é suficiente para deformar a estrutura T-bipiramidal no interior do nanocluster de Au_{40} , sem fornecer energia suficiente para promover um átomo para a superfície. Esse comportamento confirma a maior estabilidade do *core* tetraédrico em comparação com o T-bipiramidal, uma vez que essa característica não é observada nos sistemas com estrutura tetraédrica no interior dos nanoclusters.

A dinâmica de interação *core-superfície* foi analisada a partir dos valores de τ_{cs} , de modo que possíveis movimentos independentes entre as duas regiões pode ser observado em função da temperatura. Os resultados mostraram que os átomos de *core* estão fracamente ligados

Figura 24 – Desvio médio quadrático para as regiões de *core* (co.) e superfície (su.) dos nanoclusters de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} obtidos por RBHMC a 300 K (termalização por 100 ps) e para os esquemas de temperaturas definidos na Tabela 8, 400 K $\rightarrow$ 300 K, 500 K $\rightarrow$ 300 K and 600 K $\rightarrow$ 300 K por 50 ps para cada temperatura.

Fonte: Autoria própria.

aos átomos da superfície, como pode ser observado para os menores valores de τ_{cs} em todas as temperaturas quando comparados com as interações do tipo τ_{cc} e τ_{ss} . Para Au_{38} e Au_{40} , as estruturas T-bipiramidal e tetraédrica no *core* apresentaram um movimento relativo com relação à região de superfície, embora exista uma limitação imposta pelo efeito de encapsulamento. Desse modo, os resultados indicaram as ligeiras mudanças da orientação das estruturas no interior dos nanocluster por movimentos de rotação, e, assim, produzindo um movimento fluxional entre as duas regiões. Além disso, para as simulações de MD das estruturas de pGMC, o *core* tetraédrico segue a mesma tendência com relação às estruturas obtidas por RBHMC. No entanto, para o pGMC de Au_{40} com configuração *core*-superfície em $\text{Au}_3@Au_{37}$, a configuração triangular com 3 átomos apresenta um alto estiramento das ligações entre os átomos de *core* ($\tau_{cc} = 5,29$ ps), o qual é devido ao baixo empacotamento dos átomos no interior da estrutura. Por outro lado, os valores de BLT para τ_{ss} e τ_{cs} seguem as mesmas tendências dos sistemas com *core* tetraédrico. Todos os valores numéricos de BLT para as estruturas obtidas por RBHMC e pGMC podem ser consultados na Tabela 21 do Apêndice D.

Os resultados de BLT são corroborados com a análise de desvio médio quadrático

(*root-mean square deviation* – RMSD) mostrada na Figura 24. Os resultados mostraram uma diferença no perfil das curvas de RMSD quando comparamos Au₂₅ com Au₃₈ e Au₄₀. Uma vez que as estruturas de Au₂₅, os maiores deslocamentos ocorrem para os átomos da superfície, demonstrando a característica ausência de fluxionalidade e mudança de orientação na região do *core* formada por apenas um átomo. Por outro lado, o comportamento oposto foi observado nos nanoclusters de Au₃₈ e Au₄₀, nos quais a dinâmica dos átomos de *core* com estruturas tetraédrica e T-bipiramidal, ou seja, fracamente ligados aos átomos da superfície, se reflete no perfil das curvas de RMSD em todas as temperaturas. Devido à fluxionalidade dos átomos na região de *core* com seu movimento relativo, o comportamento flexível da região da superfície se reflete nas curvas de RMSD sempre abaixo dos átomos do *core*.

5.5 Superfície de Energia Livre

A superfície de energia (FES) livre dos nanoclusters de Au₂₅, Au₃₈ e Au₄₀ foi obtida utilizando as projeções de *sketch-map* para representação do espaço configuracional dos sistemas. Para cada tamanho de nanocluster foram utilizadas todas as amostragens obtidas em cada esquema de temperatura na Tabela 8 para construção dos *landmarks*. Desse modo, com as projeções de *sketch-map* juntas em todas as temperaturas, o método de MBAR foi aplicado para o cálculo das diferença de energia livre, $\Delta F(k_B T)$, na temperatura de 300 K. Esse procedimento é possível com MBAR uma vez que o método estima a energia livre do sistema a partir da contribuição estatística de múltiplos estados termodinâmicos, ou seja, no caso dos nanoclusters, para as múltiplas regiões do espaço configuracional visitadas em cada esquema de temperaturas. Com base nesse princípio, estruturas amostradas em altas temperaturas em regiões de baixa densidade contribuem menos do que regiões de maior densidade em temperaturas mais baixas. A Figura 25 apresenta as distribuições $n(D_{ij})$ (linhas vermelhas) das distâncias D_{ij} no espaço de altas dimensionalidades, e, ainda, as funções sigmóide para cada sistema Au₂₅, Au₃₈ e Au₄₀ amostradas nas simulações de MD em todas as temperaturas.

Os pontos de inflexão das funções sigmóide – definidos por σ – determinam a distância máxima entre as estruturas consideradas similares, enquanto além dessa distância a distribuição aumenta o caráter de dissimilaridade entre as estruturas. As projeções à direita e abaixo na Figura 25 mostram um exemplo de *landmarks* selecionados e projetados em um espaço de duas dimensões para as estruturas de Au₄₀, na qual é possível observar que pontos de *landmarks* compreendem todas as regiões amostradas em todas as temperaturas indicadas na Tabela 8. Assim, os modelos de *landmarks* para Au₂₅ foram minimizados a partir dos parâmetros $\sigma = 3, 5$, $A = 12$ e $B = 4$ da função sigmóide $F_{a,b,\sigma}(D_{ij})$ como representada na Figura 25. Para Au₃₈, os parâmetros de $F_{a,b,\sigma}(D_{ij})$ foram $\sigma = 3, 5$, $A = 12$ e $B = 10$, e para Au₄₀ foram $\sigma = 3, 7$, $A = 12$ e $B = 6$. Todas as projeções segue o mesmo valor de $\sigma = 3, 5$ para $f(d_{ij})$ no espaço euclidiano de baixa dimensões, mas com valores pré determinados em $a = 1$ e $b = 2$. Ainda na Figura 25, estão representados um exemplo de projeção para os 500 de *landmarks*, cada um

Figura 25 – Distribuições de distâncias, $n(D_{ij})$, no espaço de 13 dimensões dos nanoclusters de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} usadas nas projeções de *sketch-map* amostrados a partir dos esquemas de temperaturas da Tabela 8. A função sigmóide em cada uma das distribuições é definida pelos parâmetros a , b e σ da função $F_{a,b,\sigma}(D_{ij})$. No lado direito inferior, exemplo de projeção de 500 pontos de *landmarks* selecionados para minimização da função de estresse, χ^2 .

Fonte: Autoria própria.

correspondendo a uma estrutura selecionada aleatoriamente dentre todas as simulações de MD da Tabela 8 para Au_{40} , a partir dos quais a função χ^2 das estruturas no espaço de 13 dimensões é minimizada.

À esquerda na Figura 26 está representada a FES calculada a 300 K com relação à região de menor energia, ou seja, $F(k_B T) = 0$, e construída a partir das coordenadas de *sketch-map* de todas as estruturas de Au_{25} em cada esquema de temperatura. À direita, estão projetadas as estruturas para cada 10 passos de MD (para cada 0,1 ps) a partir dos esquemas de temperatura em cada trajetória T_1 , T_2 , T_3 e T_4 identificadas pelas cores da legenda. A projeção permite observar as regiões do espaço configuracional para cada uma das temperaturas, indicando as regiões de *overlap* entre as distribuições, e, ainda, as regiões de maior densidade, contribuindo para a formação dos mínimos locais. A FES dos sistemas de Au_{25} apresenta duas regiões de mínimo local separando as estruturas indicadas por Au_{25}^a e Au_{25}^c , com as diferenças entre

as coordenações atômicas indicadas pelos respectivos histogramas. As estruturas da região indicada por Au_{25}^b apresenta uma configuração intermediária conectando os mínimos locais, na qual pode-se notar as diferenças na disposição dos átomos na superfície quando as estruturas são comparadas entre si. Por exemplo, a estrutura Au_{25}^a apresenta uma superfície com uma conformação localmente planar, conectando diferentes lados do nanocluster, no entanto, os átomos na parte de baixo do nanocluster possuem uma configuração mais desordenada do que na parte superior.

A estrutura Au_{25}^c representa um conjunto de configurações com uma conformação triangular no topo do nanocluster, a qual induz a uma estrutura do tipo tubular com um aspecto remanescente à conhecida configuração tubular do pGMC de Au_{24}^- , como proposto na literatura.³⁹ As principais diferenças entre as estruturas indicadas por Au_{25}^c é a conectividade dos átomos na parte de baixo da representação, ou seja, a estrutura é mais desordenada. É possível sugerir que a conversão entre as estruturas Au_{25}^a e Au_{25}^c ocorre a partir do rompimento das ligações da conformação triangular no topo da estrutura Au_{25}^c , resultando nas conformações localmente planares com conectividades descritas pelas regiões mais distantes do centro de gravidade do nanocluster, como indicado nos gráficos de $g(r)$. Portanto, a FES permite analisar a estabilidade do sistema e as principais características estruturais das regiões relativas às projeções de *sketch-map*. O resultado indica que as estruturas de maior estabilidade oscilam em torno da configuração Au_{25}^c , aumentando a dissimilaridade nas regiões em torno do mínimo de energia livre. Por outro lado, a configuração Au_{25}^a pode ser considerada uma estrutura meta-estável para os sistemas de Au_{25} , de modo que, sob o efeito de temperatura, a probabilidade de amostragem dessas configurações se correlaciona com a amplitude da temperatura.

Na Figura 27, a FES foi calculada a 300 K para Au_{38} (à esquerda) e Au_{40} (à direita) utilizando as projeções de *sketch-map* para as configurações amostradas em todas as temperaturas. Para as estruturas de Au_{38} , a região de mínimo no topo da FES corresponde às estruturas de baixa simetria representadas pela estrutura Au_{38}^a , cuja região de *core* é composta por 5 átomos na configuração T-bipiramidal. Essa região corresponde ao conjunto de estruturas resistentes à temperatura de 300 K da trajetória de termalização, no entanto, a região inferior da FES corresponde a um extenso conjunto de estruturas formadas a partir da migração de um átomo do *core* T-bipiramidal para a superfície. Desse modo, a barreira entre o mínimo superior da FES e a região inferior é facilmente superada nos sistemas de Au_{38} já na temperatura de 400 K. Assim, o mínimo relativo às estruturas representadas por Au_{38}^a indica um sistema meta-estável aprisionado a 300 K, no qual, considerando o tamanho das trajetórias ao longo dos 100 ps de simulação, existe uma probabilidade associada à amostragem dessas configurações.

A região inferior central é composta por todos os conjuntos de estruturas amostradas nas temperaturas de 400 K, 500 K e 600 K por 50 ps, e ainda, pelas estruturas de termalização a 300 K após cada uma dessas temperaturas. Em cada simulação, uma vez que a migração do átomo de *core* para superfície ocorre muito rápido a 400 K, a barreira entre as regiões

Figura 26 – À esquerda, energia livre calculada a 300 K via MBAR para todas as estruturas de Au_{25} amostradas em todas as temperaturas em função das coordenadas de *sketch-map*. As estruturas representadas e seus respectivos histogramas de coordenação foram selecionadas a partir das regiões indicadas sobre as coordenadas de *sketch-map*. O átomo central das estruturas está indicado pela cor azul, enquanto os átomos de superfície pela cor amarela. À direita, projeção das coordenadas de *sketch-map* para cada 10 passos de MD, ou seja, para cada 0,1 ps, a partir dos esquemas de temperatura em cada trajetória T definida na Tabela 8.

Fonte: Autoria própria.

superior e a central inferior da FES não é muito bem descrita, como pode ser observado pela região aproximadamente *flat* na FES. Esse resultado é devido ao alto valor de energia para a transição entre as duas regiões, uma vez que a estrutura não foi capaz de retornar para um *core* T-bipiramidal ao longo da trajetória mesmo em temperaturas mais altas. Portanto, embora as estruturas de *core* T-bipiramidal sejam resistentes à temperatura de termalização, a transição para configurações de *core* tetraédrico ocorre por um processo irreversível.

As diferentes conformações dos átomos na região de superfície nos sistemas de Au_{38} levam a amostragem para um grande número de configurações, as quais são consideradas diferentes pelo *sketch-map* para pontos muito afastados entre si. Para as regiões na parte inferior da FES, embora tenham em comum a ocorrência do *core* tetraédrico estável, como é possível notar nas representações em Au_{38}^b e Au_{38}^c , as principais diferenças estão na região da superfície, o qual pode ser explicado pela relativa mobilidade dos átomos sob os efeitos de temperatura. Nesse sentido, uma das características que o *sketch-map* foi capaz de distinguir do ponto de vista da superfície dos nanoclusters, por exemplo, pode ser observada na conformação das estruturas amostradas no mínimo indicado por Au_{38}^b , o qual é ligeiramente esférico. Por outro lado, na região indicada por Au_{38}^c as estruturas apresentam conexões localmente planares entre

Figura 27 – Na parte superior, superfícies de energia livre calculadas a 300 K via MBAR a partir das coordenadas de *sketch-map* para todas as estruturas amostradas de Au_{38} (esquerda) e Au_{40} (direita). As estruturas de pGMC obtidas por MD estão indicadas por Au_{38}^J e Au_{40}^J , onde Au_{40}^{J1} e Au_{40}^{J2} são as estruturas de *core* tetraédrico (4 átomos) e triangular (3 átomos). As estruturas representadas e seus respectivos histogramas de coordenação foram selecionadas nas regiões indicadas pelas coordenadas de *sketch-map*. Os átomos de *core* estão indicados pela cor azul, e os de superfície pela cor amarela. Abaixo, estão os erros estatísticos estimados para cada uma das regiões das FES acima.

Fonte: Autoria própria.

diferentes lados da partícula. Esse comportamento pode ser observado pelas barreiras energéticas relativamente baixas (em comparação com a separação das estruturas T-bipiramidal) entre as estruturas com *core* tetraédrico, demonstrando o caráter flexível da região de superfície em torno do *core*. Essas regiões foram indicadas pelas análises de $g(r)$ como as distribuições mais

distantes do centro de gravidade das partículas (entre 5,0 e 7,0 Å), indicando a presença de vértices de conectividade com átomos de baixa coordenação (como indicado pelos histogramas de coordenação).

A região de mínimo indicada pela representação $\text{Au}_{38}^{\text{J}}$ corresponde à principal região da FES visitada pela estrutura de pGMC,¹ correspondendo principalmente às estruturas amostradas em 300 K. Pode-se notar que a barreira entre o mínimo indicado por $\text{Au}_{38}^{\text{J}}$ e a região central é maior do que entre os mínimos da região central. No entanto, como pode ser visto na projeção das estruturas $\text{Au}_{38}^{\text{J}}$ por temperatura na Figura 28, o pGMC é também amostrado de modo concentrado nas regiões próximas às configurações indicadas por $\text{Au}_{38}^{\text{c}}$, indicando uma relativa similaridade entre as estruturas a partir da análise feita pelo *sketch-map*. Por outro lado, para 300 K a densidade de estruturas nas regiões indicadas para J_{38} (em azul, Figura 28) indicam uma forte estabilidade da estrutura de pGMC para $\text{Au}_{38}^{\text{J}}$.

A FES do sistema de Au_{40} está representada no lado direito da Figura 27, na qual foram consideradas todas as projeções de *sketch-map* nas temperaturas aplicadas às estruturas iniciais geradas por RBHMC e pGMC. O mínimo na região central, indicado pela configuração $\text{Au}_{40}^{\text{a}}$, corresponde às estruturas com *core* T-bipiramidal de 5 átomos amostradas em temperaturas de 300 e 400 K. Como observado nas distribuições de $g(r)$, embora o *core* T-bipiramidal nas estruturas de Au_{40} seja mais resistente aos efeitos de temperatura, a maior mobilidade dos átomos na estrutura Au_{40} produz toda extensão de configurações no mínimo indicado pela estrutura $\text{Au}_{40}^{\text{a}}$. Esses resultados mostram também que a fluxionalidade observada para o *core* T-bipiramidal é refletida na maior extensão da bacia indicada por $\text{Au}_{40}^{\text{a}}$, uma vez que as estruturas se diferenciam com mais facilidade, e, portanto, indicando também a sensibilidade do *sketch-map* na apreensão dessas variações estruturais. O aumento da temperatura a 500 K resulta em estruturas com *core* tetraédrica formadas a partir da promoção de um átomo para a superfície, como pode ser observado em toda região inferior da FES com mínimo indicado pela configuração $\text{Au}_{40}^{\text{b}}$. Além disso, como pode ser visto na Figura 28, foi observada uma predominância das trajetórias T_1 e T_2 (em preto, azul turquesa e verde) nas temperaturas de 300 e 400 K $\rightarrow$ 300 K na parte superior da projeção, enquanto na parte inferior, as estruturas de *core* tetraédrico das trajetórias T_3 e T_4 (pontos nas cores laranja, marrom, vermelho e lilás) nas temperaturas 500 $\rightarrow$ 300 K e 600 K $\rightarrow$ 300 K predominam.

Na FES da Figura 27, as estruturas baseadas no *core* tetraédrico correspondem ao mínimo na região de alta densidade indicada pelo mínimo da estrutura $\text{Au}_{40}^{\text{b}}$, obtida principalmente a partir das simulações com temperaturas iniciais de 500 K e 600 K, como definidas nos esquemas de trajetórias. Para as estruturas de pGMC de Au_{40} encontradas por Jiang e Walter,¹ utilizadas em simulações de MD para temperaturas de 600 K $\rightarrow$ 300 K, as estruturas representadas por $\text{Au}_{40}^{\text{J1}}$ aparecem em um mínimo quase isolado na região inferior esquerda da FES, geradas principalmente nas simulações a 300 K. O caminho na FES que conecta com o mínimo indicado por $\text{Au}_{40}^{\text{b}}$ possui uma baixa densidade de projeção, sugerindo uma alta estabilidade das estruturas

$\text{Au}_{40}^{\text{J1}}$ com *core* tetraédrico a 300 K, como indicado na Figura 28 para a trajetória $J_{40,1}$ por temperatura (em azul). Por outro lado, a 600 K as projeções de para $\text{Au}_{40}^{\text{J1}}$ foram alocadas predominantemente em torno do mínimo indicado por $\text{Au}_{40}^{\text{b}}$ (dispersão de pontos em amarelo), o qual é um resultado dos efeitos entrópicos de desordem do sistema em altas temperaturas. Por outro lado, quando a temperatura retorna para 300 K, as estruturas rapidamente convergem para as configurações em torno da região de $\text{Au}_{40}^{\text{J1}}$, demonstrando a recuperação das estruturas de pGMC oscilando sob os efeitos de temperatura. Uma característica importante da FES nessa região, embora esteja descrevendo as estruturas de pGMC a 300 K, é que devido à baixa densidade dos pontos projetados pelo *sketch-map* a contribuição estatística é pequena no cálculo de energia por MBAR. É importante mencionar que esse resultado não é uma deficiência dos métodos utilizados no cálculo da FES, uma vez que a extensão da trajetória $J_{40,1}$ permitiria incrementar a região em $\text{Au}_{40}^{\text{J1}}$. No entanto, em um nível de MD *ab initio*, é preciso considerar o aumento do custo computacional do conjunto de simulações.

Para a segunda estrutura de Jiang indicada por $\text{Au}_{40}^{\text{J2}}$ com *core* triangular, também usado nas simulações de MD, o mínimo indicado sugere uma considerável estabilidade dessas estruturas sob o efeito de temperaturas. Esse resultado também é observado na Figura 28 com a alta concentração dos pontos da trajetória $J_{40,2}$ para 300 K (pontos em rosa). A ausência de fluxionalidade entre átomos de *core* triangular, uma vez que não há abertura da estrutura triangular de 3 átomos, contribui para uma similaridade maior entre as estruturas a 300 K, como pode ser observado pela região de mínimo (alta densidade) indicada por $\text{Au}_{40}^{\text{J2}}$. É importante mencionar que nenhuma estrutura triangular com 3 átomos no *core* foi visitada a partir da estrutura de Au_{40} obtida por RBHMC, mesmo na temperatura mais alta de 600 K. Por outro lado, é possível que em temperaturas ainda maiores e prolongando a amostragem por MD, a transferência de um átomos da superfície para o *core*, e, então, levando à formação da estrutura tetraédrica. No entanto, esse resultado indica que as configurações baseadas na estrutura representada por $\text{Au}_{40}^{\text{J2}}$ corresponde a uma região de meta-estabilidade, uma vez que essas estruturas resistentes sob fortes efeitos de temperatura.

Na parte inferior da Figura 27 estão representados os erros estatísticos da FES para Au_{38} e Au_{40} obtido do cálculo de energia livre por MBAR. O erro é calculado sobre regiões onde há uma estimativa para a energia livre, e uma análise mais criteriosa permitiu observar que as regiões de mínimo possuem um erro muito pequeno. Por outro lado, nas regiões de contorno aos mínimos da FES, correspondendo às inclinações nos vales da FES, os erros são maiores, o qual é devida à dificuldade em descrever regiões de transição com dados de altas dimensionalidades. Além disso, outro erro considerável ocorre para as regiões com baixa densidade de amostragem, como na região de transição entre as estruturas $\text{Au}_{38}^{\text{a}}$ e $\text{Au}_{38}^{\text{b}}$. No entanto, é importante mencionar que embora seja complicado analisar a magnitude do erro no método MBAR a partir de comparações entre a topologia da FES e a baixa densidade de amostragem, a magnitude global do erro com relação aos valores de ΔF se mostrou satisfatória. Portanto, com relação a diferença de energia entre os mínimos e as barreiras de transição em torno de $\Delta F \approx 30k_{\text{B}}T$, os erros não foram

Figura 28 – Na parte superior, projeções de *sketch-map* para todas as estruturas de Au_{38} e Au_{40} amostradas a partir do esquema de temperaturas da Tabela 8 para cada 10 passos de MD, ou seja, para cada 0,1 ps. Na parte inferior, as mesmas projeções de *sketch-map* para Au_{38} e Au_{40} dadas por número de átomos na região do *core*.

Fonte: Autoria própria.

maiores do que 3,3 % dessa diferença.

A Figura 28 (superior) mostra as projeções das estruturas de Au_{38} e Au_{40} para cada 10 passos de MD identificando as temperaturas de amostragem pelas cores indicadas. As projeções permitem observar as regiões de *overlap* entre as trajetórias, e, ainda, fornecem uma perspectiva qualitativa de como essas regiões contribuem para o cálculo da FES pela técnica de MBAR. Portanto, é possível notar a correlação entre as magnitudes da densidade de pontos projetados (compondo principalmente as regiões identificadas como mínimos de energia livre) e a magnitude de ΔF obtido nas superfícies de energia da Figura 27.

É possível analisar os aspectos estruturais dos nanoclusters relacionando suas propriedades estruturais com as estruturas representadas nas projeções de *sketch-map*. Essa estratégia permite investigar não apenas a similaridade das estruturas, mas os aspectos estruturais que levam à semelhança morfológica. Por exemplo, a parte inferior da Figura 27 mostra o número de átomos no *core* das estruturas de Au₃₈ e Au₄₀ projetadas, diferenciadas por *core* triangular de 3 átomos, tetraédrico de 4 átomos e T-bipiramidal de 5 átomos. Desse modo, com essas projeções foi possível estimar o percentual de tempo ($t\%$) em que as estruturas apresentam configurações T-bipiramidal, tetraédrica ou triangular para a região do *core*. Assim, utilizando a probabilidade (P_i) de amostragem dessas configurações, definida por

$$P_i = \frac{e^{\Delta F_i}}{\sum_j e^{\Delta F_j}}, \quad \text{levando a} \quad t\% = P_i \cdot 100\%, \quad (5.1)$$

onde, $e^{\Delta F_i}$ é o fator de Boltzmann para as regiões com 3, 4 e 5 átomos no *core* como indicado na Figura 28. ΔF_i são as diferenças de energia livre calculadas com MBAR para as regiões por número de átomos de *core*, e $\sum_j e^{\Delta F_j}$ é a soma do fator de Boltzmann para as energias livres de toda FES.

Considerando todas as trajetórias esquematizadas na Tabela 8 compondo um *ensemble* generalizado nos respectivos tempos dedicados para cada temperatura, as estruturas Au₃₈ permaneceram 38,34 % como *core* T-bipiramidal, enquanto o *core* tetraédrico em 61,66 % do tempo. Para as estruturas de Au₄₀, os percentuais de tempo foram 23,88 % para o *core* trigonal com 3 átomos, 55,20 % para o tetraédrico e 20,92 % para T-bipiramidal.

5.6 Distribuição de Cargas e Estabilidade do Core

Para analisar a correlação entre a distribuição de cargas nos nanoclusters ao longo das simulações de MD e a estabilidade das conformações tetraédrica e T-bipiramidal, as cargas totais de Hirshfeld foram analisadas em todas as trajetórias, nas quais as regiões de *core* e superfície foram monitoradas. Para todas as trajetórias de Au₂₅, Au₃₈ e Au₄₀, as cargas de Hirshfeld na Figura 29 apresentam a predominância de um *core* catiônico e uma superfície aniônica durante as simulações, as quais são independentes da configuração das estruturas. Esse resultado indica não apenas uma contribuição da interação de Coulomb entre a superfície e o *core* das estruturas, mas também pode exercer um importante papel na estabilização das conformações tetraédricas e T-bipiramidal na região do *core*.

A partir desse resultado, a estabilidade do *core* foi analisada em função da carga total, correlacionando a energia relativa total para as estruturas Au₄ e Au₅ em conformações tetraédricas e T-bipiramidal catiônicas em comparação com suas respectivas configurações planares com mesmo estado de carga. Para os estados neutros de Au₄ e Au₅, as estruturas mais estáveis são reportadas na literatura como planar e trapezoidal,¹⁸⁵ respectivamente. Na presente análise, as estruturas foram previamente otimizadas com PBE+MBD na qual as estruturas em duas

Figura 29 – Cargas totais de Hirshfeld para as regiões de *core* (linhas azuis) e superfície (linhas vermelhas) em todos esquemas de temperaturas para os nanoclusters de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} obtidos por RBHMC. A sequência de temperaturas está indicada para cada etapa na trajetória de MD.

Fonte: Autoria própria.

dimensões também permaneceram mais estáveis, embora tem sido reportado que as correções do tipo MBD favoreçam estruturas tridimensionais para clusters de poucos átomos. A Figura 30 mostra a energia relativa em função da carga positiva dos clusters de Au_4 e Au_5 com geometria fixa, inicialmente calculada considerando a equivalência entre cargas e estruturas comparadas. Foi observado que a partir de $1,5e$ a estrutura tetraédrica para Au_4 torna-se mais estável do que a pGMC neutra, seguindo a tendência de estabilização com o aumento da carga positiva. Por outro lado, a maior estabilidade da estrutura T-bipiramidal de Au_5 em relação à estrutura trapezoidal é observada somente a partir de $2,0e$. As diferentes magnitudes das cargas em comparação com as cargas de Hirshfeld nos nanoclusters é devido ao caráter qualitativo das cargas de Hirshfeld, no entanto, a análise é robusta com relação à qualidade do conjunto de funções base utilizado na solução das equações de KS.³⁵¹

Com base nesses resultados, as frequências vibracionais dos sistemas otimizados com critério de força em $1,0 \times 10^{-8} \text{ eV/\text{\AA}}$ e energia total $1,0 \times 10^{-9} \text{ eV}$ foram calculados em função das estruturas em seus respectivos estados de carga. A frequência vibracional é calculada através

Figura 30 – Energias relativas e representações das estruturas tetraédrica e T-bipiramidal dos clusters de Au_4 e Au_5 com relação às suas respectivas configurações planares.

Fonte: Autoria própria.

do método de diferenças finitas considerando a segunda derivada da E_{tot} (matriz hessiana) obtida das equações de KS, na qual foi aplicado um deslocamento do equilíbrio de 0,001 Å. No FHI-AIMS, as frequências vibracionais são calculadas com base na aproximação harmônica pelo processo de diagonalização da matriz hessiana construída numericamente, sendo calculadas a partir da raiz quadrada dos autovalores da matriz hessiana. Portanto, frequências reais (positivas) correspondem a estruturas de mínimo local, enquanto que se todas as frequências forem imaginárias (obtidas de auto valores negativos) a estrutura corresponde a um máximo na superfície de energia potencial. Além disso, frequências negativas e positivas para uma determinada estrutura podem indicar possíveis estados de transição (pontos de sela).

Partindo da estrutura Au_4 tetraédrica, o cálculo de otimização geométrica para diferentes estados de carga reproduziu a estabilidade estrutural apresentada na Figura 30. Conforme apresentado na Figura 31, onde estão representados os $3N - 6$ ($N \equiv$ número de átomos) modos vibracionais, a estrutura Au_4 estabiliza na conformação tetraédrica a partir do estado de carga total em +0,8e. Em estados de carga ligeiramente inferiores, como +0,7e, a estrutura Au_4 tetraédrica converge para uma estrutura com a conformação planar, e para estados de cargas inferiores, se aproximando de +0,0e as estruturas estabilizam em conformações planares com ligeiras variações no comprimento de ligação. Por outro lado, as estruturas trapezoidal e T-bipiramidal de Au_5 não apresentam transições entre si com relação ao estado de carga. Desse modo, as estruturas trapezoidal e T-bipiramidal são estáveis em toda extensão de estados de carga calculadas, 0,0 e +3,0e. Desse modo, para os clusters de Au_5 em configurações trapezoidal e T-bipiramidal, as frequências vibracionais mostraram que ambas estruturas são mínimos locais em todos os estados de carga, como pode ser observado pelas frequências reais em todos os estados de carga.

É importante mencionar que as frequências com valores aproximadamente nulos, como indicado nas frequências sobre a linha pontilhada da Figura 31, correspondem aos modos transla-

Figura 31 – Frequências vibracionais para as estruturas Au_4 e Au_5 otimizadas em função da carga total do sistema. À esquerda, estruturas planar (vermelho) e tetraédrica (azul) de Au_4 . À direita, as estruturas trapezoidal (preto) e T-bipiramidal (verde) de Au_5 .

Fonte: Autoria própria.

cionais e rotacionais dos clusters. Desse modo, as frequências vibracionais reais são apresentadas por valores necessariamente positivos com magnitude dependente do modo vibracional avaliado. Assim, uma característica explícita comparando as frequências dos clusters, consiste na maior quantidade de modos vibracionais para os clusters de Au_5 em ambas configurações quando comparado com Au_4 , o qual é devido à correlação entre quantidade de átomos e os graus de liberdade relativo à quantidade de modos vibracionais.

Para avaliar a instabilidade da estrutura Au_4 tetraédrica para estados de carga próximos à neutralidade, e, assim, demonstrando a robutez da estrutura para cargas acima de $+0,8e$, as frequências vibracionais de estruturas tetraédricas neutras e catiônicas foram calculadas. A Figura 32 apresenta as curvas de potencial em função da distância d entre os átomos na estrutura tetraédrica simétrica, indicando os valores de comprimento de ligação com menor energia para os estados de carga em $0,0$, $+1,0$ e $+2,0e$. Uma vez que a estrutura de Au_4 tetraédrica converge para uma configuração planar em estados de carga próximos de $0,0$, a curva de potencial com mínimo em $2,76 \text{ \AA}$ garante que a estrutura tetraédrica simétrica de menor energia foi utilizada no cálculo de frequência vibracional. Assim, na figura à direita, as frequências vibracionais reais para os estados de carga em $+1,0$ e $+2,0e$ indicam a estabilidade da estrutura tetraédrica, como já observado na Figura 31. No entanto, a estrutura tetraédrica neutra apresenta frequências vibracionais imaginárias (negativas), como indicado pelas frequências em (a), (b), (c) e (d). Apenas as frequências vibracionais indicadas por (e) e (f) são reais, enquanto todas as frequências no interior da região em vermelho correspondem aos modos rotacionais e translacionais.

Portanto, esse conjunto de resultados justificam as morfologias dos *cores* tetraédrico e T-bipiramidal observados nas estruturas estáveis e meta-estáveis dos nanoclusters de Au_{38} e

Figura 32 – À direita, energia relativa para o cluster de Au_4 tetraédrico em função da distância d de ligação para as cargas $0,0e$, $+1,0e$ e $+2,0e$. As linhas verticais tracejadas marcam as distâncias d para os mínimos de energia em cada carga total. À esquerda, frequências vibracionais em função das cargas $0,0e$, $+1,0e$ e $+2,0e$ para a estrutura tetraédrica. A região em vermelho corresponde às frequências relativas aos modos translacionais e rotacionais.

Fonte: Autoria própria.

Au_{40} sob efeitos de temperatura, os quais apresentaram considerável estabilidade em função dos estados de carga quando comparados com seus isômeros bidimensionais. Além disso, é preciso levar em consideração, além dos efeitos da carga, as interações dessas configurações na região de *core* com a superfície flexível dos clusters, de modo que o efeito de empacotamento pode contribuir para a estabilização mais efetiva dessas configurações.

5.7 Discussão

O presente capítulo apresentou um estudo *ab initio* da dinâmica estrutural, estabilidade e meta-estabilidade de nanoclusters de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} utilizando o método de dinâmica molecular de Born–Oppenheimer. Dois conjuntos de estruturas de partida foram utilizadas para as simulações dinâmicas *ab-initio*, uma delas foram as estruturas de menor energia obtidas por RBHMC, e o segundo conjunto corresponde às estruturas pGMC de Au_{38} e Au_{40} reportadas na literatura.

A otimização estrutural por PBE+MBD dos dois conjuntos mostrou que o método de RBHMC forneceu estruturas de mínimo local, as quais se diferenciam das pGMC de Au_{38} e Au_{40} tanto pela relação entre o número de átomos nas regiões de *core*@superfície quanto pela morfologia das partículas. A estrutura de Au_{25} obtida por RBHMC mostrou que a configuração com apenas um átomo formando o *core* é mais estável do que estruturas com 2 átomos reportadas na literatura. Desse modo, a estrutura de partida em configuração $\text{Au}_{01}@\text{Au}_{24}$ de mínimo local para Au_{25} mostrou uma morfologia remanescente à pGMC de Au_{24}^- para o sistema aniônico com

24 átomos. Para os sistemas Au_{38} e Au_{40} de menor energia no conjunto obtido por RBHMC apresentaram menor estabilidade quando comparadas com as pGMC da literatura. A instabilidade dessas estruturas se deu sobretudo devido à configuração do *core* em T-bipiramidal com 5 átomos, enquanto nas pGMC, em ambos sistemas de Au_{38} e Au_{40} o *core* apresenta uma estrutura tetraédrica, cuja morfologia é ligeiramente seguida pelos átomos da superfície.

Utilizando os dois conjuntos de estruturas, uma amostragem estatística imparcial do espaço de fase foi realizada através das simulações de MD em vários esquemas de temperaturas. As superfícies de energia livre dos nanoclusters em temperaturas finitas foram calculadas a partir das coordenadas de *sketch-map*, da qual combinando com o método de MBAR permitiu a análise qualitativa da similaridade das estruturas estáveis e meta-estáveis como uma nova linguagem estatística. Desse modo, estruturas representativas foram identificadas levando em consideração os efeitos de temperatura na amostragem, por exemplo, a interação dinâmica entre as regiões de *core* catiônico e superfície aniônica dos nanoclusters. Nesse contexto, o sistema de Au_{25} apresentou uma alta mobilidade para a região de superfície aniônica devido à flexibilidade dos átomos que a compõe. Embora todas as configurações amostradas são constituídas por regiões de *core* catiônico com apenas um átomo, as estruturas com maior estabilidade oscilam em torno de configurações com superfícies localmente planares e do tipo tubular, demonstrando a resistência da temperatura da estrutura de partida com superfície similar à configuração tubular de Au_{24}^- .

Para os sistemas de Au_{38} e Au_{40} , as análises de tempo de vida de ligação para a interação *core*-superfície mostraram uma alta mobilidade relativa aos modos rotacionais das estruturas tetraédrica (4 átomos) e T-bipiramidal (5 átomos), enquanto que a superfície apresentou uma maior mobilidade, em outras palavras, um comportamento flexível, sobretudo na temperatura de 300 K. O aumento da temperatura mostrou uma conversão não reversível das estruturas com *core* de configuração T-bipiramidal para uma estrutura tetraédrica, consolidando a contribuição do *core* tetraédrico na estabilidade das estruturas em regimes de $T = 0$ K e temperaturas finitas. A análise da FES mostrou o efeito das conformações possíveis para as regiões de superfície, gerando regiões de maior espalhamento das projeções de *sketch-map*, e, ainda, da fluxionalidade da configuração T-bipiramidal formando o *core* principalmente das estruturas de Au_{40} . Além disso, foi possível observar as configurações preferenciais para Au_{38} e Au_{40} nas regiões de maior estabilidade e possíveis estados meta-estáveis, em torno das quais o sistema oscila sob os efeitos de temperatura indicando sobretudo a resistência da morfologia do *core*.

Nesse contexto, esses resultados demonstraram uma eficiência relativa do método RBHMC em fornecer estruturas de partida representativas para mínimos locais, mas que sob o efeito de temperaturas apresentaram — além de resistência estrutural — tendências à estabilidade a partir da formação do *core* tetraédrico observado nas estruturas de pGMC. Desse modo, a análise de população de cargas ao longo da simulação mostrou um perfil hegemônico de *core* catiônico e superfície aniônica, indicando a contribuição da parcela coulombiana para as ligações de *core*-superfície. A análise de frequência vibracional mostrou a correlação entre a estabilidade

das configurações tetraédrica e T-bipiramidal com o estado de cargas do *core*, justificando a preferência de estruturas tridimensionais em detrimento das suas conformações planares em fase gasosa.

Efeito de Ligantes na Estrutura de Clusters de Ouro em Temperaturas Finitas

*Nosso nome é legião, porque
somos muitos.*

Mc. 5:9

6.1 Introdução

O estudo da estabilidade termodinâmica de clusters de Au considerando os efeitos de ambientes realistas, tais como a presença de uma atmosfera composta por moléculas somada aos efeitos de temperatura, consiste em um dos maiores desafios no que tange à simulação computacional desses sistemas. A adição de moléculas adsorvidas na superfície dos clusters insere uma complexidade maior à SEP, bem como promove interações entre os ligantes e a superfície da partícula que afetam a dinâmica relativa aos efeitos de temperatura.

Do ponto de vista experimental, devido às particularidades das técnicas de caracterização envolvendo atmosfera e temperatura, em geral, o estudo de pequenos clusters de Au em fase gasosa é realizado para sistemas no modo catiônico ou aniônico,^{352,353} sobretudo devido à metodologia típica de técnicas de caracterização como espectrometria de massas e foto-elétron exigindo estados de carga positivo ou negativo.⁷⁸ No entanto, apenas recentemente foi possível o estudo desses sistemas no modo neutro, o qual constitui um grande avanço no entendimento das propriedades estruturais e eletrônicas dessas estruturas.⁵¹ Nesse contexto, existe uma grande necessidade de descrever atomisticamente clusters e nanoclusters não apenas sob o efeito de temperatura em fase gasosa, mas considerando diferentes níveis de saturação da atmosfera utilizando ligantes adsorvidos na estrutura.

Nesse capítulo,¹ serão apresentados os resultados de um estudo *ab initio* envolvendo

¹ Os resultados discutidos neste capítulo fazem parte do segundo projeto desenvolvido no Departamento de Teoria do *Fritz-Haber Institute* durante o estágio no exterior.

clusters de Au_{13} em diferentes graus de saturação para atmosferas de CO. Clusters de Au_{13} apresentam considerável mobilidade mesmo em baixas temperaturas, por exemplo, em torno de 100 K, na qual é possível a transformação entre estruturas descritas por mínimos na superfície de energia potencial separadas por pequenas energias em eV. Além disso, devido ao alto custo computacional envolvido no cálculo de MD para longas trajetórias de nanoclusters, clusters com Au_{13} constituem uma abordagem adequada uma vez que suas dimensões de tamanho ainda permitem a existência de isômeros com átomos formando uma região de *core*, como a configuração icosaédrica. Por outro lado, a adição de ligantes nesses sistemas requer um cuidado maior no passo de tempo utilizado nas simulações de dinâmica molecular, principalmente devido às frequências vibracionais de mais alta energia, como, por exemplo, para ligantes de CO.¹⁷⁵

6.2 Parâmetros Computacionais e Configurações Atômicas

Inicialmente, diferentes estruturas de Au_{13} em fase gasosa obtidas no estudo de Piotrowski *et. al.*⁷¹ foram reotimizadas com DFT utilizando os funcionais PBE e PBE+MBD (funcional com van der Waals).²²² A inclusão das correções de vdW descrevendo os efeitos de anisotropia dos clusters permitiu uma análise mais detalhada das energias relativas entre as estruturas, tendo em vista que no estudo de Piotrowski *et. al.* uma configuração planar 2D é a mais estável para o funcional PBE. Por outro lado, os autores reportam que quando o acoplamento *spin*-órbita é incluído, uma estrutura mais compacta tridimensional se torna mais estável. Portanto, a fim de se observar os efeitos da correção de vdW uma vez que o funcional PBE+MBD tende a favorecer estruturas mais compactas, os cálculos de otimização local foram realizados com o código FHI-AIMS, utilizando o conjunto de funções base do tipo *tight-tier2*, considerando a força de equilíbrio menor do que $1,0 \times 10^{-5}$ eV/Å e a energia total na convergência eletrônica de $1,0 \times 10^{-6}$ eV. A correção relativística do tipo ZORA foi aplicada em todos os cálculos, de modo que a estrutura de mais baixa energia dentre as configurações de Au_{13} otimizadas foi utilizada para construção das estruturas de partida envolvendo ligantes de CO. Para adição dos efeitos de temperatura e otimização da amostragem do espaço configuracional, o método de dinâmica molecular com troca de réplicas (REMD)²⁵⁹ foi utilizado, o qual permite a simulação do sistema em um grande número de temperaturas ao mesmo tempo, permitindo uma estimativa de custo computacional em função do número de réplicas. Essa abordagem possui uma eficiência maior em comparação com MD com temperaturas sequenciais, isso porque um determinado intervalo de temperaturas pode ser aplicado ao sistema simultaneamente, permitindo a partir da descrição de um *ensemble* generalizado um melhor mapeamento do espaço configuracional. No entanto, é importante mencionar que propriedades correlacionadas no tempo não podem ser analisadas nessa abordagem, uma vez que a correlação no tempo é quebrada com a troca abrupta de temperatura nas réplicas.

As temperaturas em cada réplica foram controladas pelo termostato proposto por Bussi-Donadio-Parrinello com tempo de amortecimento de 0,1 ps, e, ainda, em todas as simulações de

REMD, a correção ZORA e o funcional PBE+MBD foram aplicados.²⁵⁴ Para os clusters de Au₁₃ em fase gasosa, o passo de tempo Δt utilizado em todas as MD foi de 0,01 ps, enquanto que para os sistemas envolvendo CO, foi utilizado um passo de 0,002 ps, o qual é devido à maior frequência de estiramento da ligação C–O quando comparado com a ligação entre átomos de Au.

Para obtenção das configurações iniciais dos sistemas de Au₁₃ com CO, inicialmente foram construídas 10 000 configurações de CO sobre os clusters de Au₁₃ para cada um dos sistemas de (CO)₁/Au₁₃, (CO)₆/Au₁₃ e (CO)₁₀/Au₁₃ representando situações de baixa até alta saturação. Em seguida, todas as estruturas foram submetidas ao teste de similaridade por meio da métrica euclidiana para obtenção de 100 configurações, sendo então reotimizadas com DFT para obtenção das estruturas de menor energia. Consequentemente, essas estruturas foram então utilizadas nos ensaios de REMD para simulação do *ensemble*.

Para os cálculos de REMD dos sistemas (CO)₁/Au₁₃, (CO)₆/Au₁₃, (CO)₁₀/Au₁₃ e Au₁₃ em fase gasosa, as simulações foram realizadas para 8 réplicas distribuídas nas temperaturas de 250, 281, 312, 351, 390, 487, 608 e 760 K. As temperaturas foram calculadas seguindo uma taxa de incremento de $T_m \times 1,25$ a partir da temperatura de 250 até 760 K. Adicionalmente, foram incluídas as temperaturas de 281 e 351 K após alguns testes a fim de otimizar o *overlap* entre as distribuições das réplicas em temperaturas mais baixas, permitindo uma maior taxa de troca entre as réplicas nesse intervalo de temperaturas.

A representação do espaço configuracional das estruturas amostradas em cada réplica, as quais foram analisadas por meio de propriedades estruturais como o número de coordenação efetivo, comprimento de ligação médio e raio médio do cluster de Au₁₃, foi feita através das projeções de *sketch-map*. Além disso, o *sketch-map* também foi utilizado para a análise de similaridade das estruturas de Au₁₃ no *ensemble* generalizado em fase gasosa e para todos estados de saturação com ligantes de CO.

6.2.1 Estruturas de Partida

Na Figura 33, estão representadas as estruturas icosaédrica (ICO), cuboctaédrica (CUB), dupla-cúbica simples (DSC), biplanar (BBP), hexagonal de bicamada (HBL), cluster 2-D (C2D) e cluster 3-D (C3D) para o sistema de Au₁₃, indicando abaixo de cada estrutura as energias relativas obtidas nos cálculos de otimização com PBE e PBE+MBD em função da estrutura ICO.

Utilizando a correção de vdW, os cálculos com PBE+MBD mostraram inversão de estabilidade para as configurações C2D e C3D análoga ao efeito apresentado pelo acoplamento *spin*-órbita para PBE,⁷¹ ou seja, com C3D mais estável do que C2D. A maior estabilidade da estrutura tridimensional ocorre devido ao favorecimento de uma configuração mais compacta devido à anisotropia descrita explicitamente pela correção MBD,²²² como pode ser notado pela diminuição da energia relativa de todas as estruturas com relação à configuração ICO. Desse modo, a correção MBD acentua as interações de vdW de curto e longo alcances adicionando

contribuições anisotrópicas na interação entre os átomos, lembrando que esse efeito é diferente das abordagens empíricas para correções de vdW,^{216–218} os quais são dependentes apenas da distância entre os átomos. Portanto, o favorecimento da estrutura C3D com relação à C2D utilizando o funcional PBE+MBD é análogo ao efeito do acomplamento *spin*-órbita observado por Piotrowski *et. al* em termos de estabilidade relativa das estruturas.

A diferença entre os parâmetros estruturais e energéticos para os cálculos de PBE e PBE+MBD estão apresentadas na Tabela 9. Uma vez que as correções de vdW adicionam uma contribuição atrativa na interação entre os átomos, foi observada apenas uma ligeira diminuição nos comprimentos de ligação apenas nas estruturas C2D e C3D para PBE+MBD em comparação com PBE. Nas demais estruturas tridimensionais não houve qualquer alteração no comprimento de ligação nos cálculos entre os dois funcionais, o que indica que a diminuição da energia relativa das estruturas CUB, HBL, DSC e BBP com relação à ICO é devido apenas à parcela de contribuição da energia de dispersão, ou seja, não envolve alterações estruturais nos clusters.

Tendo sido observada a evidente importância das energias de dispersão nas estruturas de Au₁₃, nesse trabalho, todos os cálculos de REMD foram realizados no nível PBE+MBD. Portanto, a estrutura C3D foi utilizada como ponto de partida para as REMD nas simulações em fase gasosa, enquanto que as configurações iniciais para os sistemas passivados com CO foram obtidas a partir dela. Com base nisso, a Figura 34 apresenta as energias relativas das 100 estruturas obtidas por meio da métrica euclidiana para (CO)₁/Au₁₃, (CO)₆/Au₁₃ e (CO)₁₀/Au₁₃. Além disso, estão mostrados o comprimento médio de ligação (d_{av}) e o número de coordenação efetivo (ECN) para os clusters de Au₁₃ envolvidos nos sistemas com CO. As estruturas na Figura 34 representam as configurações de menor energia para (CO)₁/Au₁₃, (CO)₆/Au₁₃ e (CO)₁₀/Au₁₃, e que foram utilizadas como estruturas de partida nos cálculos de REMD. É possível observar que todas as configurações de mais baixa energia (0,00 eV) sofreram distorções em comparação com Au₁₃ em fase gasosa. A estrutura no sistema (CO)₆/Au₁₃ tende a ser mais aberta, por outro lado, uma vez que não há direção preferencial dos ligantes de CO em (CO)₁₀/Au₁₃ adsorvidos, o cluster de Au₁₃ neste sistema apresentou características tridimensionais (mas com fortes distorções com relação à estrutura em fase gasosa). Os resultados de d_{av} mostraram uma ligeira expansão dos átomos de Au no cluster de Au₁₃ em quase todas as configurações de (CO)₆/Au₁₃ e (CO)₁₀/Au₁₃ devido ao efeito da interação com os ligantes de CO. Os efeitos de distorção podem ser observados nos valores de ECN em todas as 100 configurações, assim como a expansão dos átomos de Au₁₃ com a diminuição dos valores de ECN para (CO)₆/Au₁₃ e (CO)₁₀/Au₁₃ devido a saturação da superfície com os ligantes de CO.

A partir da estrutura C3D para Au₁₃ em fase gasosa e com as configurações de mais baixa energia representadas na Figura 34 para os sistemas (CO)₁/Au₁₃, (CO)₆/Au₁₃ e (CO)₁₀/Au₁₃, as simulações de REMD foram iniciadas para 8 réplicas distribuídas nas temperaturas de 250, 281, 312, 351, 390, 487, 608 e 760 K. Para Au₁₃ em fase gasosa, o tempo total de simulação foi de 100 ps, enquanto para os sistemas (CO)₁/Au₁₃, (CO)₆/Au₁₃ e (CO)₁₀/Au₁₃ foi 30 ps. Assim,

Figura 33 – Representação das estruturas de Au_{13} em configuração icosaédrica (ICO), cuboctaédrica (CUB), hexagonal de bicamada (HBL), dupla-cúbica simples (DSC), biplanar (BBP), cluster 2-D (C2D) e cluster 3-D (C3D). Abaixo das estruturas, estão indicadas as energias relativas a partir da configuração ICO para PBE e PBE+MBD (entre parênteses).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 9 – Energia total relativa, ΔE_{tot} (eV), para PBE (PBE+MBD), momento magnético (m_T), comprimento de ligação médio (d_{av} (Å)) e número de coordenação efetivo (ECN) para clusters de Au_{13} em fase gasosa com estruturas icosaédrica (ICO), cuboctaédrica (CUB), dupla-cúbica simples (DSC), biplanar (BBP), hexagonal de bicamada (HBL), cluster 2-D (C2D) e cluster 3-D (C3D).

	$\Delta E_{\text{tot}}^{\text{PBE(PBE+MBD)}}(\text{eV})$	$m_T^{\text{PBE(PBE+MBD)}}$	$d_{\text{av}}^{\text{PBE(PBE+MBD)}}(\text{Å})$	$\text{ECN}^{\text{PBE(PBE+MBD)}}(\text{NNN})$
ICO	0,00 (0,00)	5,00 (5,00)	2,87 (2,87)	6,40 (6,40)
CUB	-1,06 (-1,01)	1,00 (1,00)	2,82 (2,82)	5,51 (5,51)
HBL	-2,30 (-2,15)	1,00 (1,00)	2,79 (2,79)	5,22 (5,22)
DSC	-1,51 (-1,30)	1,00 (1,00)	2,74 (2,74)	4,25 (4,25)
BBP	-1,92 (-1,77)	1,00 (1,00)	2,78 (2,78)	4,95 (4,95)
C2D	-2,80 (-2,18)	1,00 (1,00)	2,69 (2,68)	3,78 (3,78)
C3D	-2,56 (-2,39)	1,00 (1,00)	2,78 (2,77)	4,97 (4,97)

Fonte: Autoria própria.

considerando o passo de tempo de 0,01 ps para a simulação em fase gasosa e 0,002 ps para os sistemas envolvendo CO, as simulações de REMD produziram 10 000 configurações para cada réplica no tempo simulação dos clusters em fase gasosa, ou seja, somando um total de 80 000 configurações. Por outro lado, para os sistemas $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$, $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ a simulação de 30 ps produziu 15 000 configurações em cada réplica, somando um total de 120 000 configurações.

Na Figura 35 estão demonstradas as 100 primeiras tentativas de troca para cada 5 passos de MD aplicadas às 8 réplicas de Au_{13} a partir da aplicação do algoritmo de Metropolis. Com ênfase nas réplicas de temperaturas iniciais de 250 e 760 K (linhas preta e lilás), é possível observar a aceitação de troca para as réplicas ao longo da simulação, na qual a réplica de temperatura 250 K percorre por todas as temperaturas na medida que a simulação avança. De

Figura 34 – Energias relativas, ECN e d_{av} para as 100 estruturas obtidas por meio da métrica euclidiana para os sistemas $(CO)_1/Au_{13}$, $(CO)_6/Au_{13}$ e $(CO)_{10}/Au_{13}$. Segue uma representação das pGMC para cada uma das estruturas de partida para as simulações de REMD.

Fonte: Autoria própria.

modo análogo, o mesmo ocorre para as demais temperaturas, uma vez que uma melhor descrição do espaço configuracional dos sistemas ocorre em função da maior taxa de aceitação de trocas. Por outro lado, já nas 100 primeiras trocas é possível observar uma maior frequência de aceitação para as temperaturas entre 250–390K, a qual se deve, em princípio, a um *overlap* mais efetivo para as temperaturas mais baixas, e ainda, como resultado da alta entropia dos sistemas nas temperaturas de 608 e 760 K se ocupando de amostragens em regiões de energias mais altas.

Para demonstrar a eficiência do número de réplicas no intervalo de temperaturas, considerando o fato de que a maior taxa de aceitação sugere um mapeamento mais efetivo do *ensemble* generalizado, as taxas para aceitação de troca ($\mathcal{A}\mathcal{C}\mathcal{C}(\%)$) foram calculadas para as simulações de REMD. A Tabela 10 apresenta a taxa global e por temperatura para a simulação de 100 ps de Au_{13} , e ainda, para o tempo de 30 ps para os sistemas $(CO)_1/Au_{13}$, $(CO)_6/Au_{13}$ e $(CO)_{10}/Au_{13}$. Como previsto, a frequência de troca é maior entre 250–390K para todas as simulações de REMD, onde o percentual de aceitação varia entre 50–68%, enquanto que para as temperaturas mais altas (608 e 760 K) os valores ficam entre 30–36%. Desse modo, os valores de $\mathcal{A}\mathcal{C}\mathcal{C}$ para as temperaturas mais altas contribuem para a ligeira redução da taxa global de aceitação. Os valores de $\mathcal{A}\mathcal{C}\mathcal{C}$ mostraram que apesar das temperaturas de 487, 608 e 760 K apresentarem um *overlap* efetivo entre as distribuições de estruturas – uma vez que existe uma considerável taxa de aceitação de troca –, a entropia do sistema contribui para que estruturas com energias muito altas sejam amostradas com mais frequência nessas réplicas. Assim, as estruturas que estão em

Figura 35 – Representação dos 100 primeiros testes de aceitação segundo o algoritmo de Metropolis para 8 réplicas de Au_{13} em fase gasosa, nas quais as temperaturas foram distribuídas em 250, 281, 312, 351, 390, 487, 608 e 760 K.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 10 – Taxa de aceitação de troca ($\mathcal{A}\mathcal{C}\mathcal{C}(\%)$) global e por temperaturas para as simulações de REMD de Au_{13} , $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$, $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$.

Temp.(K)	$\mathcal{A}\mathcal{C}\mathcal{C}(\%)$			
	Au_{13} (100 ps)	$(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ (30 ps)	$(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ (30 ps)	$(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ (30 ps)
250	66	66	58	58
281	68	68	58	57
312	68	65	56	51
351	67	64	56	52
390	52	50	44	39
487	35	34	31	24
608	32	34	36	25
760	31	33	43	23
Global	53	52	47	41

Fonte: Autoria própria.

temperaturas mais altas permanecem em um tempo maior sem mudança de estado, indicando que o tempo necessário para trocar a temperatura de um sistema a 312 para 760 K, por exemplo, é maior, uma vez que é necessário percorrer todas as temperaturas intermediárias. Uma forma de aumentar os percentuais de $\mathcal{A}\mathcal{C}\mathcal{C}$ para as temperaturas mais altas seria adicionar mais réplicas com temperaturas intermediárias, o qual demandaria em um aumento significativo do custo computacional da simulação de REMD.

Tabela 11 – Parâmetros utilizados na minimização da função de estresse para projeção do *sketch-map* relativo à comparação das estruturas de Au_{13} nos sistemas $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$, $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ com relação à simulação das estruturas de Au_{13} em fase gasosa.

Estruturas Au_{13} comparadas	Landmarks	σ	A	B	a	b
$\text{Au}_{13} \rightleftharpoons (\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$	500	3,5	12	4	1	2
$\text{Au}_{13} \rightleftharpoons (\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$	500	2,7	10	6	1	2
$\text{Au}_{13} \rightleftharpoons (\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$	500	3,6	6	6	1	2

Fonte: Autoria própria.

6.3 Espaço Configuracional e Propriedades Estruturais

6.3.1 Análise de Similaridade

Para analisar os efeitos das temperaturas em conjunto com os efeitos relativos à adsorção das moléculas de CO, foram construídas projeções de *sketch-map* comparando cada uma das simulações de REMD para $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$, $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ tendo por referência de similaridade as estruturas de Au_{13} em fase gasosa. É importante ressaltar que apenas as estruturas de Au_{13} foram representadas no espaço de 13 dimensões, ou seja, sem considerar as configurações relativas aos ligantes de CO adsorvidos ao longo da simulação. Desse modo, a coordenação máxima entre os átomos de Au para 12-fold na estrutura fcc foi considerada, uma vez que esta é a coordenação máxima possível referente ao átomo central da configuração ICO. Para construção das projeções de *sketch-map* foram utilizados 500 *landmarks*, os quais foram selecionados da amostragem completa para cada comparação entre os sistemas passivados com CO com relação à simulação de Au_{13} em fase gasosa. Na Tabela 11 estão sumarizados os parâmetros utilizados para as projeções de *sketch-map* relativo à comparação das estruturas de Au_{13} entre os sistemas indicados.

Comparando as estruturas obtidas para Au_{13} e $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$, como projetadas no *sketch-map* da Figura 36, é possível observar que entre as temperaturas de 250–351K existem duas regiões do espaço configuracional bem definidas para Au_{13} (pontos pretos) e $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ (pontos vermelhos). Nesse conjunto de temperaturas, a comparação indica que a presença de apenas uma molécula de CO é suficiente para deslocar a preferência dos clusters de Au_{13} para uma região distinta do espaço configuracional. Por outro lado, em 390 K se inicia um *overlap* mais efetivo entre as estruturas amostradas para o sistema em fase gasosa e com a presença de uma molécula de CO, ou seja, nas temperaturas entre 390–760K as estruturas de Au_{13} e $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ são amostradas em regiões similares do espaço configuracional, ou seja, regiões em que os clusters de Au_{13} são similares entre as simulações para fase gasosa e $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$. Além disso, o aumento do espalhamento das projeções indica um grande conjunto de configurações diferentes amostradas com o aumento da temperatura de amostragem, resultado do efeito das variações abruptas nas estruturas de Au_{13} .

Figura 36 – Projeções de *sketch-map* comparando as estruturas de Au_{13} em fase gasosa com os clusters de Au amostrados na simulação de $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$. Estão projetadas as estruturas amostradas nas 8 réplicas entre as temperaturas de 250, 281, 312, 351, 390, 487, 608 e 760 K.

Fonte: Autoria própria.

As projeções de *sketch-map* da Figura 37 correspondem à comparação entre os clusters de Au nos sistemas Au_{13} (pontos pretos) em fase gasosa e $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ (pontos verdes). As projeções mostraram uma restrição maior do espaço configuracional entre as temperaturas de 250–487 K quando comparados com o *sketch-map* dos sistemas de baixa saturação na Figura 36. Desse modo, embora a temperatura de 487 K seja suficiente para uma extensa amostragem de Au_{13} em fase gasosa, um efeito evidente das 6 moléculas de CO no sistema corresponde à restrição da mobilidade dos átomos de Au_{13} sob o efeito de temperatura. Por outro lado, entre 487–760 K, as altas temperaturas reproduzem efeitos análogos ao que foi observado para as simulações com apenas uma molécula de CO, ou seja, existem regiões de *overlap* entre os espaços configuracionais das estruturas de Au_{13} em fase gasosa e passivados em $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$. Portanto, em altas temperaturas, a quantidade de 6 moléculas de CO adsorvidas, podendo ser considerado um sistema de média saturação, não é suficiente para uma restrição mais efetiva da mobilidade dos átomos de Au nos clusters de Au_{13} .

A Figura 38 apresenta as projeções de *sketch-map* comparando os sistemas de Au_{13} em fase gasosa (pontos pretos) com Au_{13} saturados por 10 moléculas de CO adsorvidas, ou seja, $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ (pontos azuis). Com o aumento no número de moléculas de CO adsorvidas nos clusters de Au_{13} , podendo ser considerada uma atmosfera de alta saturação, a Figura 38 indica uma evidente restrição do espaço configuracional de Au_{13} para o intervalo de temperaturas entre 250–687 K, ou seja, uma extensão de temperaturas ainda maior do que para os sistemas com

Figura 37 – Projeções de *sketch-map* comparando as estruturas de Au_{13} em fase gasosa com os clusters de Au amostrados na simulação de $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$. Estão projetadas as estruturas amostradas nas 8 réplicas entre as temperaturas de 250, 281, 312, 351, 390, 487, 608 e 760 K.

Fonte: Autoria própria.

6 moléculas de CO. Em 760 K, enquanto Au_{13} em fase gasosa possui uma grande quantidade de estruturas possíveis, quando as estruturas de $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ são comparadas com os sistemas de baixa saturação, ou seja, para $(\text{CO})_1$ e $(\text{CO})_6$, se observa apenas uma região específica na qual ocorre um *overlap* no espaço configuracional com o sistema em fase gasosa. Desse modo, esse resultado demonstra que, em um regime de saturação, as moléculas de CO adsorvidas em clusters de Au_{13} limitam o espaço configuracional por restrição de mobilidade dos átomos de Au nos clusters de Au_{13} para uma extensa distribuição de temperaturas.

6.3.2 Propriedades Estruturais sob Efeitos de Temperatura e Ligantes

Para analisar quantitativamente as estruturas amostradas dos clusters de Au_{13} sob efeitos de temperatura e ligantes de CO, foram calculados os parâmetros de função de distribuição radial, $g(r)$, o número de coordenação efetivo (ECN), raio médio e comprimento de ligação (d_{av}) para uma descrição mais detalhada das propriedades estruturais dos clusters de Au_{13} em fase gasosa e passivados com CO em cada temperatura e grau de saturação.

A função de distribuição radial, $g(r)$, fornece uma distribuição dos átomos de Au, C e O a partir do centro de gravidade dos sistemas calculados em cada passo de tempo. Na Figura 39 estão apresentadas nas $g(r)$ para os átomos de Au em Au_{13} em fase gasosa e, para $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$, $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$, estão mostradas as distribuições relativas aos átomos de Au, C e O em cada temperatura nas simulações de REMD. Entre as temperaturas de 250–390 K é possível

Figura 38 – Projeções de *sketch-map* comparando as estruturas de Au_{13} em fase gasosa com os clusters de Au amostrados na simulação de $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$. Estão projetadas as estruturas amostradas nas 8 réplicas entre as temperaturas de 250, 281, 312, 351, 390, 487, 608 e 760 K.

Fonte: Autoria própria.

observar regiões onde existe uma maior distribuição (picos de $g(r)$) de átomos de Au. Essas regiões correspondem às regiões de conectividades preferenciais entre os átomos de Au, uma vez que quanto mais pronunciada é a distribuição maior a incidência de átomos na respectiva distância a partir do centro de gravidade. É possível notar que entre as temperaturas de 487–760 K, a $g(r)$ tende a uma distribuição gaussiana, caracterizando a alta mobilidade dos átomos no sistema, e, assim, eliminando as regiões de preferência nas quais as conectividades entre os átomos de Au correspondem às estruturas preferenciais.

Para os sistemas de $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$, $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$, no que tange às regiões de preferência para os átomos de Au a partir do centro de gravidade, as $g(r)$ indicam que quanto menor é a saturação do sistema com ligantes de CO, tanto mais o sistema em altas temperaturas tende a um perfil similar ao Au_{13} em fase gasosa. Por exemplo, para $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$, nas temperaturas entre 487–760 K a distribuição máxima entre 2–3 Å demonstra que ambiente formado pelos ligantes de CO não é saturado o suficiente para favorecer regiões bem definidas de conectividade entre os átomos de Au, algo que é típico das variações abruptas de estruturas sob o efeito de temperatura. Por outro lado, em toda extensão de temperaturas entre 250–760 K, os clusters de Au_{13} nos sistemas de $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ possuem distribuições mais definidas, o que indica que a saturação do ambiente por ligantes de CO torna a mobilidade dos átomos relativamente limitada em comparação com os sistemas de baixa saturação. Isso pode ser observado pelas pequenas distribuições entre 1–2 Å, e, ainda, pelas regiões de maior preferência para os átomos

Figura 39 – Função de distribuição radial, $g(r)$, para Au_{13} em fase gasosa, $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ para os átomos de Au (azul), C (marrom) e O (vermelho) nas temperaturas de 250, 281, 312, 351, 390, 487, 608 e 760 K.

Fonte: Autoria própria.

de Au entre 2–4 Å, nas quais os vértices de conectividade são mais definidos. Esse resultado sugere que, em um ambiente saturado, mesmo em altas temperaturas, existe uma limitação na mobilidade dos átomos do cluster de Au_{13} , o qual pode resultar em uma maior coordenação entre os átomos, favorecendo estruturas mais compactas.

As propriedades estruturais com d_{av} e ECN analisadas através das projeções de *sketch-map* comparando apenas as estruturas amostradas em cada estado de saturação, ou seja, para as estruturas de Au_{13} em fase gasosa entre si, Au_{13} no sistema $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ entre si, e assim sucessivamente. Esse procedimento é diferente daquele adotado na comparação dos sistemas com relação à simulação de Au_{13} gasosa, uma vez que, aqui, especificamente, foram investigados os efeitos de temperatura nos clusters de Au_{13} em fase gasosa e dos ligantes de CO na estrutura dos clusters em termos da temperatura e grau de saturação. Nessa seção, serão apresentados apenas os resultados de Au_{13} em fase gasosa e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$; os resultados para $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ estão disponíveis no Apêndice E.

Na Figura 40, os valores de ECN estão representados nas projeções de *sketch-map* para Au_{13} em fase gasosa para cada 5 passos de REMD, as quais foram organizadas em pares de temperaturas em cada réplica de amostragem (250, 312, 487 e 608 K) para comparação dos efeitos de temperatura. Nas temperaturas de 250 e 312 K foi observada uma grande incidência de estruturas de alta coordenação, como pode ser visto pelas projeções com valores entre 4,6–5,0 NNN (deslocado para o vermelho). Uma pequena quantidade de estruturas pode ser observada na região esquerda da Figura 40 (deslocada para o verde), correspondendo às estruturas com

Figura 40 – Número de coordenação efetivo (ECN) e raio médio em projeções de *sketch-map* para as estruturas de Au_{13} amostradas a 250, 312, 487 e 608 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

menor *ECN*. As duas regiões se diferenciam pela compactação das estruturas amostradas, indicando que nas regiões de altos valores de *ECN* as configurações apresentam uma maior compactação, indicando a preferência por estruturas mais tridimensionais em baixas temperaturas. Por outro lado, a pequena região de estruturas com menores valores de *ECN* são configurações mais abertas, tendendo à planaridade.

Essa característica também é demonstrada nas diferenças entre as projeções dos raios médios dos clusters. Observa-se que as estruturas de menores raios em Å são exatamente as estruturas mais tridimensionais (projeções deslocadas para o amarelo), enquanto a pequena região de estruturas mais planares apresentam maiores valores de raio médio, uma vez que a compactação é reduzida e os átomos estão mais espalhados no espaço. Com o aumento de temperatura, ou seja, entre 487–608 K, é possível observar nas projeções de *ECN* uma maior incidência de estruturas mais abertas (regiões de deslocamento para o verde), principalmente na temperatura de 608 K. Esse resultado é um reflexo da alta mobilidade dos átomos de Au nos clusters de Au₁₃, como demonstrado pelo aumento do espalhamento das projeções na medida em que a temperatura aumenta. Além disso, nas projeções do raio médio calculado para os clusters de Au₁₃, relativas principalmente para a temperatura de 608 K, é possível observar o aumento no tamanho dos clusters, o qual é devido à tendência dos clusters para as configurações mais planares, ou seja, uma vez que os átomos estão mais espalhados em torno do centro de gravidade da partícula existe um efeito direto nas dimensões da partícula.

Os valores de *ECN* e o raio médio do sistema de (CO)₁₀/Au₁₃ nas temperaturas de 250, 312, 487 e 608 K estão projetados no *sketch-map* da Figura 41. Tanto para as temperaturas mais baixas (250 e 312 K) quanto para as mais altas (487 e 608 K), os clusters de Au₁₃ tendem a menores valores de *ECN*, por exemplo, em sua maioria entre 3,8–4,5 NNN, quando comparados aqueles projetados para Au₁₃ em fase gasosa a baixas temperaturas. Esse efeito é análogo ao observado no processo de otimização das estruturas de Au₁₃ a $T = 0$ K com valores de *ECN* mostrados na Figura 34. Desse modo, é possível observar que o efeito de saturação do ambiente por moléculas de CO limitando a mobilidade das estruturas é indicado pelas projeções a 487 e 608 K quase nas mesmas regiões das temperaturas de 250 e 312 K. Por outro lado, analisando os raios médios dos clusters em baixas e altas temperaturas se observa que as configurações tendem a permanecer, em princípio, mais compactadas. Ou seja, nos sistemas de (CO)₁₀/Au₁₃ existe uma inversão de tendência na correlação entre os valores de *ECN* e raio médio para os clusters de Au₁₃ quando comparados com os sistemas em fase gasosa. Isso ocorre porque, uma vez que as moléculas de CO impedem a mobilidade dos átomos de Au, a saturação do ambiente impede que abruptas variações na configuração dos clusters de Au₁₃ ocorram. Esse aspecto é evidenciado pela restrição do espalhamento das projeções caracterizadas pela regiões mais densas de pontos, considerando que o ambiente saturado também produz uma ligeira expansão dos átomos de Au entre si. Todavia, esse aumento no comprimento de ligação entre os átomos de Au ocorre em estruturas que tendem à tridimensionalidade, mas com menor coordenação em comparação com o clusters de Au₁₃ em fase gasosa a 608 K, nos quais, como foi mencionado anteriormente, as estruturas são mais planares. Portanto, as projeções da Figura 41 sugerem que, mesmo em altas temperaturas, a saturação do ambiente por moléculas de CO em torno dos clusters de Au₁₃ contribuem para o favorecimento de estruturas tridimensionais, mas com um comprimento de ligação maior entre os átomos de Au devido à interação com os ligantes de CO.

Para analisar os efeitos da temperatura e da saturação do ambiente por CO no compri-

Figura 41 – Número de coordenação efetivo (ECN) e raio médio em projeções de *sketch-map* para o clusters de Au_{13} amostradas a 250, 312, 487 e 608 K nos sistemas de $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

mento de ligação (d_{av}) para Au–Au, foram calculados os comprimentos de ligação médio para os clusters de Au_{13} , e, assim, permitindo uma correlação quantitativa com as informações obtidas a partir dos resultados de *ECN* e raio médio. A Figura 42 mostra os valores de d_{av} em projeções de *sketch-map* para os clusters de Au_{13} em fase gasosa e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ amostradas a 250, 312, 487 e 608 K.

Figura 42 – Comprimento de ligação médio entre os átomos de Au (em Å) em projeções de *sketch-map* para os clusters de Au_{13} em fase gasosa e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ amostradas a 250, 312, 487 e 608 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Inicialmente, as projeções de d_{av} dos clusters de Au_{13} indicam comprimentos de ligação entre 2,79–2,82 Å para os clusters mais compactos amostrados nas temperaturas de 250 e 312 K, as quais são maiores que os clusters amostrados para 487 e 608 K (d_{av} entre 2,74–2,78 Å). Os menores valores de d_{av} para as temperaturas estão correlacionados com a menor coordenação

dos átomos de Au nas estruturas mais abertas, ou seja, mais planares. Assim, a defasagem de ligações é compensada pelo encurtamento das ligações nos clusters de Au₁₃, como pode ser visto por um deslocamento maior para a região do azul claro nas projeções principalmente da temperatura de 687 K. Esse resultado é análogo ao valor de d_{av} para a estrutura C2D em fase gasosa otimizada a $T = 0$ K, cujo comprimento de ligação é 3,24 % menor que da estrutura C3D. Todavia, para os clusters de Au₁₃ nos sistemas de (CO)₁₀/Au₁₃, em todas as temperaturas de 250, 312, 487 e 608 K, os valores de d_{av} estão aproximadamente no mesmo intervalo, ou seja, entre 2,79–2,84 Å, indicando valores maiores até mesmo dos valores de d_{av} para Au₁₃ em fase gasosa a 250 K. Esse resultado demonstra quantitativamente a expansão dos átomos de Au devido aos efeitos do ambiente saturado por moléculas CO, de modo que, mesmo em temperaturas mais altas, o sistema consegue manter o comprimento de ligação dos clusters de Au₁₃ em um intervalo similar entre as temperaturas.

Na Figura 42, as estruturas indicadas por (a), (b), (c) e (d) para Au₁₃ em fase gasosa correspondem às regiões de maior densidade de projeções no *sketch-map*. Por exemplo, a estrutura indicada em (a) indica uma região composta por estruturas quase planares, como mostrado anteriormente nos *sketch-map* de ECN e raio médio a partir dos quais essas estruturas apresentam baixa coordenação e raio médio elevado. Por outro lado, as estruturas (b), (c) e (d) são algumas representações nas regiões de maior compactação e menor raio, e como pode ser visto, apresentam uma maior tridimensionalidade. Nas projeções com temperaturas de 487 e 608 K, as estruturas indicadas por (e), (f) e (g) representam algumas regiões de transição ou de intensa variação estrutural. Por exemplo, a região das estruturas representadas pela configuração (e) demonstra essa transição entre a estrutura quase planar para a região de configurações tridimensionais. As regiões indicadas por (f) e (g) são regiões de baixa amostragem, correspondente às estruturas do espaço configuracional acessadas somente em altas temperaturas. Essas estruturas são mais distorcidas e um pouco mais abertas do que as estruturas mais prováveis em baixas temperaturas, justificando o menor comprimento de ligação indicado nas projeções.

Para os sistemas (CO)₁₀/Au₁₃, as estruturas indicadas por (A), (B) e (C) representam as três principais regiões nas projeções nas temperaturas de 250 e 312 K, onde é possível observar as configurações preferencialmente tridimensionais das estruturas de Au₁₃ com ligantes de CO. Embora em temperaturas de 487 e 608 K o sistema apresente uma maior dispersão dos pontos projetados, indicando uma maior dissimilaridade entre as configurações, as estruturas representadas por (D), (E), (F) e (G) demonstram a tendência das estruturas à tridimensionalidade induzida pela saturação do ambiente. Ou seja, em fase gasosa, como demonstrado, essas estruturas seriam mais abertas e tenderiam à planaridade.

6.3.3 Distribuição de Cargas de Hirshfeld

Para analisar as populações de cargas nas diferentes espécies químicas envolvidas nos sistemas, foram calculadas as médias das cargas totais de Hirshfeld (ΔQ) para os átomos de

Tabela 12 – Médias das cargas totais de Hirshfeld (ΔQ) seguidas do desvio padrão para os átomos de Au, C e O nos sistemas $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$, $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ em cada temperatura a partir das simulações de REMD.

Temp. (K)	$(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$		
	$\Delta Q^{\text{Au}_{13}}(e)$	$\Delta Q^{\text{C}_1}(e)$	$\Delta Q^{\text{O}_1}(e)$
250	$-0,05 \pm 0,03$	$+0,18 \pm 0,09$	$-0,13 \pm 0,06$
281	$-0,05 \pm 0,03$	$+0,18 \pm 0,09$	$-0,13 \pm 0,06$
312	$-0,05 \pm 0,03$	$+0,18 \pm 0,09$	$-0,13 \pm 0,06$
351	$-0,05 \pm 0,04$	$+0,18 \pm 0,09$	$-0,13 \pm 0,06$
390	$-0,05 \pm 0,04$	$+0,18 \pm 0,09$	$-0,13 \pm 0,06$
487	$-0,05 \pm 0,04$	$+0,18 \pm 0,09$	$-0,13 \pm 0,06$
608	$-0,04 \pm 0,04$	$+0,18 \pm 0,09$	$-0,13 \pm 0,07$
760	$-0,03 \pm 0,04$	$+0,17 \pm 0,08$	$-0,13 \pm 0,07$

T(K)	$(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$		
	$\Delta Q^{\text{Au}_{13}}(e)$	$\Delta Q^{\text{C}_6}(e)$	$\Delta Q^{\text{O}_6}(e)$
250	$+0,06 \pm 0,04$	$+0,44 \pm 0,02$	$-0,51 \pm 0,02$
281	$+0,07 \pm 0,04$	$+0,44 \pm 0,02$	$-0,51 \pm 0,02$
312	$+0,07 \pm 0,05$	$+0,44 \pm 0,02$	$-0,51 \pm 0,02$
351	$+0,07 \pm 0,05$	$+0,44 \pm 0,02$	$-0,51 \pm 0,02$
390	$+0,07 \pm 0,05$	$+0,44 \pm 0,02$	$-0,51 \pm 0,03$
487	$+0,07 \pm 0,06$	$+0,43 \pm 0,03$	$-0,51 \pm 0,03$
608	$+0,07 \pm 0,07$	$+0,44 \pm 0,04$	$-0,50 \pm 0,04$
760	$+0,05 \pm 0,08$	$+0,44 \pm 0,04$	$-0,50 \pm 0,04$

T(K)	$(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$		
	$\Delta Q^{\text{Au}_{13}}(e)$	$\Delta Q^{\text{C}_{10}}(e)$	$\Delta Q^{\text{O}_{10}}(e)$
250	$+0,17 \pm 0,03$	$+0,69 \pm 0,02$	$-0,86 \pm 0,02$
281	$+0,18 \pm 0,05$	$+0,68 \pm 0,02$	$-0,86 \pm 0,02$
312	$+0,18 \pm 0,04$	$+0,69 \pm 0,03$	$-0,86 \pm 0,02$
351	$+0,17 \pm 0,05$	$+0,69 \pm 0,03$	$-0,86 \pm 0,02$
390	$+0,16 \pm 0,06$	$+0,69 \pm 0,04$	$-0,86 \pm 0,03$
487	$+0,17 \pm 0,06$	$+0,69 \pm 0,04$	$-0,86 \pm 0,03$
608	$+0,17 \pm 0,06$	$+0,68 \pm 0,04$	$-0,85 \pm 0,03$
760	$+0,20 \pm 0,07$	$+0,66 \pm 0,05$	$-0,85 \pm 0,03$

Fonte: Autoria própria.

Au, C e O nos sistemas $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$, $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ em cada temperatura a partir das simulações de REMD. Na tabela 12, estão sumarizadas as médias das cargas de Hirshfeld e o desvio padrão para os sistemas amostrados em todas as temperaturas, ou seja, 250, 281, 312, 351, 390, 487, 608 e 760 K.

Considerando a amplitude do desvio padrão para $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$, é possível notar que os clusters de Au_{13} são ligeiramente aniônicos para as temperaturas entre 250–487 K, enquanto são neutros para 608 e 760 K. Por outro lado, os átomos de C e O apresentam um pronunciado caráter catiônico e aniônico, respectivamente, mesmo com um alto desvio padrão. Nos sistemas

de $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ a magnitude das cargas nos cátions e ânions de C e O diminui em comparação com o sistema com apenas uma molécula de CO. No entanto, para $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ os clusters de Au_{13} são fortemente catiônicos, o qual é devido à saturação do ambiente com moléculas de CO nas quais os átomos de C se comportam como doadores de elétrons. Em termos da eletroafinidade dos átomos, apenas o sistema $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ segue a eletronegatividade de Pauling, como indicado pelos valores de eletronegatividade do Au, C e O em 2,54, 2,55 e 3,44, respectivamente. Desse modo, nos sistemas $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ não há expressiva competitividade na doação/recepção de elétrons entre os átomos de Au e C, uma vez que, enquanto os átomos de C apresentam um caráter fortemente doador, os átomos de Au são doadores moderados.

Com o perfil fortemente catiônico dos clusters de Au_{13} em um ambiente de alta saturação de CO, observa-se que existe uma contribuição de Coulomb na interação C–Au, assim como uma polarização de cargas entre os átomos de C catiônico e O aniônico nas moléculas de CO, a qual pode ser importante em mecanismos de reações envolvendo CO suportado em sistemas de Au. Por outro lado, a defasagem de elétrons nos clusters de Au_{13} se correlaciona com a preferência de configurações mais compactas (tridimensionais), uma vez que a maximização da coordenação no cluster permite uma maior estabilidade da estrutura.

6.4 Discussão

Neste capítulo foi apresentado um estudo utilizando DFT com funcional PBE+MBD dos efeitos de ligantes de CO e temperaturas finitas nas propriedades estruturais de clusters de Au_{13} , no qual foi empregado o método de dinâmica molecular de Born–Oppenheimer com *replica-exchange* para simulação do *ensemble* generalizado. Inicialmente, foi observado uma inversão de estabilidade no processo de otimização estrutural das estruturas C2D (planar) C3D (tridimensional) entre os funcionais PBE e PBE+MBD, o qual pode ser explicado pelos efeitos de anisotropia na estrutura devido as correções de vdW com MBD, e, assim, favorecendo estruturas mais compactas. O resultado se mostrou análogo ao acoplamento *spin*-órbita em Au_{13} reportado na literatura, no qual a estrutura C3D se torna mais estável por efeitos estritamente eletrônicos. Assim, os cálculos de REMD para os sistemas em fase gasosa e passivados com CO foram realizados considerando os efeitos do funcional PBE+MBD na estrutura.

De acordo com as projeções de *sketch-map*, o sistema $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ com baixa saturação de CO produz um efeito insignificante nas nuances estruturais dos clusters de Au_{13} em comparação com os sistemas em fase gasosa. Embora o único ligante de CO tenha se mostrado capaz de direcionar as estruturas de Au_{13} para regiões do espaço configuracional distintas do sistema em fase gasosa, o aumento da temperatura levou à sobreposição das distribuições, indicando a amostragem em regiões similares relativas às rápidas variações estruturais. Analisando o número de coordenação efetivo, raio médio do cluster e comprimento de ligação médio em projeções de *sketch-map*, foi observado que em altas temperaturas os clusters de Au_{13} em fase gasosa e

$(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ tendem a configurações mais abertas, levando a uma diminuição no comprimento das ligações Au–Au uma vez que coordenação atômica é reduzida em altas temperaturas. Consequentemente, o aumento do tamanho do cluster com a temperatura está relacionado diretamente com as estruturas abertas favorecidas em altas temperaturas e baixa saturação de CO no ambiente. Por outro lado, a mesma tendência não foi observada para os sistemas com alta saturação de CO, como $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$. Os ligantes de CO restringem a mobilidade dos átomos de Au nos clusters de Au_{13} , mas induzem uma ligeira expansão dos átomos de Au. Desse modo, a saturação do sistema com ligantes de CO favorece a amostragem de estruturas mais tridimensionais mesmo em temperaturas relativamente altas, como observado nas projeções com raio médio dos clusters comparadas com os clusters de Au_{13} em fase gasosa.

A análise de população de cargas mostrou que não há correlação entre a temperatura de amostragem e o caráter catiônico dos clusters de Au_{13} nos sistemas envolvendo CO. Embora nos sistemas de $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ exista um forte caráter catiônico e aniônico para os átomos de C e O na molécula de CO, característica também observada nos sistemas de $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ e $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$, os clusters de Au_{13} são praticamente neutros. Por outro lado, com a saturação do ambiente no sistema $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$, os clusters de Au_{13} apresentaram um caráter fortemente catiônico. Desse modo, com a defasagem de elétrons entre os átomos de Au, existe um favorecimento do aumento da coordenação atômica, contribuindo para a estabilização das estruturas mais tridimensionais observadas em toda extensão de temperaturas.

Considerações Finais

*Depois de tantas discussões,
Sou a dar-lhe razão por fim
forçado: Tortuosos pensamentos,
eis me lançam
Em minha convicção irrecusável.*

Paraíso Perdido – Livro X,
John Milton

Investigar os efeitos de ambiente nas propriedades estruturais, eletrônicas e estabilidade de nanoclusters de metais de transição em um nível atomístico é um dos desafios centrais do estado da arte envolvendo esses sistemas. Efeitos de ambiente podem ser compreendidos de diversas formas, como a inclusão da primeira camada de uma atmosfera (ainda que rarefeita) envolvendo os nanoclusters pela adsorção de ligantes, bem como os efeitos de temperaturas finitas em processos dinâmicos correlacionados no tempo na disposição estrutural mais provável. Combinar os efeitos de ligantes e temperaturas em um mesmo ambiente permite uma descrição ainda mais realista do sistema, no entanto, computacional e metodologicamente potencializa todos os desafios particulares a cada problema em comparação com os sistemas em fase gasosa. Assim, neste trabalho, utilizando cálculos de primeiros princípios dentro da teoria do funcional da densidade (DFT-PBE), foram investigados os efeitos de ambiente com ligantes e temperaturas finitas sobre as principais propriedades estruturais e eletrônicas de nanoclusters de metais de transição.

Inicialmente, foram estudados os efeitos da adsorção de ligantes em nanoclusters unários e binários (nanoligas) com 55 átomos sem efeitos de temperatura, ou seja, $T = 0$ K. Os efeitos dos ligantes de PH_3 , SH_2 e PPh_3 adsorvidos em nanoclusters unários de Au_{55} e Pt_{55} foram investigados, onde foram consideradas as estruturas distorcidas de *core* reduzido (mais baixa energia para TM_{55} em fase gasosa) e os correspondentes modelos de Mackay para configurações simétricas (icosaédrica e cuboctaédrica). Ligantes com diferentes tamanhos foram utilizados no

propósito de avaliar os efeitos das interações laterais na superfície da partícula. Por outro lado, ainda considerando nanoclusters de 55 átomos, foram estudados os efeitos de uma atmosfera saturada de CO sobre estrutura atômica de nanoligas de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ em função da composição da partícula. O uso de diversos isômetros estruturais e *homotops* permitiu determinar inversões de estabilidade entre isômeros de uma mesma composição, bem como composições preferenciais sob os efeitos de CO distintas daquelas observadas para as nanoligas em fase gasosa. Além disso, o uso de correções de vdW foi considerado a fim de se determinar possíveis variações nas tendências de estabilidade correlacionadas com os aspectos estruturais das nanoligas. Os resultados dos efeitos de ligantes a $T = 0\text{ K}$ nas configurações de mais baixa energia de nanoclusters unários e binários estão discutidos nos capítulos 3 e 4, embora todos os isômeros tenham sido considerados na descrição completa dos dados. Desse modo, as principais conclusões são elencadas abaixo:

- Sob os efeitos de ligantes de PH_3 , SH_2 a estabilidade das estruturas icosaédricas de Pt_{55} e Au_{55} aumenta em função do número de ligantes até o estado de saturação, se tornando degeneradas com as respectivas estruturas distorcidas com *core* reduzido, as quais são mais estáveis para os nanoclusters em fase gasosa. Observou-se que as estruturas icosaédrica e cuboctaédrica em fase gasosa possuem a região de *core* catiônico fortemente comprimida pela superfície aniônica, levando ao colapso da partícula a partir da migração de alguns átomos para a superfície. Esse processo leva ao processo de amorfização dos nanoclusters para a formação das estruturas distorcidas com *core* reduzido. No entanto, a saturação do ambiente com os ligantes adsorvidos produz uma expansão dos átomos de *core*, estabilizando as estruturas pela liberação do estresse interno da partícula. A expansão dos átomos de *core* foi descrita pela análise de população de cargas, mostrando a parcela de contribuição de Coulomb na interação entre os ligantes e a superfície do nanoclusters por (P,S)–TM, em que os átomos de P são preferencialmente catiônicos, enquanto que S são aniônicos, ambos interagindo com a superfície aniônica formada pelos metais de transição. Além disso, interações de caráter covalente entre os orbitais p dos ligantes com o d_z^2 do TM – produzindo efeitos de polarização nos orbitais d_{zy} dos átomos de TM vizinhos aos sítios de adsorção – também foram observadas. Esse conjunto de interações desempenha um importante papel na estabilização das estruturas icosaédrica e cuboctaédrica de Pt_{55} e Au_{55} . Efeito é análogo à estabilização foi observado para os ligantes grandes de PPh_3 em comparação com PH_3 , nos quais a interação lateral é mais efetiva devido as longas cadeias carbônicas.
- A formação de nanoligas binárias de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ em fase gasosa são favoráveis quando comparadas com seus respectivos sistemas unários, como demonstrado nos cálculos com PBE e considerando correções de vdW com PBE+TS-SCS. No entanto, enquanto as nanoligas apresentaram um comportamento parabólico correlacionando estabilidade em função da composição, com a inclusão das correções de vdW a estabilidade foi deslocada

para a composição $\text{Pt}_{42}\text{Co}_{13}$, favorecendo fortemente a estrutura icosaédrica *core-shell* com superfície formada apenas por átomos de Pt. Exceto pela composição unária de Pt_{55} , a qual é altamente estável na forma distorcida com *core* reduzido, toda extensão de composições com átomos de Pt localizados preferencialmente na superfície mantém a estabilidade da estrutura icosaédrica da configuração unária de Co_{55} .

Os resultados entre PBE e PBE+TS-SCS se diferiram ainda mais com a inclusão de uma atmosfera saturada de CO. Nos cálculos com PBE a estabilidade do sistema $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ se deslocou para composições com maior quantidade de Co, uma vez que a interação do CO com Co se mostrou mais forte do que com Pt. Desse modo, a estrutura *core-shell* altamente estável para $\text{Pt}_{42}\text{Co}_{13}$ se tornou degenerada com uma estrutura fortemente distorcida com todos os átomos de Co na superfície, enquanto o *core* é formado apenas por átomos de Pt. A presença de átomos de Co na superfície foi responsável por desestabilizar a nanoliga, resultado análogo aos efeitos observados em ligas de superfície PtCo em que os átomos de Co apresentam alta preferência por sítios em subcamadas internas, uma vez que são sítios ocupados preferencialmente por átomos com menor raio atômico e menor energia superficial. Adicionalmente, foi observado como as composições da nanoliga podem afetar algumas propriedades eletrônicas dos ligantes de CO, por exemplo, a magnitude da separação de cargas entre os átomos de C–O está correlacionada à composição da partícula, diminuindo em uma correspondência quase linear para composições com excesso de Pt.

Por fim, foi observado que embora a correção de vdW do tipo TS-SCS descreva satisfatoriamente as nanoligas em fase gasosa, nos cálculos de superfície de $\text{Co}(0001)$ e com ligantes de CO a correção introduz artefatos no caráter magnético dos sistemas. Por exemplo, as superfície de $\text{Co}(0001)$ apresentaram natureza ferrimagnética nos cálculos com PBE+TS-SCS, enquanto que experimentalmente esses sistemas são comumente conhecidos como ferromagnéticos. Além disso, para as nanoligas com ligantes de CO, as correções de vdW levaram à completa instabilidade de todas as composições, sugerindo futuras investigações mais detalhadas com outras correções de vdW para esses sistemas.

Nos capítulos 5 e 6, as conclusões se fundamentam na descrição fenomenológica de diversas propriedades estruturais sob efeito de temperaturas, e, ainda, na amostragem estatística do espaço configuracional ao longo das simulações de dinâmica molecular de Born-Oppenheimer. Nesses estudos, foi aplicado um protocolo de análise para representação das estruturas no espaço de altas dimensionalidade, tendo em vista a possibilidade de descrever o espaço configuracional a partir das características atômicas intrínsecas ao sistema. Nesse propósito, o algoritmo *sketch-map* para redução de dimensionalidade foi utilizado para projeção do sistema no espaço euclidiano bidimensional, permitindo uma análise adequada da estabilidade, meta-estabilidade e das matizes estruturais dos nanoclusters em função da temperatura. Inicialmente, os efeitos de temperatura foram aplicados em nanoclusters de Au com tamanho médio obtidos por RBHMC e outros candidatos a pGMC reportados da literatura, como, por exemplo, Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} em

fase gasosa, nos quais a morfologia da região do *core* é importante para a estabilidade da partícula. Estruturas meta-estáveis foram determinadas a partir do cálculo da superfície de energia livre do sistema, correlacionando com as morfologias das regiões de *core* resistentes à temperatura interagindo dinamicamente com os átomos da superfície. Em seguida, foi avaliado os efeitos de temperatura em conjunto com os efeitos de ligantes em clusters de Au_{13} , determinando como a saturação do ambiente com ligantes de CO afetam fortemente a mobilidade dos átomos de Au na amostragem preferencial de determinadas estruturas de Au_{13} . Abaixo, as principais conclusões estão sumarizadas:

- Além da quantidade total de átomos envolvido, nanoclusters de Au_{25} , Au_{38} e Au_{40} se diferenciam pela morfologia da região de *core*. Enquanto Au_{25} possui apenas um átomo interno, Au_{38} e Au_{40} podem apresentar estruturas formadas principalmente por 4 (tetraédrica) ou 5 átomos (T-bipiramidal). A análise das propriedades dinâmicas mostrou uma alta mobilidade da região da superfície aniônica com comportamento flexível e suportada pelos átomos de *core* catiônico. Em especial, para os nanoclusters de Au_{38} e Au_{40} , as simulações mostraram que sob o efeito de temperatura as regiões de *core* formadas por estruturas tetraédrica e T-bipiramidal estão fracamente ligadas à superfície, apresentando mobilidade relativa com modos rotacionais e comportamento fluxional. Adicionalmente, estruturas com *core* T-bipiramidal foram convertidas em tetraédrica com o aumento da temperatura, resultado da migração de um átomo do *core* para a superfície. Essas configurações de *core* mostraram forte estabilidade para estados de carga catiônicos, justificando a preferência de tais estruturas em detrimento de suas configurações planares em fase gasosa para sistemas de Au_4 e Au_5 .

As análises de superfície de energia livre mostraram as estruturas preferenciais à temperatura de 300 K. Por exemplo, nanoclusters de Au_{25} tende à uma estrutura aproximadamente tubular, mantendo a superfície similar ao estado aniônico ôco da estrutura Au_{24}^- , sendo resistentes à temperatura ambiente. No entanto, o aumento da temperatura resulta na conversão de estruturas com superfície localmente planar, mas mantendo a relação de número de átomos para *core*@superfície em Au_{01} @ Au_{24} . As configurações com *core* tetraédrico são preferenciais para Au_{38} e Au_{40} sob efeitos de temperatura. No entanto, estados meta-estáveis com *core* T-bipiramidal foram encontrados ao longo da simulação, uma vez que a configuração T-bipiramidal se mostrou resistente sobretudo em temperatura de 300 K.

- O uso do método de dinâmica molecular com troca de réplicas para estudar os efeitos de temperatura e ligantes em clusters de Au_{13} , considerando um extenso intervalo de temperaturas e graus de saturação do sistema por ligantes de CO, se mostrou eficiente na amostragem do espaço configuracional. Inicialmente, para determinação da configuração de partida de Au_{13} em fase gasosa, a estrutura C3D se mostrou mais estável que a estrutura C2D calculadas com PBE+MBD, demonstrando os efeitos da anisotropia relativa à energia de dispersão da correção de vdW do tipo MBD. Esse resultado foi similar ao efeito de

acoplamento *spin*-órbita utilizando PBE reportado na literatura. Sob o efeito de temperatura e em fase gasosa, os clusters de Au₁₃ as estruturas tendem a ocupar as mesmas regiões do espaço configuracional em altas temperaturas. Além disso, foi observado que em altas temperaturas a baixa saturação permite que os clusters adquiram configurações mais abertas, levando à diminuição no comprimento das ligações Au–Au devido à redução da coordenação atômica.

A análise estrutural por projeções de *sketch-map* mostrou que a saturação do ambiente com ligantes de CO restringe a mobilidade dos átomos de Au nos clusters de Au₁₃. Consequentemente, embora exista uma ligeira expansão dos átomos de Au, os ligantes de CO induzem o favorecimento de estruturas tridimensionais mesmo em temperaturas relativamente altas. Nas simulações envolvendo CO, o caráter fortemente catiônico dos clusters de Au₁₃ foi um outro fator observado que contribuiu para a formação de estruturas tridimensionais, uma vez que existe uma defasagem de elétrons na formação das ligações entre os átomos de Au. Além disso, a separação de cargas em C catiônico e O aniônico também foi observada em todas as simulações de REMD.

Artigo Publicado no Mestrado

- Nanocrystals self-assembled in superlattices directed by the solvent-organic capping interaction.

Dalmaschio, Cleocir José; Da Silveira Firmiano, Edney Geraldo; Pinheiro, Antonio Narciso; Sobrinho, Diego Guedes; Farias de Moura, André; Leite, Edson Roberto. **Nanoscale**, v. 5, p. 5602, 2013.

Artigos Publicados no Doutorado

- Density functional investigation of the adsorption effects of PH_3 and SH_2 on the structure stability of the Au_{55} and Pt_{55} nanoclusters.

Guedes-Sobrinho, Diego; Chaves, Anderson S.; Piotrowski, Maurício J.; Da Silva, Juarez L. F. **Journal of Chemical Physics**, v. 146, p. 164304, 2017.

- Theoretical Study of the Structural, Energetic, and Electronic Properties of 55-Atom Metal Nanoclusters: A DFT Investigation within van der Waals Corrections, Spin-Orbit Coupling, and PBE+ U of 42 Metal Systems.

Piotrowski, Maurício J.; Ungureanu, Crina G.; Tereshchuk, Polina; Batista, Krys E. A.; Chaves, Anderson S.; Guedes-Sobrinho, Diego; Da Silva, Juarez L. F. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 28844, 2016.

- Structure, Electronic, and Magnetic Properties of Binary $\text{Pt}_n\text{TM}_{55-n}$ (TM = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) Nanoclusters: A Density Functional Theory Investigation.

Guedes-Sobrinho, Diego; Nomiya, Ricardo K.; Chaves, Anderson S. ; Piotrowski, Maurício J. ; Da Silva, Juarez L. F. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, p. 15062, 2015.

- Theoretical Investigation of the Adsorption Properties of CO, NO, and OH on Monometallic and Bimetallic 13-Atom Clusters: The Example of Cu_{13} , Pt_7Cu_6 , and Pt_{13} .

Chaves, Anderson S.; Piotrowski, Maurício J.; Guedes-Sobrinho, Diego; Da Silva, Juarez L. F. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 119, p. 11565, 2015.

Artigos em Fase de Submissão

- Role of CO Adsorption on PtCo Nanoalloys: Theoretical Investigation of the Role of CO Adsorption on the Properties of 55-Atom PtCo Nanoalloys.

Diego Guedes-Sobrinho, Anderson S. Chaves, Maurício J. Piotrowski, and Juarez L. F. Da Silva.

- (Meta)Stability of Transition-Metal Nanoclusters at Finite Temperature.

Guedes-Sobrinho, Juarez L. F. Da Silva, Ian Hamilton, Weiqi Wang, Luca M. Ghiringhelli.

- Ab Initio Study of the Ligands Effects on the Au Clusters at Finite Temperatures. Diego Guedes- Sobrinho, Juarez L. F. Da Silva, Weiqi Wang, Luca M. Ghiringhelli.
- Comparison of Performance of van der Waals Dispersion Functionals in Description of Water and Ethanol on Transition Metal Surfaces.
Rafael L. H. Freire, Diego Guedes-Sobrinho, Adam Kiejna, Juarez L. F. Da Silva.
- Density Functional Investigation of the Atomic Structural Growth of Unsupported $(\text{TiO}_2)_n$ and $(\text{CeO}_2)_n$ clusters with $n = 1 - 15$.
Yohanna Seminovski, Israel Rosalino, Larissa Zibordi-Besse, Diego Guedes-Sobrinho, Juarez L. F. Da Silva.

Referências

- 1 JIANG, D.; WALTER, M. Au₄₀: A large tetrahedral magic cluster. **Phys. Rev. B**, v. 84, n. 19, p. 193402, 2011.
- 2 JORTNER, J. **Physics and chemistry of finite systems: from clusters to crystals**. Amsterdam: Springer, 1992. 1436 p.
- 3 ADLHART, C.; UGGERUD, E. Mechanisms of catalytic dehydrogenation of alkanes by rhodium clusters Rh_n⁺ probed by isotope labelling. **Int. J. Mass Spectrom.**, v. 249-250, p. 191–198, 2006.
- 4 CHEN, A.; HOLT-HINDLE, P. Platinum-based nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. **Chem. Rev.**, v. 110, p. 3767–4804, 2010.
- 5 HEGGEN, M.; OEZASLAN, M.; HOUBEN, L.; STRASSER, P. Formation and analysis of core-shell fine structures in Pt bimetallic nanoparticle fuel cell electrocatalysts. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, p. 19073–19083, 2012.
- 6 DE SILVA, N.; DAHL, L. F. Synthesis and structural analysis of the first nanosized platinum–gold carbonyl/phosphine cluster, Pt₁₃[Au₂(PPh₃)₂]₂(CO)₁₀(PPh₃)₄, containing a Pt-centered [Ph₃PAu–AuPPh₃]-capped icosahedral Pt₁₂ cage. **Inorg. Chem.**, v. 44, n. 26, p. 9604–9606, 2005.
- 7 SCHULZ-DOBRICK, M.; JANSEN, M. Supramolecular intercluster compounds consisting of gold clusters and keggins anions. **Eur. J. Inorg. Chem.**, v. 2006, n. 22, p. 4498–4502, 2006.
- 8 SIMONSEN, S. B.; CHORKENDORFF, I.; DAHL, S.; SKOGLUNDH, M.; SEHESTED, J.; HELVEG, S. Direct observations of oxygen-induced platinum nanoparticle ripening studied by in situ TEM. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, n. 23, p. 7968–7975, 2010.
- 9 PAGE, K.; HOOD, T. C.; PROFFEN, T.; NEDER, R. B. Building and refining complete nanoparticle structures with total scattering data. **J. Appl. Cryst.**, v. 44, n. 2, p. 327–336, 2011.
- 10 DOAN-NGUYEN, V. V. T.; KIMBER, S. A. J.; PONTONI, D.; HICKEY, D. R.; DIROLL, B. T.; YANG, X.; MIGLIERINI, M.; MURRAY, C. B.; BILLINGE, S. J. L. Bulk metallic glass-like scattering signal in small metallic nanoparticles. **ACS Nano**, v. 8, n. 6, p. 6163–6170, 2014.

- 11 THOMPSON, D. Michael faraday's recognition of ruby gold: the birth of modern nanotechnology. **Gold Bull.**, v. 40, n. 4, p. 267–269, 2007.
- 12 FARADAY, M. The bakerian lecture: Experimental relations of gold (and other metals) to light. **Philos. Trans. Royal Soc. Lond.**, v. 147, p. 145–181, 1857.
- 13 EDWARDS, P.; THOMAS, J. Gold in a metallic divided state—from faraday to present-day nanoscience. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 46, n. 29, p. 5480–5486, 2007.
- 14 RAPSON, W. S. The science and technology of gold. **Gold Bull.**, v. 21, n. 1, p. 10–16, 1988.
- 15 TURKEVICH, J. Colloidal gold. part i. **Gold Bull.**, v. 18, n. 3, p. 86–91, 1985.
- 16 _____. Colloidal gold. part ii. **Gold Bull.**, v. 18, n. 4, p. 125–131, 1985.
- 17 MURRAY, C. B.; NIRMAL, M.; NORRIS, D. J.; BAWENDI, M. G. Synthesis and structural characterization of ii-vi semiconductor nanocrystallites (quantum dots). **Z Phys. D Atom. Mol. Cl.**, v. 26, n. S1, p. 231–233, 1993.
- 18 LEE, S.-W. Ordering of quantum dots using genetically engineered viruses. **Science**, v. 296, n. 5569, p. 892–895, 2002.
- 19 BOND, G. C.; SERMON, P. A. Gold catalysts for olefin hydrogenation. **Gold Bull.**, v. 6, n. 4, p. 102–105, 1973.
- 20 FUKUSHIMA, T. Oxygen chemisorption on supported gold. **J. Catal.**, v. 57, n. 1, p. 177–182, 1979.
- 21 HARUTA, M.; KOBAYASHI, T.; SANO, H.; YAMADA, N. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 °C. **Chem. Lett.**, v. 16, p. 405, 1987.
- 22 HARUTA, M. Novel catalysis of gold deposited on metal oxides. **Catal. Surv. Jap.**, v. 1, n. 1, p. 61–73, 1997.
- 23 _____. When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles. **Chem. Rec.**, v. 3, n. 2, p. 75–87, 2003.
- 24 _____. Size and support dependency in the catalysis by gold. **Catal. Today**, v. 36, p. 153–166, 1997.
- 25 MAYE, M. M.; LOU, Y.; ZHONG, C.-J. Core-shell gold nanoparticle assembly as novel electrocatalyst of CO oxidation. **Langmuir**, v. 16, n. 19, p. 7520–7523, 2000.
- 26 LYMAN, C.; LAKIS, R.; STENGER, H. X-ray emission spectrometry of phase separation in PtRh nanoparticles for nitric oxide reduction. **Ultramicroscopy**, v. 58, n. 1, p. 25–34, 1995.
- 27 SIEPEN, K.; BÖNNEMANN, H.; BRIJOUX, W.; ROTHE, J.; HORMES, J. EXAFS/XANES, chemisorption and IR investigations of colloidal Pt/Rh bimetallic catalysts. **Appl. Organomet. Chem.**, v. 14, n. 10, p. 549–556, 2000.
- 28 PARK, K.-W.; HAN, D.-S.; SUNG, Y.-E. PtRh alloy nanoparticle electrocatalysts for oxygen reduction for use in direct methanol fuel cells. **J. Power Sources**, v. 163, p. 82–86, 2006.

- 29 MENG, X.; SETON, H. C.; LU, L. T.; PRIOR, I. A.; THANH, N. T. K.; SONG, B. Magnetic CoPt nanoparticles as MRI contrast agent for transplanted neural stem cells detection. **Nanoscale**, v. 3, n. 3, p. 977, 2011.
- 30 SCHMID, G. The relevance of shape and size of Au₅₅ clusters. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, p. 1909–1930, 2008.
- 31 ECHT, O.; SATTLER, K.; RECKNAGEL, E. Magic numbers for sphere packings: Experimental verification in free xenon clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 47, n. 16, p. 1121–1124, 1981.
- 32 MARTIN, T.; BERGMANN, T.; GÖHLICH, H.; LANGE, T. Observation of electronic shells and shells of atoms in large Na clusters. **Chem. Phys. Lett.**, v. 172, n. 3-4, p. 209–213, 1990.
- 33 KIEJNA, A.; WOJCIECHWSKI, K. F. **Metal surface electron physics**. Amsterdam: Elsevier, 1996. 312 p.
- 34 CASTLEMAN JR., A. W.; JENA, P. Clusters: A bridge across the disciplines of environment, material science, and biology. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 103, p. 10554–10559, 2006.
- 35 KNIGHT, W. D.; CLEMENGER, K.; de Heer, S. W. A.; CHOU, M. Y.; COHEN, M. L. Electronic shell structure and abundances of sodium clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 52, p. 2141, 1984.
- 36 RAO, B. K.; JENA, P.; MANNINEN, M.; NIEMINEN, R. M. Spontaneous fragmentation of multiply charged metal clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 58, n. 12, p. 1188–1191, 1987.
- 37 XING, X.; YOON, B.; LANDMAN, U.; PARKS, J. H. Structural evolution of Au nanoclusters: From planar to cage to tubular motifs. **Phys. Rev. B**, v. 74, n. 16, p. 165423, 2006.
- 38 LECHTKEN, A.; NEISS, C.; KAPPES, M. M.; SCHOOSS, D. Structure determination of gold clusters by trapped ion electron diffraction: Au₁₄⁺-Au₁₉⁺. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 11, n. 21, p. 4344, 2009.
- 39 WANG, L.; WANG, L. Probing the electronic properties and structural evolution of anionic gold clusters in the gas phase. **Nanoscale**, v. 4, n. 14, p. 4038, 2012.
- 40 YAO, C.; CHEN, J.; LI, M.; LIU, L.; YANG, J.; WU, Z. Adding two active silver atoms on Au₂₅ nanoparticle. **Nano Lett.**, v. 15, n. 2, p. 1281–1287, 2015.
- 41 HÄKKINEN, H.; MOSELER, M.; KOSTKO, O.; MORGNER, N.; HOFFMANN, M. A.; ISSENDORFF, B. v. Symmetry and electronic structure of noble-metal nanoparticles and the role of relativity. **Phys. Rev. Lett.**, v. 93, n. 9, p. 093401, 2004.
- 42 HUANG, W.; JI, M.; DONG, C.; GU, X.; WANG, L.; GONG, X. G.; WANG, L. Relativistic effects and the unique low-symmetry structures of gold nanoclusters. **ACS Nano**, v. 2, n. 5, p. 897–904, 2008.
- 43 MACKAY, A. L. A dense non-crystallographic packing of equal spheres. **Acta Cryst.**, v. 15, p. 916–918, 1962.

- 44 PELLARIN, M.; BAGUENARD, B.; VIALLE, J.; LERMÉ, J.; BROYER, M.; MILLER, J.; PEREZ, A. Evidence for icosahedral atomic shell structure in nickel and cobalt clusters. comparison with iron clusters. **Chem. Phys. Lett.**, v. 217, n. 4, p. 349–356, 1994.
- 45 ALBANO, V. G.; CERIOTTI, A.; CHINI, P.; CIANI, G.; MARTINENGO, S.; ANKER, W. M. Hexagonal close packing of metal atoms in the new polynuclear anions $[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_{5-n}]_n$ ($n = 2$ or 3); x-ray structure of $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}_3]$. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, n. 20, p. 859–860, 1975.
- 46 SCHMID, G.; GIEBEL, U.; HUSTER, W.; SCHWENK, A. Large transition metal clusters, 2. synthesis and properties of $\text{Rh}_{55}[\text{P}(\text{tert-Bu})_3]_{12}\text{Cl}_{20}$. **Inorg. Chim. Act.**, v. 85, n. 1, p. 97–102, 1984.
- 47 SCHMID, G.; KLEIN, N.; MORUN, B.; LEHNERT, A.; MALM, J.-O. Two, four, five-shell clusters and colloids. **Pure Appl. Chem.**, v. 62, n. 6, p. 1175–1177, 1990.
- 48 SCHMID, G.; HARMS, M.; MALM, J. O.; BOVIN, J. O.; RUITENBECK, J. V.; ZANDBERGEN, H. W.; FU, W. T. Ligand-stabilized giant palladium clusters: promising candidates in heterogeneous catalysis. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 115, n. 5, p. 2046–2048, 1993.
- 49 GANTEFÖR, G.; EBERHARDT, W. Localization of $3d$ and $4d$ electrons in small clusters: The "roots" of magnetism. **Phys. Rev. Lett.**, v. 76, n. 26, p. 4975–4978, 1996.
- 50 LI, J.; LI, X.; ZHAI, H.; WANG, L. Au_{20} : A tetrahedral cluster. **Science**, v. 299, n. 5608, p. 864–867, 2003.
- 51 GRUENE, P.; RAYNER, D. M.; REDLICH, B.; MEER, A. F. G. van der; LYON, J. T.; MEIJER, G.; FIELICKE, A. Structures of neutral Au_7 , Au_{19} , and Au_{20} clusters in the gas phase. **Science**, v. 321, n. 5889, p. 674–676, 2008.
- 52 DAVEN, D.; TIT, N.; MORRIS, J.; HO, K. Structural optimization of lennard-jones clusters by a genetic algorithm. **Chem. Phys. Lett.**, v. 256, n. 1-2, p. 195–200, 1996.
- 53 NIESSE, J. A.; MAYNE, H. R. Global geometry optimization of atomic clusters using a modified genetic algorithm in space-fixed coordinates. **J. Chem. Phys.**, v. 105, n. 11, p. 4700–4706, 1996.
- 54 LARRAÑAGA, P.; LOZANO, J. A. **Estimation of distribution algorithms**: A new tool for evolutionary computation. New York: Springer, 2001. 382 p.
- 55 FROEMMING, N. S.; HENKELMAN, G. Optimizing core-shell nanoparticle catalysts with a genetic algorithm. **J. Chem. Phys.**, v. 131, p. 234103, 2009.
- 56 ZHAN, L.; CHEN, J. Z. Y.; LIU, W.-K.; LAI, S. K. Asynchronous multicanonical basin hopping method and its application to cobalt nanoclusters. **J. Chem. Phys.**, v. 122, p. 244707, 2005.
- 57 KIM, H. G.; CHOI, S. K.; LEE, H. M. New algorithm in the basin hopping monte carlo to find the global minimum structure of unary and binary metallic nanoclusters. **J. Chem. Phys.**, v. 128, p. 144702, 2008.
- 58 GEHRKE, R.; REUTER, K. Assessing the efficiency of first-principles basin-hopping sampling. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 085412, 2009.

- 59 RONDINA, G. G.; DA SILVA, J. L. F. A revised basin-hopping monte carlo algorithm for structure optimization of clusters and nanoparticles. **J. Chem. Inf. Model.**, v. 53, n. 9, p. 2282–2298, 2013.
- 60 WALES, D. J.; DOYE, J. P. K. Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of lennard-jones clusters containing up to 110 atoms. **J. Phys. Chem. A**, v. 101, p. 5111–5116, 1997.
- 61 LEE, J.; LEE, I.-H.; LEE, J. Unbiased global optimization of lennard-jones clusters for $n < 201$ using the conformational space annealing method. **Phys. Rev. Lett.**, v. 91, p. 080201, 2003.
- 62 GUPTA, R. P. Lattice relaxation at a metal surface. **Phys. Rev. B**, v. 23, n. 12, p. 6265–6270, 1981.
- 63 FINNIS, M. W.; SINCLAIR, J. E. A simple empirical N-body potential for transition metals. **Philos. Mag. A**, v. 50, n. 1, p. 45–55, 1984.
- 64 SUTTON, A. P.; CHEN, J. Long-range finnis–sinclair potentials. **Philos. Mag. Lett.**, v. 61, p. 139, 1990.
- 65 DOYE, J. P. K.; WALES, D. J. Global minima for transition metal clusters described by sutton–chen potentials. **New. J. Chem.**, v. 22, p. 733, 1998.
- 66 FERRANDO, R.; FORTUNELLI, A.; ROSSI, G. Quantum effects on the structure of pure and binary metallic nanoclusters. **Phys. Rev. B**, v. 72, p. 085449, 2005.
- 67 ALONSO, J. A. Electronic and atomic structure, and magnetism of transition-metal clusters. **Chem. Rev.**, v. 100, p. 637–677, 2000.
- 68 APRÁ, E.; FERRANDO, R.; FORTUNELLI, A. Density-functional global optimization of gold nanoclusters. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 205414, 2006.
- 69 FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. **Chem. Rev.**, v. 108, p. 845–910, 2008.
- 70 CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 11, n. 46, p. 10757, 2009.
- 71 PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; DA SILVA, J. L. F. Density functional theory investigation of $3d$, $4d$, and $5d$ 13-atom metal clusters. **Phys. Rev. B**, v. 81, p. 155446, 2010.
- 72 PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; CÂNDIDO, L.; DA SILVA, J. L. F. The role of electron localization in the atomic structure of transition-metal 13-atom clusters: The example of Co_{13} , Rh_{13} , and Hf_{13} . **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 13, p. 17242–17248, 2011.
- 73 CHAVES, A. S.; RONDINA, G. G.; PIOTROWSKI, M. J.; TERESHCHUK, P.; DA SILVA, J. L. F. The role of charge states in the atomic structure of Cu_n and Pt_n ($n = 2 - 14$ atoms) clusters: A DFT investigation. **J. Phys. Chem. A**, v. 118, n. 45, p. 10813–10821, Nov. 2014.
- 74 PIOTROWSKI, M. J.; UNGUREANU, C. G.; TERESHCHUK, P.; BATISTA, K. E. A.; CHAVES, A. S.; GUEDES-SOBRINHO, D.; DA SILVA, J. L. F. Theoretical study of the structural, energetic, and electronic properties of 55-Atom metal nanoclusters: A DFT investigation within van der waals corrections, spin–orbit coupling, and PBE+U of 42 metal systems. **J. Phys. Chem. C**, v. 120, n. 50, p. 28844–28856, 2016.

- 75 SHAFAI, G.; HONG, S.; BERTINO, M.; RAHMAN, T. S. Effect of ligands on the geometric and electronic structure of Au₁₃ clusters. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, n. 28, p. 12072–12078, 2009.
- 76 PERIYASAMY, G.; REMACLE, F. Ligand and solvation effects on the electronic properties of Au₅₅ clusters: A density functional theory study. **Nano Lett.**, v. 9, p. 3007–3011, 2009.
- 77 MARJOMÄKI, V.; LAHTINEN, T.; MARTIKAINEN, M.; KOIVISTO, J.; MALOLA, S.; SALORINNE, K.; PETTERSSON, M.; HÄKKINEN, H. Site-specific targeting of enterovirus capsid by functionalized monodisperse gold nanoclusters. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 111, n. 4, p. 1277–1281, 2014.
- 78 JIN, R.; ZENG, C.; ZHOU, M.; CHEN, Y. Atomically precise colloidal metal nanoclusters and nanoparticles: Fundamentals and opportunities. **Chem. Rev.**, v. 116, n. 18, p. 10346–10413, 2016.
- 79 WANG, Z.; PALMER, R. E. Experimental evidence for fluctuating, chiral-type Au₅₅ clusters by direct atomic imaging. **Nano Lett.**, v. 12, p. 5510–5514, 2012.
- 80 JENNISON, D. R.; SCHULTZ, P. A.; SEARS, M. P. Ab initio calculations of Ru, Pd, and Ag cluster structure with 55, 135, and 140 atoms. **J. Chem. Phys.**, v. 106, n. 5, p. 1856–1862, 1997.
- 81 GARZÓN, I. L.; MICHAELIAN, K.; BELTRÁN, M. R.; POSADA-AMARILLAS, A.; ORDEJÓN, P.; ARTACHO, E.; SÁNCHEZ-PORTAL, D.; SOLER, J. M. Lowest energy structures of gold nanoclusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 81, n. 8, p. 1600–1603, 1998.
- 82 MICHAELIAN, K.; RENDÓN, N.; GARZÓN, I. L. Structure and energetics of Ni, Ag, and Au nanoclusters. **Phys. Rev. B**, v. 60, n. 3, p. 2000–2010, 1999.
- 83 BALETTO, F.; FERRANDO, R.; FORTUNELLI, A.; MONTALENTI, F.; MOTTET, C. Crossover among structural motifs in transition and noble-metal clusters. **J. Chem. Phys.**, v. 116, p. 3856, 2002.
- 84 DA SILVA, J. L. F.; KIM, H. G.; PIOTROWSKI, M. J.; PRIETO, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G. Reconstruction of core and surface nanoparticles: The example of Pt₅₅ and Au₅₅. **Phys. Rev. B**, v. 82, p. 205424, 2010.
- 85 LI, S. F.; ZHAO, X. J.; XU, X. S.; GAO, Y. F.; ZHANG, Z. Stacking principle and magic sizes of transition metal nanoclusters based on generalized wulff construction. **Phys. Rev. Lett.**, v. 111, n. 11, p. 115501, 2013.
- 86 APRÀ, E.; BALETTO, F.; FERRANDO, R.; FORTUNELLI, A. Amorphization mechanism of icosahedral metal nanoclusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 93, n. 6, p. 065502, 2004.
- 87 BOCHICCHIO, D.; FERRANDO, R. Morphological instability of core-shell metallic nanoparticles. **Phys. Rev. B**, v. 87, n. 16, p. 165435, 2013.
- 88 BATISTA, K. E. A.; PIOTROWSKI, M. J.; CHAVES, A. S.; DA SILVA, J. L. F. A theoretical investigation of the structural and electronic properties of 55-atom nanoclusters: The examples of Y–Tc and Pt. **J. Chem. Phys.**, v. 144, n. 5, p. 054310, 2016.
- 89 MARTIN, T. P. Shells of atoms. **Phys. Report.**, v. 273, n. 4, p. 199–241, 1996.

- 90 RAPPS, T.; AHLRICHS, R.; WALDT, E.; KAPPES, M. M.; SCHOOSS, D. On the structures of 55-atom transition-metal clusters and their relationship to the crystalline bulk. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 52, n. 23, p. 6102–6105, 2013.
- 91 GUEDES-SOBRINHO, D.; NOMIYAMA, R. K.; CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. F. Structure, electronic, and magnetic properties of binary $Pt_n TM_{55-n}$ (TM = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) nanoclusters: A density functional theory investigation. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 27, p. 15669–15679, 2015.
- 92 GUO, Y.; BO, M.; WANG, Y.; LIU, Y.; HUANG, Y.; SUN, C. Q. Atomistic bond relaxation, energy entrapment, and electron polarization of the Rb_N and Cs_N clusters ($N \leq 58$). **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, n. 45, p. 30389–30397, 2015.
- 93 WALTER, M.; AKOLA, J.; LOPEZ-ACEVEDO, O.; JADZINSKY, P. D.; CALERO, G.; ACKERSON, C. J.; WHETTEN, R. L.; GRÖNBECK, H.; HÄKKINEN, H. A unified view of ligand-protected gold clusters as superatom complexes. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 105, p. 9157–9162, 2008.
- 94 FRESCH, B.; BOYEN, H.-G.; REMACLE, F. Magnetostructural effects in ligand stabilized Pd_{13} clusters: a density functional theory study. **Nanoscale**, v. 4, n. 14, p. 4138, 2012.
- 95 AZUBEL, M.; KOIVISTO, J.; MALOLA, S.; BUSHNELL, D.; HURA, G. L.; KOH, A. L.; TSUNOYAMA, H.; TSUKUDA, T.; PETTERSSON, M.; HÄKKINEN, H.; AL. et. Electron microscopy of gold nanoparticles at atomic resolution. **Science**, v. 345, n. 6199, p. 909–912, 2014.
- 96 KHANNA, S. N.; JENA, P. Assembling crystals from clusters. **Phys. Rev. Lett.**, v. 69, p. 1664–1667, 1992.
- 97 CASTLEMAN JR., A. W.; KHANNA, S. N. Clusters, superatoms, and building blocks of new materials. **J. Phys. Chem. C**, v. 113, p. 2664–2675, 2009.
- 98 PEI, Y.; SHAO, N.; GAO, Y.; ZENG, X. C. Investigating active site of gold nanoparticle $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$ in selective oxidation. **ACS Nano**, v. 4, n. 4, p. 2009–2020, 2010.
- 99 CLARIDGE, S. A.; CASTLEMAN, A. W.; KHANNA, S. N.; MURRAY, C. B.; SEN, A.; WEISS, P. S. Cluster-assembled materials. **ACS Nano**, v. 3, n. 2, p. 244–255, 2009.
- 100 AIKENS, C. M. Electronic structure of ligand-passivated gold and silver nanoclusters. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 2, n. 2, p. 99–104, 2011.
- 101 LUO, Z.; YUAN, X.; YU, Y.; ZHANG, Q.; LEONG, D. T.; LEE, J. Y.; XIE, J. From aggregation-induced emission of Au(I)–thiolate complexes to ultrabright Au(0)@Au(I)–thiolate core–shell nanoclusters. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 134, n. 40, p. 16662–16670, 2012.
- 102 PYO, K.; THANTHIRIGE, V. D.; KWAK, K.; PANDURANGAN, P.; RAMAKRISHNA, G.; LEE, D. Ultrabright luminescence from gold nanoclusters: Rigidifying the Au(I)–thiolate shell. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 137, n. 25, p. 8244–8250, 2015.
- 103 CHOI, H. S.; LIU, W.; LIU, F.; NASR, K.; MISRA, P.; BAWENDI, M. G.; FRANGIONI, J. V. Design considerations for tumour-targeted nanoparticles. **Nat. Nanotechnol.**, v. 5, n. 1, p. 42–47, 2009.

- 104 ZHU, Y.; QIAN, H.; JIN, R. Catalysis opportunities of atomically precise gold nanoclusters. **J. Mater. Chem.**, v. 21, n. 19, p. 6793, 2011.
- 105 LU, Y.; CHEN, W. Sub-nanometre sized metal clusters: From synthetic challenges to the unique property discoveries. **Chem. Soc. Rev.**, v. 41, p. 3594–3623, 2012.
- 106 ZENG, C.; LIU, C.; PEI, Y.; JIN, R. Thiol ligand-induced transformation of $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ to $\text{Au}_{36}(\text{SPh}-t\text{-Bu})_{24}$. **ACS Nano**, v. 7, n. 7, p. 6138–6145, 2013.
- 107 GELL, L.; LEHTOVAARA, L.; HÄKKINEN, H. Superatomic S^2 silver clusters stabilized by a thiolate–phosphine monolayer: Insight into electronic and optical properties of $\text{Ag}_{14}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2)_{12}(\text{PPh}_3)_8$ and $\text{Ag}_{16}(\text{SC}_6\text{H}_3\text{F}_2)_{14}(\text{DPPE})_4$. **J. Phys. Chem. A**, v. 118, n. 37, p. 8351–8355, 2014.
- 108 FERNANDO, A.; WEERAWARDENE, K. L. D. M.; KARIMOVA, N. V.; AIKENS, C. M. Quantum mechanical studies of large metal, metal oxide, and metal chalcogenide nanoparticles and clusters. **Chem. Rev.**, v. 115, n. 12, p. 6112–6216, 2015.
- 109 ZENG, C.; CHEN, Y.; DAS, A.; JIN, R. Transformation chemistry of gold nanoclusters: From one stable size to another. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 6, n. 15, p. 2976–2986, 2015.
- 110 SCHMID, G.; PFEIL, R.; BOESE, R.; BANDERMANN, F.; MEYER, S.; CALIS, G. H. M.; VELDEN, J. W. A. van der. $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$ — ein goldcluster ungewöhnlicher gröÙe. **Chem. Ber.**, v. 114, n. 11, p. 3634–3642, 1981.
- 111 SCHMID, G.; BÄUMLE, M.; GEERKENS, M.; HEIM, I.; OSEMANN, C.; SAWITOWSKI, T. Current and future applications of nanoclusters. **Chem. Soc. Rev.**, v. 28, n. 3, p. 179–185, 1999.
- 112 SCHMID, G.; MEYER-ZAIKA, W.; PUGIN, R.; SAWITOWSKI, T.; MAJORAL, J.; CAMINADE, A.; TURRIN, C. Naked Au_{55} clusters: Dramatic effect of a thiol-terminated dendrimer. **Chem. A Eur. J.**, n. 9, p. 1693–1697.
- 113 WHETTEN, R. L.; KHOURY, J. T.; ALVAREZ, M. M.; MURTHY, S.; VEZMAR, I.; WANG, Z. L.; STEPHENS, P. W.; CLEVELAND, C. L.; LUEDTKE, W. D.; LANDMAN, U. Nanocrystal gold molecules. **Adv. Mater.**, v. 8, n. 5, p. 428–433, 1996.
- 114 CLEVELAND, C. L.; LANDMAN, U.; SCHAAFF, T. G.; SHAFIGULLIN, M. N.; STEPHENS, P. W.; WHETTEN, R. L. Structural evolution of smaller gold nanocrystals: The truncated decahedral motif. **Phys. Rev. Lett.**, v. 79, n. 10, p. 1873–1876, 1997.
- 115 ALVAREZ, M.; KHOURY, J.; SCHAAFF, T.; SHAFIGULLIN, M.; VEZMAR, I.; WHETTEN, R. Critical sizes in the growth of Au clusters. **Chem. Phys. Lett.**, v. 266, n. 1-2, p. 91–98, 1997.
- 116 BOYEN, H.-G.; KÄSTLE, G.; WEIGL, F.; ZIEMANN, P.; SCHMID, G.; GARNIER, M. G.; OELHAFEN, P. Chemically induced metal-to-insulator transition in Au_{55} clusters: Effect of stabilizing ligands on the electronic properties of nanoparticles. **Phys. Rev. Lett.**, v. 87, p. 276401, 2001.
- 117 RAPOPORT, D. H.; VOGEL, W.; CÖLFEN, H.; SCHLÖGL, R. Ligand-stabilized metal clusters: Reinvestigation of the structure of $\text{Au}_{55}[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_{12}\text{Cl}_6$. **J. Phys. Chem. B**, v. 101, n. 21, p. 4175–4183, 1997.

- 118 QIAN, H.; JIN, R. Synthesis and electrospray mass spectrometry determination of thiolate-protected $\text{Au}_{55}(\text{SR})_{31}$ nanoclusters. **Chem. Commun.**, v. 47, n. 41, p. 11462–11464, 2011.
- 119 TSUNOYAMA, H.; NEGISHI, Y.; TSUKUDA, T. Chromatographic isolation of missing Au_{55} clusters protected by alkanethiolates. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 128, n. 18, p. 6036–6037, 2006.
- 120 TSUNOYAMA, R.; TSUNOYAMA, H.; PANNOPARD, P.; LIMTRAKUL, J.; TSUKUDA, T. MALDI mass analysis of 11 kDa gold clusters protected by octadecanethiolate ligands. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 38, p. 16004–16009, 2010.
- 121 RODRIGUEZ, A.; AMIENS, C.; CHAUDRET, B.; CASANOVE, M.-J.; LECANTE, P.; BRADLEY, J. S. Synthesis and isolation of cuboctahedral and icosahedral platinum nanoparticles. ligand-dependent structures. **Chem. Mater.**, v. 8, n. 8, p. 1978–1986, 1996.
- 122 RYU, J. H.; HAN, S. S.; KIM, D. H.; HENKELMAN, G.; LEE, H. M. Ligand-induced structural evolution of Pt_{55} nanoparticles: Amine versus thiol. **ACS Nano**, v. 5, n. 11, p. 8515–8522, 2011.
- 123 ERICKSON, J. D.; MEDNIKOV, E. G.; IVANOV, S. A.; DAHL, L. F. Isolation and structural characterization of a mackay 55-metal-atom two-shell icosahedron of pseudo-Ih symmetry, $\text{Pd}_{55}\text{L}_{12}(\mu_3-\text{CO})_{20}$ ($\text{L} = \text{PR}_3$, $\text{R} = \text{isopropyl}$): Comparative analysis with interior two-shell icosahedral geometries in capped three-shell Pd_{145} , Pt-centered four-shell Pd–Pt M165, and four-shell Au_{133} nanoclusters. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 138, n. 5, p. 1502–1505, 2016.
- 124 BIGOT, J.-Y.; KESSERWAN, H.; HALTÉ, V.; ERSÉN, O.; MOLDOVAN, M. S.; KIM, T. H.; JANG, J.; CHEON, J. Magnetic properties of annealed core-shell CoPt nanoparticles. **Nano Lett.**, v. 12, n. 3, p. 1189–1197, 2012.
- 125 GAN, L.; HEGGEN, M.; RUDI, S.; STRASSER, P. Core-shell compositional fine structures of dealloyed $\text{Pt}_x\text{Ni}_{1-x}$ nanoparticles and their impact on oxygen reduction catalysis. **Nano Lett.**, v. 12, n. 10, p. 5423–5430, 2012.
- 126 FERRANDO, R. Symmetry breaking and morphological instabilities in core-shell metallic nanoparticles. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 27, n. 1, p. 013003, 2015.
- 127 STEPHENS, I. E. L.; BONDARENKO, A. S.; GRØNBJERG, U.; ROSSMEISL, J.; CHORKENDORFF, I. Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. **Energy Environ.**, v. 5, p. 6744–6762, 2012.
- 128 MEI, D.; DAGLE, V. L.; XING, R.; ALBRECHT, K. O.; DAGLE, R. A. Steam reforming of ethylene glycol over MgAl_2O_4 supported Rh, Ni, and Co catalysts. **ACS Catal.**, v. 6, n. 1, p. 315–325, 2016.
- 129 ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GIZ, M. J.; GONZALEZ, E. R. Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt–Co electrocatalysts in pem fuel cells. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 30, n. 11, p. 1213–1220, 2005.
- 130 GHOSH, T.; LEONARD, B. M.; ZHOU, Q.; DISALVO, F. J. Pt alloy and intermetallic phases with V, Cr, Mn, Ni, and Cu: Synthesis as nanomaterials and possible applications as fuel cell catalysts. **Chem. Mater.**, v. 22, p. 2190–2202, 2010.

- 131 BRAUNCHWEIG, B.; HIBBITTS, D.; NEUROCK, M.; WIECKOWSKI, A. Electrocatalysis: A direct alcohol fuel cell and surface science perspective. **Catal. Today**, v. 202, p. 197–209, 2013.
- 132 LIGURAS, D. K.; KONDARIDES, D. I.; VERYKIOS, X. E. Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts. **Appl. Catal., B**, v. 43, p. 345–354, 2003.
- 133 HIRAI, T.; IKENAGA, N.-O.; MIYAKE, T.; SUZUKI, T. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst. **Energy Fuels**, v. 19, p. 1761–1762, 2005.
- 134 ZHANG, B.; TANG, X.; LI, Y.; XU, Y.; SHEN, W. Hydrogen production from steam reforming of ethanol and glycerol over ceria-supported metal catalysts. **Int. J. Hydrogen Energy**, v. 32, p. 2367–2373, 2007.
- 135 BEHNIA, I.; YUAN, Z.; CHARPENTIER, P.; XU, C. C. Production of methane and hydrogen via supercritical water gasification of renewable glucose at a relatively low temperature: Effects of metal catalysts and supports. **Fuel Process. Technol.**, v. 143, p. 27–34, 2016.
- 136 LIM, D.-H.; JO, J. H.; SHIN, D. Y.; WILCOX, J.; HAM, H. C.; NAM, S. W. Carbon dioxide conversion into hydrocarbon fuels on defective graphene-supported Cu nanoparticles from first principles. **Nanoscale**, v. 6, p. 5087–5092, 2014.
- 137 BEERMANN, V.; GOCYLA, M.; WILLINGER, E.; RUDI, S.; HEGGEN, M.; Dunin-Borkowski, R. E.; WILLINGER, M.; STRASSER, P. Rh-doped Pt–Ni octahedral nanoparticles: Understanding the correlation between elemental distribution, oxygen reduction reaction, and shape stability. **Nano Lett.**, v. 16, n. 3, p. 1719–1725, 2016.
- 138 KOPER, M. T. M. Electrocatalysis on bimetallic and alloy surfaces. **Surf. Sci.**, v. 548, p. 1–3, 2004.
- 139 STAMENKOVIC, V. R.; MUN, B. S.; ARENZ, M.; MAYRHOFER, K. J. J.; LUCAS, C. A.; WANG, G.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. **Nat. Mater.**, v. 6, p. 241–247, 2007.
- 140 YU, W.; POROSOFF, M. D.; CHEN, J. G. Review of Pt-based bimetallic catalysis: From model surfaces to supported catalysts. **Chem. Rev.**, v. 112, p. 5780–5817, 2012.
- 141 GRUNER, M. E.; ROLLMANN, G.; ENTEL, P.; FARLE, M. Multiply twinned morphologies of fct and cft nanoparticles. **Phys. Rev. Lett.**, v. 100, p. 087203, 2008.
- 142 LU, Q.; ZHU, L.; MA, L.; WANG, G. Structural transition and magnetic properties of clusters. **Phys. Lett. A**, v. 350, n. 3–4, p. 258–262, 2006.
- 143 ROSSI, G.; FERRANDO, R.; MOTTET, C. Structure and chemical ordering in CoPt nanoalloys. **Faraday Discuss.**, v. 138, p. 193–210, 2008.
- 144 QIN, L.; ZHANG, Y.; HUANG, S.; TIAN, H.; WANG, P. Atomic-scale structure of Co–Pt bimetallic nanoparticles: Monte Carlo simulations. **Phys. Rev. B**, v. 82, n. 7, p. 075413, 2010.
- 145 WEST, P. S.; JOHNSTON, R. L.; BARCARO, G.; FORTUNELLI, A. Effect of CO and H adsorption on the compositional structure of binary nanoalloys via DFT modeling. **Eur. Phys. J. D**, v. 67, n. 8, p. 165, 2013.

- 146 JIA, Q.; CALDWELL, K.; RAMAKER, D. E.; ZIEGELBAUER, J. M.; LIU, Z.; YU, Z.; TRAHAN, M.; MUKERJEE, S. In situ spectroscopic evidence for ordered core–ultrathin shell Pt₁Co₁ nanoparticles with enhanced activity and stability as oxygen reduction electrocatalysts. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, p. 20496–20503, 2014.
- 147 WANG, G.; HUANG, B.; XIAO, L.; REN, Z.; CHEN, H.; WANG, D.; ABRUÑA, H. D.; LU, J.; ZHUANG, L. Pt skin on AuCu intermetallic substrate: A strategy to maximize Pt utilization for fuel cells. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 136, n. 27, p. 9643–9649, 2014.
- 148 CALLEJA, F.; GARCÍA-SUÁREZ, V. M.; HINAREJOS, J. J.; FERRER, J.; PARGA, A. L. V. de; MIRANDA, R. Relationship between strain and the surface electronic structure of Cu(111) films on Ru(0001): Theory and experiment. **Phys. Rev. B**, v. 71, p. 125412, 2005.
- 149 ALAYOGLU, S.; EICHHORN, B. Rh–Pt bimetallic catalysts: Synthesis, characterization, and catalysis of core–shell, alloy, and monometallic nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, p. 17479–17486, 2008.
- 150 BAE, S.-E.; GOKCEN, D.; LIU, P.; MOHAMMADI, P.; BRANKOVIC, S. R. Size effects in monolayer catalysis-model study: Pt submonolayers on au(111). **Electrocatalysis**, v. 3, p. 203–210, 2012.
- 151 PRIETO, M. J.; TREMILIOSI-FILHO, G. Surface restructuring of pt films on au stepped surfaces: Effects on catalytic behaviour. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, p. 13184–13189, 2013.
- 152 DOWBEN, P. A.; MILLER, A. H.; VOOK, R. W. Surface segregation from gold alloys. **Gold Bull.**, v. 20, p. 54–65, 1987.
- 153 FREIRE, R. L. H.; KIEJNA, A.; DA SILVA, J. L. F. Adsorption of Rh, Pd, Ir, and Pt on the Au(111) and Cu(111) surfaces: A density functional theory investigation. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, p. 19051–19061, 2014.
- 154 LUCCI, F. R.; LAWTON, T. J.; PRONSCHINSKE, A.; SYKES, E. C. H. Atomic scale surface structure of Pt/Cu(111) surface alloys. **J. Phys. Chem. C**, v. 118, n. 6, p. 3015–3022, 2014.
- 155 JOHNSON, R. A. Alloy models with the embedded-atom method. **Phys. Rev. B**, v. 39, p. 12554–12559, 1989.
- 156 DA SILVA, J. L. F.; BARRETEAU, C.; SCHROEDER, K.; BLÜGEL, S. All-electron first-principles investigations of the energetics of vicinal Cu surfaces. **Phys. Rev. B**, v. 73, p. 125402, 2006.
- 157 SHENG, H. W.; KRAMER, M. J.; CADIEN, A.; FUJITA, T.; CHEN, M. W. Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen fcc metals. **Phys. Rev. B**, v. 83, p. 134118, 2011.
- 158 CHENG, Y. Q.; MA, E.; SHENG, H. W. Atomic level structure in multicomponent bulk metallic glass. **Phys. Rev. Lett.**, v. 102, p. 245501, 2009.
- 159 BOKAS, G.; LAGOGIANNI, A.; ALMYRAS, G.; LEKKA, C.; PAPAGEORGIOU, D.; EVANGELAKIS, G. On the role of icosahedral-like clusters in the solidification and the mechanical response of Cu–Zr metallic glasses by molecular dynamics simulations and density functional theory computations. **Intermetallics**, v. 43, p. 138–141, 2013.

- 160 SOUZA, D. G. D.; CEZAR, H. M.; RONDINA, G. G.; OLIVEIRA, M. F. de; DA SILVA, J. L. F. A basin-hopping Monte Carlo investigation of the structural and energetic properties of 55- and 561-atom bimetallic nanoclusters: the examples of the ZrCu, ZrAl, and CuAl systems. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 28, n. 17, p. 175302, 2016.
- 161 TERESHCHUK, P.; FREIRE, R. L. H.; DA SILVA, J. L. F. The role of the CO adsorption on Pt monolayers supported on flat and stepped Au surfaces: A density functional investigation. **RSC Adv.**, v. 4, n. 18, p. 9247–9254, 2014.
- 162 HAMMER, B.; NØRSKOV, J. K. **Advances in catalysis**. San Diego: Academic Press, 2000. 448 p.
- 163 JADZINSKY, P. D.; CALERO, G.; ACKERSON, C. J.; BUSHNELL, D. A.; KORNBERG, R. D. Structure of a thiol monolayer-protected gold nanoparticle at 1.1 Å resolution. **Science**, v. 318, n. 5849, p. 430–433, 2007.
- 164 SU, L.; SHU, T.; WANG, J.; ZHANG, Z.; ZHANG, X. Hidden dityrosine residues in protein-protected gold nanoclusters. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 21, p. 12065–12070, 2015.
- 165 HUANG, J.; AKITA, T.; FAYE, J.; FUJITANI, T.; TAKEI, T.; HARUTA, M. Propene epoxidation with dioxygen catalyzed by gold clusters. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 48, p. 7862–7866, 2009.
- 166 KIM, H. Y.; LEE, H. M.; HENKELMAN, G. CO oxidation mechanism on CeO₂-supported Au nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 134, p. 1560–1570, 2012.
- 167 PLASCENCIA-VILLA, G.; DEMELER, B.; WHETTEN, R. L.; GRIFFITH, W. P.; ALVAREZ, M.; BLACK, D. M.; JOSÉ-YACAMÁN, M. Analytical characterization of size-dependent properties of larger aqueous gold nanoclusters. **J. Phys. Chem. C**, v. 120, n. 16, p. 8950–8958, 2016.
- 168 LUO, W.; PENNYCOOK, S. J.; PANTELIDES, S. T. s-electron ferromagnetism in gold and silver nanoclusters. **Nano Lett.**, v. 7, p. 3134–3137, 2007.
- 169 SHAO, N.; HUANG, W.; GAO, Y.; WANG, L.-M.; LI, X.; WANG, L.-S.; ZENG, X. C. Probing the structural evolution of medium-sized gold clusters: Au_n⁻ (n = 27 - 35). **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, p. 6596–6605, 2010.
- 170 HÄKKINEN, H.; YOON, B.; LANDAMAN, U.; LI, X.; ZHAI, H.-J.; WANG, L.-S. On the electronic and atomic structure of small Au_N⁻ (N = 4 – 14) clusters: a photoelectron spectroscopy and density-functional study. **J. Phys. Chem. A**, v. 107, p. 6168–6175, 2003.
- 171 CHOU, J. P.; CHEN, H. Y. T.; HSING, C. R.; CHANG, C. M.; CHENG, C.; WEI, C. M. 13-atom metallic clusters studied by density functional theory: Dependence on exchange-correlation approximations and pseudopotentials. **Phys. Rev. B**, v. 80, p. 165412, 2009.
- 172 Da Silva, J. L. F.; PIOTROWSKI, M. J.; AGUILERA-GRANJA, F. Hybrid density functional study of small Rh_n (n = 2 – 15) clusters. **Phys. Rev. B**, v. 86, p. 125430, 2012.
- 173 BAŞTUĞ, T.; HIRATA, M.; VARGA, S.; FRICKE, B.; ERKOÇ, Ş.; MUKOYAMA, T. Molecular-dynamics simulations of gold clusters. **Adv. Quantum Chem.**, p. 353–364, 2000.

- 174 HÄKKINEN, H. Atomic and electronic structure of gold clusters: understanding flakes, cages and superatoms from simple concepts. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, n. 9, p. 1847, 2008.
- 175 BERET, E. C.; GHIRINGHELLI, L. M.; SCHEFFLER, M. Free gold clusters: beyond the static, monostructure description. **Faraday Discuss.**, v. 152, p. 153, 2011.
- 176 GHIRINGHELLI, L. M.; GRUENE, P.; LYON, J. T.; RAYNER, D. M.; MEIJER, G.; FIELICKE, A.; SCHEFFLER, M. Not so loosely bound rare gas atoms: finite-temperature vibrational fingerprints of neutral gold-cluster complexes. **New. J. Phys.**, v. 15, n. 8, p. 083003, 2013.
- 177 BAS, B. S. d.; FORD, M. J.; CORTIE, M. B. Melting in small gold clusters: a density functional molecular dynamics study. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 18, n. 1, p. 55–74, 2005.
- 178 KANG, J.; WEI, S.; KIM, Y. Origin of the diverse melting behaviors of intermediate-size nanoclusters: Theoretical study of Al_N ($N = 51\text{--}58, 64$). **J. Am. Chem. Soc.**, v. 132, n. 51, p. 18287–18291, 2010.
- 179 CABRERA-TRUJILLO, J. M.; MONTEJANO-CARRIZALES, J. M.; AGUILERA-GRANJA, F.; POSADA-AMARILLAS, A. Theoretical study of the thermally induced structural fluctuations in sub-nanometre size gold clusters. **Eur. Phys. J. D**, v. 69, n. 7, 2015.
- 180 CLEVELAND, C. L.; LUEDTKE, W. D.; LANDMAN, U. Melting of gold clusters. **Phys. Rev. B**, v. 60, n. 7, p. 5065–5077, 1999.
- 181 BAKSI, A.; PRADEEP, T.; YOON, B.; YANNOULEAS, C.; LANDMAN, U. Bare clusters derived from protein templates: Au_{25}^+ , Au_{38}^+ and Au_{102}^+ . **ChemPhysChem**, v. 14, n. 6, p. 1272–1282, 2013.
- 182 NIIHORI, Y.; KIKUCHI, Y.; KATO, A.; MATSUZAKI, M.; NEGISHI, Y. Understanding ligand-exchange reactions on thiolate-protected gold clusters by probing isomer distributions using reversed-phase high-performance liquid chromatography. **ACS Nano**, v. 9, n. 9, p. 9347–9356, 2015.
- 183 HEAVEN, M. W.; DASS, A.; WHITE, P. S.; HOLT, K. M.; MURRAY, R. W. Crystal structure of the gold nanoparticle $[\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4][\text{Au}_{25}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{Ph})_{18}]$. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 130, n. 12, p. 3754–3755, 2008.
- 184 FARRAG, M.; TSCHURL, M.; DASS, A.; HEIZ, U. Infra-red spectroscopy of size selected Au_{25} , Au_{38} and Au_{144} ligand protected gold clusters. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 15, n. 30, p. 12539, 2013.
- 185 WANG, J.; WANG, G.; ZHAO, J. Density-functional study of Au_n ($n = 2\text{--}20$) clusters: Lowest-energy structures and electronic properties. **Phys. Rev. B**, v. 66, n. 3, p. 035418, 2002.
- 186 BULUSU, S.; LI, X.; WANG, L.-S.; ZENG, X. C. Structural transitions from pyramidal to fused planar to tubular to core/shell compact in gold clusters: Au_n^- ($n = 21\text{--}25$). **J. Phys. Chem. C**, v. 111, n. 11, p. 4190–4198, 2007.
- 187 DARBY, S.; MORTIMER-JONES, T. V.; JOHNSTON, R. L.; ROBERTS, C. Theoretical study of Cu–Au nanoalloy clusters using a genetic algorithm. **J. Chem. Phys.**, v. 116, n. 4, p. 1536–1550, 2002.

- 188 DE BAS, B. S.; FORD, M.; CORTIE, M. Low energy structures of gold nanoclusters in the size range 3–38 atoms. **J. Mol. Struct. THEOCHEM**, v. 686, n. 1-3, p. 193–205, 2004.
- 189 LIU, C.; TAN, Y.; LIN, S.; LI, H.; WU, X.; LI, L.; PEI, Y.; ZENG, X. C. CO self-promoting oxidation on nanosized gold clusters: Triangular Au₃ active site and CO induced O–O scission. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 135, n. 7, p. 2583–2595, 2013.
- 190 BAXTER, R. J.; HU, P. Insight into why the langmuir–hinshelwood mechanism is generally preferred. **J. Chem. Phys.**, v. 116, n. 11, p. 4379–4381, 2002.
- 191 BORN, M.; OPPENHEIMER, J. R. Zur quantentheorie der molekeln. **Ann. Phys.**, v. 84, p. 457, 1927.
- 192 HARTREE, D. R. **The calculation of atomic structures**. New York: John Wiley, 1957. 181 p.
- 193 SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. Dover Publications, 1996. 480 p.
- 194 LEVINE, I. N. **Quantum chemistry**. Boston: Pearson, 2009. 1008 p.
- 195 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v. 136, p. B864–B871, 1964.
- 196 THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Math. Proc. Camb. Phil. Soc.**, v. 23, n. 05, p. 542, 1927.
- 197 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, v. 140, p. A1133–A1138, 1965.
- 198 PERDEW, J. P.; ZUNGER, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. **Phys. Rev. B**, v. 23, n. 10, p. 5048–5079, 1981.
- 199 SCHEFFLER, M.; STAMPFL, C. Theory of adsorption on metal substrates. In: . *Handbook of Surface Science*. Amsterdam: Elsevier, 2000. v. 2, p. 285–356.
- 200 LANGRETH, D. C.; PERDEW, J. P. Theory of nonuniform electronic systems. I. analysis of the gradient approximation and a generalization that works. **Phys. Rev. B**, v. 21, n. 12, p. 5469–5493, 1980.
- 201 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865–3868, 1996.
- 202 PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLEHAIS, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation pw91 reference. **Phys. Rev. B**, v. 46, p. 6671–6687, 1992.
- 203 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Phys. Rev. B**, v. 45, p. 13244, 1992.
- 204 ROTH, C.; NEAL, B.; LENHOFF, A. Van der Waals interactions involving proteins. **Biophys. J.**, v. 70, n. 2, p. 977–987, 1996.
- 205 TRONCOSO, A. B.; ACOSTA, E. Van der Waals free energy model for solubilization of oil in micelles. **Soft Matter**, v. 11, n. 3, p. 516–531, 2015.

- 206 ZAREMBA, E.; KOHN, W. Van der waals interaction between an atom and a solid surface. **Phys. Rev. B**, v. 13, p. 2270, 1976.
- 207 TERESHCHUK, P.; DA SILVA, J. L. F. Ethanol and water adsorption on close-packed $3d$, $4d$, and $5d$ transition-metal surfaces: A density functional theory investigation with van der waals correction. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, p. 24695–24705, 2012.
- 208 HANKE, F.; DYER, M. S.; BJÖRK, J.; PERSSON, M. Structure and stability of weakly chemisorbed ethene adsorbed on low-index cu surfaces: Performance of density functionals with van der waals interactions. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 24, p. 424217, 2012.
- 209 GANESH, P.; KIM, J.; PARK, C.; YOON, M.; REBOREDO, F. A.; KENT, P. R. C. Binding and diffusion of lithium in graphite: Quantum Monte Carlo benchmarks and validation of van der Waals density functional methods. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 10, n. 12, p. 5318–5323, 2014.
- 210 GOBRE, V. V.; TKATCHENKO, A. Scaling laws for van der waals interactions in nanostructured materials. **Nat. Commun.**, v. 4, p. 2341, 2013.
- 211 DALMASCHIO, C. J.; FIRMIANO, E. G. da S.; PINHEIRO, A. N.; SOBRINHO, D. G.; MOURA, A. Farias de; LEITE, E. R. Nanocrystals self-assembled in superlattices directed by the solvent-organic capping interaction. **Nanoscale**, v. 5, n. 12, p. 5602, 2013.
- 212 YASUI, K.; KATO, K. Oriented attachment of cubic or spherical BaTiO_3 nanocrystals by van der Waals torque. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 43, p. 24597–24605, 2015.
- 213 LONDON, F. Zur theorie und systematik der molekularkräfte. **Zeitsch. Phys.**, v. 63, n. 3-4, p. 245–279, 1930.
- 214 STONE, A. J. **The theory of intermolecular forces**. Oxford: Clarendon Press, 1996. 352 p.
- 215 KRISTYÁN, S.; PULAY, P. Can (semi)local density functional theory account for the london dispersion forces? **Chem. Phys. Lett.**, v. 229, n. 3, p. 175–180, 1994.
- 216 GRIMME, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. **J. Comput. Chem.**, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, 2004.
- 217 _____. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **J. Comput. Chem.**, v. 27, p. 1787–1799, 2006.
- 218 GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. **J. Chem. Phys.**, v. 132, p. 154104, 2010.
- 219 GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. **J. Comput. Chem.**, v. 32, p. 1456–1465, 2011.
- 220 KOIDE, A. A new expansion for dispersion forces and its application. **J. Phys. B: At. Mol. Phys.**, v. 9, n. 18, p. 3173–3183, 1976.

- 221 TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate molecular van der waals interactions from ground-state electronic density and free-atom reference data. **Phys. Rev. Lett.**, v. 102, p. 073005, 2009.
- 222 TKATCHENKO, A.; DISTASIO, R. A.; CAR, R.; SCHEFFLER, M. Accurate and efficient method for many-body van der wall interactions. **Phys. Rev. Lett.**, v. 108, p. 236402, 2012.
- 223 MCLACHLAN, A. D.; BALL, M. A. Time-dependent hartree–fock theory for molecules. **Rev. Mod. Phys.**, v. 36, n. 3, p. 844–855, 1964.
- 224 NIMALAKIRTHI, R.; HUNT, K. L. C. Nonlocal polarizability density of a model system: A homogeneous electron gas at $T = 0$. **J. Chem. Phys.**, v. 98, n. 4, p. 3066–3075, 1993.
- 225 BLEIZIFFER, P.; KRUG, M.; G", A. Self-consistent kohn-sham method based on the adiabatic-connection fluctuation-dissipation theorem and the exact-exchange kernel. **J. Chem. Phys.**, v. 142, n. 24, p. 244108, 2015.
- 226 BECKE, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. **J. Chem. Phys.**, v. 140, n. 18, p. 18A301, 2014.
- 227 BLUM, V.; GEHRKE, R.; HANKE, F.; HAVU, P.; HAVU, V.; REN, X.; REUTER, K.; SCHEFFLER, M. Ab initio molecular simulations with numeric atom-centered orbitals. **Comput. Phys. Commun.**, v. 180, p. 2175–2196, 2009.
- 228 KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. **Phys. Rev. B**, v. 48, p. 13115–13126, 1993.
- 229 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Phys. Rev. B**, v. 54, p. 11169–11186, 1996.
- 230 KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, v. 59, p. 1758–1775, 1999.
- 231 DELLEY, B. An allelectron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 92, n. 1, p. 508–517, 1990.
- 232 LEBEDEV, V. Values of the nodes and weights of ninth to seventeenth order gauss-markov quadrature formulae invariant under the octahedron group with inversion. **USSR Comp. Math. Math. Phys.**, v. 15, n. 1, p. 44–51, 1975.
- 233 _____. Quadratures on a sphere. **USSR Comp. Math. Math. Phys.**, v. 16, n. 2, p. 10–24, 1976.
- 234 LENTHE, E. van; SNIJDERS, J. G.; BAERENDS, E. J. The zero-order regular approximation for relativistic effects: The effect of spin-orbit coupling in closed shell molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 105, p. 6505–6516, 1996.
- 235 BECKE, A. D. A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 88, n. 4, p. 2547–2553, 1988.
- 236 STRATMANN, R. E.; SCUSERIA, G. E.; FRISCH, M. J. Achieving linear scaling in exchange-correlation density functional quadratures. **Chem. Phys. Lett.**, v. 257, n. 3-4, p. 213–223, 1996.

- 237 PÉREZ-JORDÁ, J. M.; YANG, W. Fast evaluation of the coulomb energy for electron densities. **J. Chem. Phys.**, v. 107, n. 4, p. 1218–1226, 1997.
- 238 BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, v. 50, p. 17953–17979, 1994.
- 239 LEHTOVAARA, L. The projector augmented wave method. **Lecture Notes in Phys.**, p. 391–400, 2012.
- 240 FEYNMAN, R. P. Forces in molecules. **Phys. Rev.**, v. 56, n. 4, p. 340–343, 1939.
- 241 KNUTH, F.; CARBOGNO, C.; ATALLA, V.; BLUM, V.; SCHEFFLER, M. All-electron formalism for total energy strain derivatives and stress tensor components for numeric atom-centered orbitals. **Comp. Phys. Comm.**, v. 190, p. 33–50, 2015.
- 242 NOCEDAL, J.; STEPHEN, J.; WRIGHT, S. J. **Numerical optimization**. New York: Springer, 2006. 651 p.
- 243 SCHLEGEL, H. B. Geometry optimization. **Wiley interdisciplinary reviews: Computational molecular science**, v. 1, n. 5, p. 790–809, 2011.
- 244 SCALES, L. E. **Introduction to non-linear optimization**. New York: Springer-Verlag, 1985. 243 p.
- 245 FLETCHER, R. Function minimization by conjugate gradients. **Comput. J.**, v. 7, n. 2, p. 149–154, 1964.
- 246 SUN, J.; RUEDENBERG, K. Gradient extremals and steepest descent lines on potential energy surfaces. **J. Chem. Phys.**, v. 98, n. 12, p. 9707–9714, 1993.
- 247 PULAY, P. Convergence acceleration of iterative sequences. the case of scf iteration. **Chem. Phys. Lett.**, v. 73, n. 2, p. 393–398, 1980.
- 248 CHAWLA, S.; VOTH, G. A. Exact exchange in ab initio molecular dynamics: An efficient plane-waves based algorithm. **J. Chem. Phys.**, v. 108, p. 4697, 1998.
- 249 RIVES, S.; CATHERINOT, A.; DUMAS-BOUCHIAT, F.; CHAMPEAUX, C.; VIDECOQ, A.; FERRANDO, R. Growth of Co isolated clusters in the gas phase: Experiment and molecular dynamics simulations. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 085407, 2008.
- 250 ZHANG, C.; YANG, X. Molecular dynamics simulation of ethanol/water mixtures for structure and diffusion properties. **Fluid Phase Equilib.**, v. 231, p. 1–10, 2005.
- 251 TODOROVA, T.; SEITSONEN, A. P.; HUTTER, J.; KUO, I.-F. W.; MUNDY, C. J. Molecular dynamics simulation of liquid water: hybrid density functionals. **J. Phys. Chem.**, v. 110, p. 3685, 2006.
- 252 LU, Z. W.; WEI, S.-H.; ZUNGER, A.; FROTA-PESSOA, S.; FERREIRA, L. G. First-principles statistical mechanics of structural stability of intermetallic compounds. **Phys. Rev. B**, v. 44, p. 512–544, 1991.
- 253 VERLET, L. Computer "experiments" on classical fluids. I. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. **Phys. Rev.**, v. 159, n. 1, p. 98–103, 1967.
- 254 BUSSI, G.; DONADIO, D.; PARRINELLO, M. Canonical sampling through velocity rescaling. **J. Chem. Phys.**, v. 126, n. 1, p. 014101, 2007.

- 255 ANDERSEN, H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. **J. Chem. Phys.**, v. 72, n. 4, p. 2384–2393, 1980.
- 256 HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. **Phys. Rev. A**, v. 31, n. 3, p. 1695–1697, Mar 1985.
- 257 EVANS, D. J.; MORRISS, O. Non-newtonian molecular dynamics. **Comput. Phys. Report.**, v. 1, n. 6, p. 297–343, 1984.
- 258 SWENDSEN, R. H.; WANG, J.-S. Replica Monte Carlo simulation of spin-glasses. **Phys. Rev. Lett.**, v. 57, n. 21, p. 2607–2609, 1986.
- 259 HUKUSHIMA, K.; NEMOTO, K. Exchange monte carlo method and application to spin glass simulations. **J. Phys. Soc. Jpn.**, v. 65, p. 1604–1608, 1996.
- 260 SUGITA, Y.; OKAMOTO, Y. Replica-exchange molecular dynamics method for protein folding. **Chem. Phys. Lett.**, v. 314, n. 1-2, p. 141–151, 1999.
- 261 ZHURAVLEV, P. I.; MATERESE, C. K.; PAPOIAN, G. A. Deconstructing the native state: Energy landscapes, function, and dynamics of globular proteins. **J. Phys. Chem. B**, v. 113, n. 26, p. 8800–8812, 2009.
- 262 ROWEIS S. T.; SAUL, L. K. Nonlinear dimensionality reduction by locally linear embedding. **Science**, v. 290, n. 5500, p. 2323–2326, 2000.
- 263 TENENBAUM, J. B.; SILVA, V.; LANGFORD, J. C. A global geometric framework for nonlinear dimensionality reduction. **Science**, v. 290, n. 5500, p. 2319–2323, 2000.
- 264 COIFMAN, R. R.; LAFON, S.; LEE, A. B.; MAGGIONI, M.; NADLER, B.; WARNER, F.; ZUCKER, S. W. Geometric diffusions as a tool for harmonic analysis and structure definition of data: Multiscale methods. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, v. 102, n. 21, p. 7432–7437, 2005.
- 265 FERGUSON, A. L.; PANAGIOTOPOULOS, A. Z.; DEBENEDETTI, P. G.; KEVREKIDIS, I. G. Systematic determination of order parameters for chain dynamics using diffusion maps. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, v. 107, n. 31, p. 13597–13602, 2010.
- 266 ROHRDANZ, M. A.; ZHENG, W.; MAGGIONI, M.; CLEMENTI, C. Determination of reaction coordinates via locally scaled diffusion map. **J. Chem. Phys.**, v. 134, n. 12, p. 124116, 2011.
- 267 CERIOTTI, M.; TRIBELLO, G. A.; PARRINELLO, M. Simplifying the representation of complex free-energy landscapes using sketch-map. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, v. 108, n. 32, p. 13023–13028, 2011.
- 268 TRIBELLO, G. A.; CERIOTTI, M.; PARRINELLO, M. Using sketch-map coordinates to analyze and bias molecular dynamics simulations. **Proc. Natl. Acad. Sci.**, v. 109, n. 14, p. 5196–5201, 2012.
- 269 CERIOTTI, M.; TRIBELLO, G. A.; PARRINELLO, M. Demonstrating the transferability and the descriptive power of sketch-map. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 9, n. 3, p. 1521–1532, 2013.
- 270 MONTORO, J. C. G.; ABASCAL, J. L. F. The voronoi polyhedra as tools for structure determination in simple disordered systems. **J. Phys. Chem.**, v. 97, n. 16, p. 4211–4215, 1993.

- 271 BROSTOW, W.; CHYBICKI, M.; LASKOWSKI, R.; RYBICKI, J. Voronoi polyhedra and delaunay simplexes in the structural analysis of molecular-dynamics-simulated materials. **Phys. Rev. B**, v. 57, n. 21, p. 13448–13458, 1998.
- 272 TORRIE, G.; VALLEAU, J. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling. **J. Comp. Phys.**, v. 23, n. 2, p. 187–199, 1977.
- 273 KUMAR, S.; ROSENBERG, J. M.; BOUZIDA, D.; SWENDSEN, R. H.; KOLLMAN, P. A. The weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules. I. the method. **J. Comput. Chem.**, v. 13, n. 8, p. 1011–1021, 1992.
- 274 JARZYNSKI, C. Nonequilibrium equality for free energy differences. **Phys. Rev. Lett.**, v. 78, n. 14, p. 2690–2693, 1997.
- 275 _____. Equilibrium free-energy differences from nonequilibrium measurements: A master-equation approach. **Phys. Rev. E**, v. 56, n. 5, p. 5018–5035, 1997.
- 276 BARTELS, C.; KARPLUS, M. Multidimensional adaptive umbrella sampling: Applications to main chain and side chain peptide conformations. **J. Comput. Chem.**, v. 18, n. 12, p. 1450–1462, 1997.
- 277 SHIRTS, M. R.; CHODERA, J. D. Statistically optimal analysis of samples from multiple equilibrium states. **J. Chem. Phys.**, v. 129, n. 12, p. 124105, 2008.
- 278 HOPPE, R. The coordination number — an "inorganic chameleon". **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 9, p. 25–34, 1970.
- 279 _____. Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR). **Z. Kristallogr.**, v. 150, p. 23–52, 1979.
- 280 DA SILVA, J. L. F. Effective coordination concept applied for phase change $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ compounds. **J. Appl. Phys.**, v. 109, p. 023502, 2011.
- 281 BADER, R. F. W. **Atoms in molecules: a quantum theory**. Oxford: Oxford University, 1990. 458 p.
- 282 MULLIKEN, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. **J. Chem. Phys.**, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, 1955.
- 283 LINDH, R.; BERNHARDSSON, A.; KARLSTRÖM, G.; MALMQVIST, P. On the use of a hessian model function in molecular geometry optimizations. **Chem. Phys. Lett.**, v. 241, p. 423–428, 1995.
- 284 HAVU, V.; BLUM, V.; HAVU, P.; SCHEFFLER, M. Efficient $\mathcal{O}(n)$ integration for all-electron electronic structure calculation using numeric basis functions. **Comput. Phys. Commun.**, v. 228, p. 8367–8379, 2009.
- 285 ANSAR, S. M.; HAPUTHANTHRI, R.; EDMONDS, B.; LIU, D.; YU, L.; SYGULA, A.; ZHANG, D. Determination of the binding affinity, packing, and conformation of thiolate and thione ligands on gold nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, v. 115, n. 3, p. 653–660, 2011.
- 286 GANGULA, A.; CHELLI, J.; BUKKA, S.; POONTHIYIL, V.; PODILA, R.; KANNAN, R.; RAO, A. M. Thione–gold nanoparticles interactions: Vroman-like effect, self-assembly and sensing. **J. Mater. Chem.**, v. 22, n. 43, p. 22866, 2012.

- 287 SIRIWARDANA, K.; LACOUR, A.; ZHANG, D. Critical sequence dependence in multicomponent ligand binding to gold nanoparticles. **J. Phys. Chem. C**, v. 120, n. 12, p. 6900–6905, 2016.
- 288 QIU, Y.; QIN, C.; SU, Z.; YANG, G.; PAN, X.; WANG, R. DFT/FF study on electronic structure and second-order NLO property of dinuclear gold complex $[\text{Au}(\text{SeC}_2\text{B}_{10}\text{H}_{11})(\text{PPh}_3)]_2$. **Synth. Met.**, v. 152, n. 1-3, p. 273–276, 2005.
- 289 GUEDES-SOBRINHO, D.; CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. F. Density functional investigation of the adsorption effects of PH_3 and SH_2 on the structure stability of the Au_{55} and Pt_{55} nanoclusters. **J. Chem. Phys.**, v. 146, n. 16, p. 164304, 2017.
- 290 HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. **Theor. Chim. Acta**, v. 44, n. 2, p. 129–138, 1977.
- 291 NALEWAJSKI, R. F.; PARR, R. G. Information theory, atoms in molecules, and molecular similarity. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 97, n. 16, p. 8879–8882, 2000.
- 292 SENNIKOV, P. G. Weak hydrogen-bonding by second-row (PH_3 , H_2S) and third-row (AsH_3 , H_2Se) hydrides. **J. Phys. Chem.**, v. 98, n. 19, p. 4973–4981, 1994.
- 293 HARMONY, M. D.; LAURIE, V. W.; KUCZKOWSKI, R. L.; SCHWENDEMAN, R. H.; RAMSAY, D. A.; LOVAS, F. J.; LAFFERTY, W. J.; MAKI, A. G. Molecular structures of gas-phase polyatomic molecules determined by spectroscopic methods. **J. Phys. Chem. Ref. Data**, v. 8, p. 619–721, 1979.
- 294 PAULING, L. **The nature of the chemical bond**. Ithaca: Cornell University, 1960. 664 p.
- 295 ZIBORDI-BESSE, L.; TERESHCHUK, P.; CHAVES, A. S.; DA SILVA, J. L. F. Ethanol and water adsorption on transition-metal 13-atom clusters: A density functional theory investigation within van der waals corrections. **J. Phys. Chem. A**, v. 120, n. 24, p. 4231–4240, 2016.
- 296 MOTTET, C.; TRÉGLIA, G.; LEGRAND, B. New magic numbers in metallic clusters: an unexpected metal dependence. **Surf. Sci.**, v. 383, n. 1, p. L719–L727, 1997.
- 297 PARK, J.; KIM, M. G.; JUN, Y.-w.; LEE, J. S.; LEE, W.; CHEON, J. Characterization of superparamagnetic core–shell nanoparticles and monitoring their anisotropic phase transition to ferromagnetic solid solution nanoalloys. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, n. 29, p. 9072–9078, 2004.
- 298 YU, Y.; XIN, H. L.; HOVDEN, R.; WANG, D.; RUS, E. D.; MUNDY, J. A.; MULLER, D. A.; NA, H. D. A. Three-dimensional tracking and visualization of hundreds of Pt–Co fuel cell nanocatalysts during electrochemical aging. **Nano Lett.**, v. 12, n. 9, p. 4417–4423, 2012.
- 299 WANG, G.; HILGERT, J.; RICHTER, F. H.; WANG, F.; BONGARD, H.; SPLIETHOFF, B.; WEIDENTHALER, C.; SCHÜTH, F. Platinum–cobalt bimetallic nanoparticles in hollow carbon nanospheres for hydrogenolysis of 5–hydroxymethylfurfural. **Nat. Mater.**, v. 13, n. 3, p. 293–300, 2014.
- 300 ELY, T. O.; PAN, C.; AMIENS, C.; CHAUDRET, B.; DASSENNOY, F.; LECANTE, P.; CASANOVE, M.-J.; MOSSET, A.; RESPAUD, M.; BROTO, J.-M. Nanoscale

- bimetallic $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ particles dispersed in poly(vinylpyrrolidone): Synthesis from organometallic precursors and characterization. **J. Phys. Chem. B**, v. 104, p. 695, 2000.
- 301 PARK, J.; CHEON, J. Synthesis of solid solution and core-shell type cobalt-platinum magnetic nanoparticles via transmetalation reactions. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 123, p. 5743, 2001.
- 302 SOLLA-GULLÓN, J.; GÓMEZ, E.; VALLÉS, E.; ALDAZ, A.; FELIU, J. M. Synthesis and structural, magnetic and electrochemical characterization of PtCo nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsion. **J. Nanopart. Res.**, v. 12, n. 4, p. 1149–1159, 2009.
- 303 YU, Z.; ZHANG, J.; LIU, Z.; ZIEGELBAUER, J. M.; XIN, H.; DUTTA, I.; MULLER, D. A.; WAGNER, F. T. Comparison between dealloyed PtCo_3 and PtCu_3 cathode catalysts for proton exchange membrane fuel cells. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, p. 19877–19885, 2012.
- 304 SOBAL, N. S.; EBELS, U.; MÖHWALD, H.; GIERSIG, M. Synthesis of core-shell PtCo nanocrystals. **J. Phys. Chem. B**, v. 107, n. 30, p. 7351–7354, 2003.
- 305 TAO, F.; GRASS, M. E.; ZHANG, Y.; BUTCHER, D. R.; RENZAS, J. R.; LIU, Z.; CHUNG, J. Y.; MUN, B. S.; SALMERON, M.; SOMORJAI, G. A. Reaction-driven restructuring of Rh–Pd and Pt–Pd core-shell nanoparticles. **Science**, v. 322, n. 5903, p. 932–934, 2008.
- 306 WANG, H.; YUAN, X.; LI, D.; GU, X. Dendritic PtCo alloy nanoparticles as high performance oxygen reduction catalysts. **J. Colloid Interface Sci.**, v. 384, n. 1, p. 105–109, 2012.
- 307 RODRIGUEZ, J. A.; TRUONG, C. M.; GOODMAN, D. W. Infrared vibrational studies of CO adsorption on Cu/Pt(111) and CuPt(111) surfaces. **J. Chem. Phys.**, v. 96, n. 10, p. 7814–7825, 1992.
- 308 BOCQUET, M.-L.; SAUTET, P. STM and chemistry: a qualitative molecular orbital understanding of the image of CO on a Pt surface. **Surf. Sci.**, v. 360, n. 1–3, p. 128–136, 1996.
- 309 PEDERSEN, M.; BOCQUET, M.-L.; SAUTET, P.; LÆGSGAARD, E.; STENSGAARD, I.; BESENBACHER, F. CO on Pt(111): Binding site assignment from the interplay between measured and calculated STM images. **Chem. Phys. Lett.**, v. 299, n. 5, p. 403–409, 1999.
- 310 FEIBELMAN, P. J.; HAMMER, B.; NØRSKOV, J.; WAGNER, F.; SCHEFFLER, M.; STUMPF, R.; WATWE, R.; DUMESIC, J. The CO/Pt(111) puzzle. **J. Phys. Chem. B**, v. 105, p. 4018–4025, 2001.
- 311 SCHIMKA, L.; HARL, J.; STROPPIA, A.; GRÜNEIS, A.; MARSMAN, M.; MITTENDORFER, F.; KRESSE, G. Accurate surface and adsorption energies from many-body perturbation theory. **Nat. Mater.**, v. 9, p. 741–744, 2010.
- 312 LAZIĆ, P.; ALAEI, M.; ATODIRESEI, N.; CACIUC, V.; BRAKO, R.; BLÜGEL, S. Density functional theory with nonlocal correlation: A key to the solution of the CO adsorption. **Phys. Rev. B**, v. 81, p. 045401, 2010.

- 313 KELKKANEN, A. K.; LUNDQVIST, B. I.; NØRSKOV, J. K. Van der waals effect in weak adsorption affecting trends in adsorption, reactivity, and the view of substrate nobility. **Phys. Rev. B**, v. 83, n. 11, p. 113401, 2011.
- 314 DAVIS, J. B. A.; BALETTO, F.; JOHNSTON, R. L. The effect of dispersion correction on the adsorption of CO on metallic nanoparticles. **J. Phys. Chem. A**, v. 119, n. 37, p. 9703–9709, 2015.
- 315 FREIRE, R. L. H.; KIEJNA, A.; DA SILVA, J. L. F. Adsorption of water and ethanol on noble and transition-metal substrates: a density functional investigation within van der waals corrections. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 18, n. 42, p. 29526–29536, 2016.
- 316 STROPPA, A.; KRESSE, G. The shortcomings of semi-local and hybrid functionals: what we can learn from surface science studies. **New. J. Phys.**, v. 10, n. 6, p. 063020, 2008.
- 317 NOZIÉRES, P.; PINES, D. Correlation energy of a free electron gas. **Phys. Rev.**, v. 111, n. 2, p. 442–454, 1958.
- 318 REN, X.; RINKE, P.; SCHEFFLER, M. Exploring the random phase approximation: Application to CO adsorbed on Cu(111). **Phys. Rev. B**, v. 80, n. 4, p. 045402, 2009.
- 319 BUČKO, T.; LÈBEGUE, S.; HAFNER, J.; ÁNGYÁN, J. G. Tkatchenco-scheffler van der wall corrections method with and without self-consistent screening applied to solids. **Phys. Rev. B**, v. 87, p. 064110, 2013.
- 320 TAKEDA, T. The scalar relativistic approximation. **Z. Phys. B: Condens. Matter Quanta**, v. 32, n. 1, p. 43–48, 1978.
- 321 KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. 8th Ed. New York: John Wiley, 2004. 704 p.
- 322 DA SILVA, J. L. F.; STAMPFL, C.; SCHEFFLER, M. Converged properties of clean metal surfaces by all-electron first-principles calculations. **Surf. Sci.**, v. 600, p. 703–715, 2006.
- 323 HAAS, P.; TRAN, F.; BLAHA, P. Calculation of the lattice constant of solids with semilocal functionals. **Phys. Rev. B**, v. 79, p. 085104, 2009.
- 324 JANTHON, P.; LUO, S. A.; KOZLOV, S. M.; NES, F. V.; LIMTRAKUL, J.; TRUHLAR, D. G.; ILLAS, F. Bulk properties of transition metals: A challenge for the design of universal density functionals. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 10, n. 9, p. 3832–3839, 2014.
- 325 WANG, L. G.; TSYMBAL, E. Y.; JASWAL, S. S. First-principles study of adsorption of methanethiol on Co(0001). **Phys. Rev. B**, v. 70, n. 7, p. 075410, 2004.
- 326 ZIMMERMANN, J.; CIACCHI, L. C. Mechanisms of initial oxidation of the Co(0001) and Cr(110) surfaces. **J. Phys. Chem. C**, v. 114, n. 14, p. 6614–6623, 2010.
- 327 BHATTACHARJEE, S.; GUPTA, K.; JUNG, N.; YOO, S. J.; WAGHMARE, U. V.; LEE, S. C. Site preference of NH₃-adsorption on Co, Pt and CoPt surfaces: the role of charge transfer, magnetism and strain. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, n. 14, p. 9335–9340, 2015.
- 328 MYERS, H. P.; SUCKSMITH, W. The spontaneous magnetization of cobalt. **Proc. R. Soc. London**, v. 207, p. 427–446, 1951.

- 329 YU, H.; CAO, D.; FISHER, A.; JOHNSTON, R. L.; CHENG, D. Size effect on the adsorption and dissociation of CO₂ on Co nanoclusters. **Appl. Surf. Sci.**, v. 396, p. 539–546, 2017.
- 330 MICHAELIAN, K.; BELTRÁN, M. R.; GARZÓN, I. L. Disordered global-minima structures for zn and cd nanoclusters. **Phys. Rev. B**, v. 65, p. 041403(R), 2002.
- 331 GUNAWARDANA, K. G. S. H.; SONG, X. Free energy calculations of crystalline hard sphere complexes using density functional theory. **J. Phys. Chem. B**, v. 119, n. 29, p. 9160–9166, 2015.
- 332 ROUSSEL, J.-M.; SAÚL, A.; TRÉGLIA, G.; LEGRAND, B. Microstructure of the surfactantlike effect in ni/ag(100) and (111). **Phys. Rev. B**, v. 55, n. 16, p. 10931–10937, 1997.
- 333 ROSSI, G.; FERRANDO, R.; RAPALLO, A.; FORTUNELLI, A.; CURLEY, B. C.; LLOYD, L. D.; JOHNSTON, R. L. Global optimization of bimetallic cluster structures. ii. size-matched ag-pd, ag-au, and pd-pt systems. **J. Chem. Phys.**, v. 122, p. 194309, 2005.
- 334 AGUADO, A.; LÓPEZ, J. M. Molecular dynamics simulations of the meltinglike transition in Li₁₃Na₄₂ and Na₁₃Cs₄₂ clusters. **Phys. Rev. B**, v. 71, p. 075415, 2005.
- 335 WANG, L.-L.; JOHNSON, D. D. Predict trends of core-shell preferences for 132 late transition-metal binary-alloy nanoparticles. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 131, p. 14023–14029, 2009.
- 336 PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; DA SILVA, J. L. F. Platinum-based nanoalloys Pt_nTM_{55-n} (TM = Co, Rh, Au): A density functional theory investigation. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, n. 34, p. 18432–18439, 2012.
- 337 LAASONEN, K.; PANIZON, E.; BOCHICCHIO, D.; FERRANDO, R. Competition between icosahedral motifs in AgCu, AgNi, and AgCo nanoalloys: A combined atomistic–DFT study. **J. Phys. Chem. C**, v. 117, n. 49, p. 26405–26413, 2013.
- 338 AGUILERA-GRANJA, F.; LONGO, R. C.; GALLEGU, L. J.; VEGA, A. Structural and magnetic properties of X₁₂Y (X, Y = Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, and Pt) nanoalloys. **J. Chem. Phys.**, v. 132, n. 18, p. 184507, 2010.
- 339 CALVO, F. Thermodynamics of nanoalloys. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, v. 17, n. 42, p. 27922–27939, 2015.
- 340 RUBAN, A.; SKRIVER, H. L.; NØRSKOV, J. K. Surface segregation energies in transition-metal alloys. **Phys. Rev. B**, v. 59, p. 15990–16000, 1999.
- 341 ZHANG, M.; FOURNIER, R. Structure of 55-atom bimetallic clusters. **J. Mol. Struct. THEOCHEM**, v. 762, p. 49–56, 2006.
- 342 RAMIREZ-CABALLERO, G. E.; BALBUENA, P. B. Surface segregation of core atoms in core–shell structures. **Chem. Phys. Lett.**, v. 456, n. 1-3, p. 64–67, 2008.
- 343 DUAN, Z.; WANG, G. Monte Carlo simulation of surface segregation phenomena in extended and nanoparticle surfaces of Pt–Pd alloys. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 23, n. 47, p. 475301, 2011.
- 344 AGUADO, A.; LÓPEZ, J. M. Identifying structural and energetic trends in isovalent core-shell nanoalloys as a function of composition and size mismatch. **J. Chem. Phys.**, v. 135, n. 13, p. 134305, 2011.

- 345 DENTON, A. R.; ASHCROFT, N. W. Vegard's law. **Phys. Rev. A**, v. 43, p. 3161–3164, 1991.
- 346 YU, M.; JAYANTHI, C. S.; DRABOLD, D. A.; WU, S. Y. Strain relaxation mechanisms and local structural changes in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys. **Phys. Rev. B**, v. 64, p. 165205, 2001.
- 347 BOES, J. R.; GUMUSLU, G.; MILLER, J. B.; GELLMAN, A. J.; KITCHIN, J. R. Estimating bulk–composition–dependent H_2 adsorption energies on $\text{Cu}_x\text{Pd}_{1-x}$ alloy (111) surfaces. **ACS Catal.**, v. 5, n. 2, p. 1020–1026, 2015.
- 348 GAJDOŠ, M.; EICHLER, A.; HAFNER, J. CO adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces: Trends from ab initio calculations. **J. Phys.: Condens. Matter**, v. 16, p. 1141, 2004.
- 349 TKATCHENKO, A.; AMBROSETTI, A.; DISTASIO, R. A. Interatomic methods for the dispersion energy derived from the adiabatic connection fluctuation-dissipation theorem. **J. Chem. Phys.**, v. 138, n. 7, p. 074106, 2013.
- 350 GAO, W.; TKATCHENKO, A. Electronic structure and van der waals interactions in the stability and mobility of point defects in semiconductors. **Phys. Rev. Lett.**, v. 111, n. 4, p. 045501, 2013.
- 351 CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; GUEDES-SOBRINHO, D.; DA SILVA, J. L. F. Theoretical investigation of the adsorption properties of CO, NO, and OH on monometallic and bimetallic 13-Atom clusters: The example of Cu_{13} , Pt_7Cu_6 , and Pt_{13} . **J. Phys. Chem. A**, v. 119, n. 47, p. 11565–11573, 2015.
- 352 SOCACIU, L. D.; HAGEN, J.; BERNHARDT, T. M.; WÖSTE, L.; HEIZ, U.; HÄKKINEN, H.; LANDMAN, U. Catalytic CO oxidation by free Au_2^- : experiment and theory. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 125, n. 34, p. 10437–10445, 2003.
- 353 BERNHARDT, T. M. Gas-phase kinetics and catalytic reactions of small silver and gold clusters. **Int. J. Mass Spectrom.**, v. 243, n. 1, p. 1–29, 2005.
- 354 DUNLAP, B. I.; CONNOLLY, J. W. D.; SABIN, J. R. On some approximations in applications of X_α theory. **J. Chem. Phys.**, v. 71, n. 8, p. 3396–3402, 1979.

Apêndices

Formalismo Matemático

A.1 Formalismo de Kohn-Sham

A.1.1 Teoremas de Hohenberg-Kohn

Teorema 1: *Existe uma correspondência unívoca entre a densidade $\rho_0(r)$ do estado fundamental e o potencial externo gerado pelos núcleos (V_{ext}) para qualquer sistema de elétrons.*

Supondo a existência de duas funções de onda distintas como soluções de dois sistemas diferentes, mas com a mesma quantidade de núcleos, temos:

$$\Psi \text{ e } \Psi' \begin{cases} V_{ext} \rightarrow \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{el-el} + \hat{V}_{ext}, \\ V'_{ext} \rightarrow \hat{H}' = \hat{T} + \hat{V}_{el-el} + \hat{V}'_{ext} \end{cases} \text{ temos, } E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \text{ e } E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle \quad (\text{A.1})$$

Logo, pelo princípio variacional, temos para $E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ que:

$$\begin{aligned} \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 &< \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle - \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle \\ E_0 &< E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext} - V'_{ext}] d\mathbf{r}, \quad \text{onde } \rho(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2 \end{aligned}$$

Para a parte $E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle$, temos:

$$\begin{aligned} \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0 &< \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle - \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ E'_0 &< E_0 - \int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext} - V'_{ext}] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

Somando as equações A.2 e A.2, temos:

$$\begin{aligned} E_0 + E'_0 &< E'_0 + E_0 - \underbrace{\int \rho(\mathbf{r}) [V_{ext} - V'_{ext}] d\mathbf{r} + \int \rho(\mathbf{r}) [\hat{V}_{ext} - \hat{V}'_{ext}] d\mathbf{r}}_{\text{os termos de potencial externo se anulam}} \\ E_0 + E'_0 &< E'_0 + E_0. \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

A relação dada pela Eq.A.3 implica na interpretação lógica chamada *reductio ad absurdum*.

Teorema 2: A energia do estado fundamental pode ser calculada, em princípio, de modo exato, usando o método variacional envolvendo a densidade eletrônica.

Seja Ψ_0 uma função de onda do estado fundamental de um dado sistema, a energia do estado fundamental exata é dada por

$$\begin{aligned} E_0[\rho_0(\mathbf{r})] &= \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{el-el} + \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle, \quad \text{tendo } F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})] = \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{el-el} | \Psi_0 \rangle \\ E_0[\rho_0(\mathbf{r})] &= F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})] + \int V_{ext} \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

onde, o primeiro termo da Eq. A.5 ($F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})]$) é chamado funcional de Hohenberg-Kohn (funcional universal), uma vez que as contribuições de energia cinética e de interação elétron-elétron são as mesmas para todos os sistemas, os quais são calculados a partir da densidade de carga exata $\rho_0(\mathbf{r})$. Com base nisso, considerando o princípio variacional com relação a uma densidade de carga tentativa, dada por $\rho(\mathbf{r})$, :

$$\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{el-el} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \geq \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{el-el} + \hat{V}_{ext} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{A.6})$$

$$\langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{el-el} | \Psi \rangle + \int V_{ext} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq \langle \Psi_0 | \hat{T} + \hat{V}_{el-el} | \Psi_0 \rangle + \int V_{ext} \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.7})$$

Logo,

$$F_{HK}[\rho(\mathbf{r})] + \int V_{ext} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \geq F_{HK}[\rho_0(\mathbf{r})] + \int V_{ext} \rho_0(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.8})$$

A relação em A.8 implica no princípio variacional para o funcional de energia total, dado por

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] \geq E_0[\rho_0(\mathbf{r})]. \quad (\text{A.9})$$

A.1.2 Equações de Kohn-Sham

No método de Kohn-Sham, a partição da energia total é proposta da seguinte forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})], \quad (\text{A.10})$$

onde, o termo $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ identificado pelo subíndice s corresponde à energia cinética dos elétrons a partir de um sistema de referência de elétrons não-interagentes, mas com a mesma densidade do sistema real; $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional de interação elétron-núcleo; $J[\rho(\mathbf{r})]$ é o funcional de interação coulombiana elétron-elétron, também chamado de potencial de Hartree; e, por último, $E_{xc}[\rho]$ é o funcional de energia de troca-correlação, que inclui as contribuições de energia que não foram consideradas pelos termos anteriores. A densidade eletrônica definida a partir do conjunto de funções de onda (orbitais de Kohn-Sham) é calculada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2, \quad \rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \forall \mathbf{r}, \quad \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N, \quad (\text{A.11})$$

seguindo a restrição para o número total de elétrons dado por N . Assim, a energia cinética exata para $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ é calculada pela equação:

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.12})$$

Portanto, o funcional de energia total $E[\rho(\mathbf{r})]$ pode ser escrito explicitamente da seguinte forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \underbrace{\sum_{\alpha} \int \frac{-Z_{\alpha}\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}}_{V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]} + \underbrace{\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2}_{J[\rho(\mathbf{r})]} + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (\text{A.13})$$

A minimização do funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ na equação A.13 pode ser obtida pela expressão de Lagrange definida da seguinte forma:

$$\Gamma[\rho(\mathbf{r})] = E[\rho(\mathbf{r})] - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \left(\int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right), \quad (\text{A.14})$$

$$\delta_{ij} = \int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \text{ como delta de Kronecker } \delta_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{se } i = j \\ 0 & \text{se } i \neq j \end{cases}$$

onde, ϵ_{ij} é o multiplicador de Lagrange para a restrição δ_{ij} , correspondente à ortonormalidade dos orbitais de KS $\phi_i^{KS}(\mathbf{r})$. Minimizando a lagrangiana com relação aos orbitais $\phi_i(\mathbf{r})$, temos:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Gamma[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})} &= \frac{\delta \Gamma[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}, \begin{cases} \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})} = \frac{\partial}{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})} \left[\int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] = \\ \phi_i^{KS} \frac{\partial}{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})} \left[\int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \Rightarrow \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})} = \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) \end{cases} \\ \frac{\delta \Gamma[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})} &= \frac{\delta \Gamma[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) = 0 \equiv \text{ (condição de minimização)} \end{aligned}$$

Neste sentido, aplicando a definição dos termos do funcional de energia total na Eq. A.13, temos:

$$\begin{aligned} \frac{\delta \Gamma[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \{ T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \} \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) - \\ &\quad - \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \left(\int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right) \right\} \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) = 0 \end{aligned} \quad (\text{A.15})$$

e, assim, dividindo de modo explícito os termos da primeira derivada e definindo a derivada da restrição no segundo termo por $\tilde{Q}$, temos a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left[\sum_{i=1}^N \int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right] \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) &+ \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left[\sum_{\alpha} \int \frac{-Z_{\alpha}\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \right] \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) + \\ \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left[\frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 \right] \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) &+ \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) - \tilde{Q} = 0. \end{aligned} \quad (\text{A.16})$$

A minimização da Eq. A.16 sob a restrição definida por $\tilde{Q}$ leva o primeiro termo ao funcional de energia cinética para um sistema de elétrons não interagentes; o segundo é o potencial externo, $V_{ext}[\rho(\mathbf{r})]$; o terceiro é potencial interação coulombiana elétron-elétron e o quarto termo (v_{xc}) é o potencial de troca e correlação. Na expressão em A.16, a minimização dos três termos de potencial leva ao potencial efetivo de um sistema, no qual um conjunto de partículas não interagentes se movem sob a ação de campo externo efetivo, ou seja:

$$v_{eff}^{KS} = V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{xc}, \text{ onde } v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (\text{A.17})$$

Desse modo, a lagrangiana em A.16 pode ser escrita como:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}^{KS} \right] \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) - \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \left(\int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right) \right\} \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) = 0. \quad (\text{A.18})$$

É possível notar que o primeiro termo da Eq. A.18 corresponde a um dos termos da equação de KS de auto-valor, a qual é obtida da seguinte forma no tratamento do termo $\int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ correspondente à densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ (sob a restrição de ortogonalidade δ_{ij}):

$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \underbrace{\int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_{\rho(\mathbf{r})} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \epsilon_{ij}. \quad (\text{A.19})$$

Substituindo A.19 em A.18, e em seguida em A.15, temos

$$\frac{\delta \Gamma[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{eff}^{KS} \right] \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) - \sum_{i=1}^N \epsilon_i \phi_j^{KS}(\mathbf{r}) = 0. \quad (\text{A.20})$$

Consequentemente, utilizando os orbitais de KS para N elétrons como o conjunto das N soluções de mais baixa energia para a equação de partículas independentes, definidos a partir da Eq. 2.22, é possível obter o hamiltoniano de partículas independentes a partir da equação de autovalor em A.20:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{xc} \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \hat{v}_{eff}(\mathbf{r}) \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.21})$$

sendo esta a mesma equação obtida a partir da aplicação da teoria do funcional de densidade a um sistema de elétrons não-interagentes se movendo sob a influência de um potencial externo v_{eff}^{KS} .

Desse modo, com a densidade eletrônica obtida pelos orbitais de Kohn-Sham:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2, \quad (\text{A.22})$$

e multiplicando a Eq. A.21 por $\phi_i^{*KS}(\mathbf{r})$ e integrando sobre a soma de todos os estados ocupados, se obtém:

$$\sum_{i=1}^N \langle \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) | -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{eff}^{KS} | \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \rangle = T_s[\rho(\mathbf{r})] + \int v_{eff}^{KS} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i, \quad (\text{A.23})$$

colocando em termos de $T_s[\rho(\mathbf{r})]$ e explicitando v_{eff} de A.17, temos:

$$T_s[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \int v_{xc}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.24})$$

Portanto, o funcional de energia total pode então ser escrito seguinte forma:

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \sum_{i=1}^N \epsilon_i - \int V_{ext}[\rho(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}_1 \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]. \quad (\text{A.25})$$

A.2 Funções Base Centradas nos Átomos: FHI-AIMS

Funções base para os átomos de Pt nos melhoramentos *tier1*, *tier2* e *tier3*:

Base mínima $\Rightarrow$	<i>tier1</i> $\Rightarrow$	<i>tier2</i> $\Rightarrow$	<i>tier3</i>
[Xe] + 6s ¹	Pt ⁺² (6p)	H(6h, 14, 0)	H(5f, 9, 0)
5d ⁹	H(4f, 7, 4)	H(5f, 14, 0)	Pt ⁺² (5d)
4f ¹⁴	H(5g, 9, 8)	H(4d, 4, 0)	H(6h, 16, 4)
	Pt ⁺² (6s)	H(3p, 3, 3)	H(5g, 12, 4)
	H(3d, 2, 6)	H(5g, 16, 4)	H(5g, 34, 0)
		H(1s, 0, 5)	H(5s, 13, 6)
			H(5p, 10, 4)

Funções base para os átomos de Au nos melhoramentos *tier1*, *tier2*, *tier3* e *tier4*:

Base mínima $\Rightarrow$	<i>tier1</i> $\Rightarrow$	<i>tier2</i> $\Rightarrow$	<i>tier3</i> $\Rightarrow$	<i>tier4</i>
[Xe] + 6s ¹	Au ⁺² (6p)	H(5f, 14, 8)	H(4f, 5, 2)	H(5f, 18, 8)
5d ¹⁰	H(4f, 7, 4)	H(4d, 3, 9)	H(4d, 5, 0)	H(5g, 20, 0)
4f ¹⁴	H(5g, 10, 0)	H(3p, 3, 3)	H(5g, 8, 0)	H(5g, 15, 2)
	Au ⁺² (6s)	H(1s, 0, 45)	H(5p, 8, 2)	
	H(3d, 2, 5)	H(5g, 16, 4)	H(6d, 12, 4)	
	H(6h, 12, 8)	H(6h, 13, 6)	H(6s, 14, 8)	

Funções base para os átomos de P nos melhoramentos *tier1*, *tier2*, *tier3* e *tier4*:

Base mínima $\Rightarrow$	<i>tier1</i> $\Rightarrow$	<i>tier2</i> $\Rightarrow$	<i>tier3</i> $\Rightarrow$	<i>tier4</i>
[Ne] + 3s ²	P ⁺² (3d)	H(4p, 6, 2)	H(3p, 2, 5)	H(3d, 16, 8)
3p ³	P ⁺² (3p)	H(4d, 9, 2)	H(4d, 6, 4)	H(5g, 18, 0)
	H(4f, 6, 2)	H(5f, 9, 8)	H(5f, 11, 2)	H(4p, 4, 5)
	H(5g, 8, 6)	H(1s, 0, 7)	H(2s, 1, 5)	H(3s, 2, 1)
	P ⁺² (3s)	H(5g, 13, 2)		

Funções base para os átomos de S nos melhoramentos *tier1*, *tier2* e *tier3*:

Base mínima $\Rightarrow$	<i>tier1</i> $\Rightarrow$	<i>tier2</i> $\Rightarrow$	<i>tier3</i> $\Rightarrow$	<i>tier4</i>
[Ne] + $3s^2$	$S^{+2}(3d)$	H($4p$, 4, 9)	H($3d$, 3, 9)	H($4d$, 10, 4)
$3p^4$	$S^{+2}(3s)$	H($4d$, 6, 2)	H($3d$, 2, 7)	H($4p$, 7, 2)
	H($2p$, 1, 8)	H($5g$, 10, 8)	H($5g$, 12, 0)	H($4d$, 10, 0)
	H($4f$, 7, 0)	H($5f$, 10, 0)	H($4p$, 10, 4)	H($5g$, 19, 2)
		H($1s$, 0, 8)	H($5f$, 12, 4)	H($4s$, 12, 0)
			H($2s$, 1, 9)	

Funções base para os átomos de C nos melhoramentos *tier1*, *tier2* e *tier3*:

Base mínima $\Rightarrow$	<i>tier1</i> $\Rightarrow$	<i>tier2</i> $\Rightarrow$	<i>tier3</i>
[He] + H($2s$, 2, 0)	H($2p$, 1, 7)	H($4f$, 9, 8)	H($2p$, 5, 6)
H($2p$, 2, 0)	H($3d$, 6, 0)	H($3p$, 5, 2)	H($2s$, 1, 4)
	H($2s$, 4, 9)	H($3s$, 4, 3)	H($3d$, 4, 9)
		H($5g$, 14, 4)	H($4f$, 11, 2)
		H($3d$, 6, 2)	

Funções base para os átomos de H nos melhoramentos *tier1*, *tier2* e *tier3*:

Base mínima $\Rightarrow$	<i>tier1</i> $\Rightarrow$	<i>tier2</i> $\Rightarrow$	<i>tier3</i>
$1s^1$	H($2s$, 2, 1)	H($1s$, 0, 85)	H($4f$, 11, 2)
	H($2p$, 3, 5)	H($2p$, 3, 7)	H($3d$, 4, 8)
		H($2s$, 1, 2)	H($3p$, 9, 0)
		H($3d$, 7, 0)	H($3s$, 3, 2)

A.2.1 Integração Numérica no FHI-AIMS

O escalamento de $O(N^3)$ das matrizes hamiltonianas e de *overlap* na Eq. 2.54 representam o maior esforço computacional dedicado à integração numérica do espaço real. A paralelização desse processo tem sua precisão garantida aplicando a técnica de particionamento, a qual decompõe a função em várias partes sobre o átomo que são integradas por um *grid* numérico centrado nos átomos. O particionamento é feito utilizando uma função de particionamento $p_\alpha(\mathbf{r})$ centrada e dentro de cada átomo, formando uma unidade de partição, ou seja,

$$\int [\chi_i(\mathbf{r}) \hat{h}_{ik}^{KS} \chi_k(\mathbf{r})] d\mathbf{r} = \sum_\alpha \int p_\alpha(\mathbf{r}) [\chi_i(\mathbf{r}) \hat{h}_{ik}^{KS} \chi_k(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (\text{A.26})$$

A mesma estratégia é aplicada para a integral de *overlap*, s_{ik} . É importante ressaltar que a função de partição aqui discutida não deve ser confundida com a função de partição no

formalismo da mecânica estatística. Assim, a soma de todas as funções de partição $p_\alpha(\mathbf{r})$ é normalizada em todos os átomos do sistema (at') por

$$p_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{g_{\text{at}}(\mathbf{r})}{\sum_{\text{at}'} g_{\text{at}'}(\mathbf{r})}, \quad \text{onde } g_{\text{at}}(\mathbf{r}) = \frac{\rho_{\text{at}}^{\text{free}}(\mathbf{r})}{r^2} \quad (\text{A.27})$$

onde, $g_{\text{at}}(\mathbf{r})$ pode ser uma função arbitrária fortemente pontiaguda a partir de uma origem no átomo, por exemplo, definida em função da densidade eletrônica do átomo livre, $\frac{\rho_{\text{at}}^{\text{free}}(\mathbf{r})}{r^2}$. No FHI-AIMS está implementada a versão modificada proposta por Stratmann,¹ na qual a função de partição também depende das posições dos átomos entre si.

Os integrandos na Eq. A.26 centrados em cada átomo são integrados sobre N_r camadas esféricas de integração por $s = 1, 2, \dots, N_r$ (também conhecidas como *grids* de Lebedev), então, até atingir a camada mais externa a uma distância $\mathbf{r}_{\text{outer}}$ do núcleo atômico. Cada camada radial possui N_{ang} pontos de integração angular $t = 1, 2, \dots, N_{\text{ang}}$, onde os harmônicos esféricos são integrados de modo exato sobre os pontos do *grid* seguindo as aproximações numéricas definidas para a Eq. A.26 por:

$$\sum_{\mathbf{r}_{ik\alpha}} \Delta \mathbf{r}_{i\alpha} p_\alpha(\mathbf{r}) [\chi_i(\mathbf{r}) \hat{h}_{ik}^{KS} \chi_k(\mathbf{r})] = \sum_s \sum_t \Delta \mathbf{r}_{i\alpha}(s, t) p_\alpha(\mathbf{r}) [\chi_i(\mathbf{r}(s, t)) \hat{h}_{ik}^{KS} \chi_k(\mathbf{r}(s, t))] . \quad (\text{A.28})$$

Desse modo, o número de N_{ang} em cada camada depende da distância entre a camada e o núcleo, e ainda, o produto $\Delta \mathbf{r}_{i\alpha}(s, t) p_\alpha(\mathbf{r})$ atua como os pesos ($w_{\mathbf{r}_{i\alpha}}$) da integração do *grid* sobre os átomos individuais.

As posições das camadas de integração no FHI-AIMS são definidas de acordo com o modelo apresentado por Baker *et al.*² definida por

$$\mathbf{r}(s) = \mathbf{r}_{\text{outer}} \frac{\log \left[1 - \left(\frac{s}{(N_r+1)} \right)^2 \right]}{\log \left[1 - \left(\frac{N_r}{(N_r+1)} \right)^2 \right]} . \quad (\text{A.29})$$

Em camada mais distantes do núcleo mais pontos de N_{ang} são necessários devido à maior circunferência. As fortes oscilações da função de onda em regiões próximas aos núcleos atômicos, bem como o tratamento de regiões intersticiais mais suaves, podem ser capturadas com eficiência a partir do aumento da densidade de pontos. Além disso, é possível aumentar a precisão incluindo camadas adicionais ao *grid* original a partir de um multiplicador radial inteiro ($N_{r,\text{div}}$), por exemplo, $N_{r,\text{div}} = 2$, a partir do qual no *grid* original a sequência em s se torna $s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \dots, \frac{N_r}{2}$. Desse modo, o número total de camada se torna $2N_r + 1$.

¹ STRATMANN, R. E.; SCUSERIA, G. E.; FRISCH, M. J. Achieving linear scaling in exchange-correlation density functional quadratures **Chem. Phys. Lett.** v. 257, p. 213-223, 1996.

² BAKER, D. A.; PAESLER, M. A.; LUCOVSKY, G.; AGARWAL, S. C.; TAYLOR, P. C. The effect of grid quality and weight derivatives in density functional calculations. **J. Chem. Phys.** v. 101, p. 8894, 1994.

A.2.2 O Potencial de Hartree

Um dos desafios na implementação de códigos computacionais para obtenção do funcional de energia total é o cálculo do potencial eletrostático V_H . A integração total de cada ponto do espaço é custoso computacionalmente, o que deixa margem para o uso de simplificações no procedimento. O cálculo do potencial de Hartree no FHI-AIMS é simplificado pelo método de decomposição de multipolos descrito por Delley, o que na prática leva a um procedimento geral em três passos. Primeiro: a sobreposição da densidade eletrônica dos átomos livres com *spins* não polarizados é subtraída da densidade eletrônica total,

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r}) - \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^{free}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|), \quad (\text{A.30})$$

desse modo, obtendo uma suave diferença de densidade eletrônica dada pelas presença de ligações químicas. Segundo: a diferença de densidade $\Delta\rho(\mathbf{r})$ é particionada e, então, expandida em multipolos definidos em termos dos números quânticos l e m dos harmônicos esféricos, ou seja,

$$\Delta\rho_{\alpha,lm}^{MP}(\mathbf{r}) = \int_{\mathbf{r}=|\mathbf{r}_{\alpha}-\mathbf{R}_{\alpha}|} p_{\alpha}(\mathbf{r}) \Delta\rho(\mathbf{r}) Y_{l,m}(\Omega_{\alpha}) d^2\Omega_{\alpha}, \quad (\text{A.31})$$

onde Ω_{α} é a notação abreviada das coordenadas esféricas ϕ e θ . A expansão da diferença de densidade em multipolos gera uma descrição aproximada da densidade eletrônica total, $\rho(\mathbf{r})$, definida como densidade de multipolos ($\rho^{MP}(\mathbf{r})$):

$$\rho^{MP}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^{free}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|) + \sum_{\alpha,lm} \Delta\rho_{\alpha,lm}^{MP}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|) Y_{l,m}(\Omega_{\alpha}). \quad (\text{A.32})$$

Terceiro: se calcula o potencial dos átomos livres (v_{α}^{free}) gerado pela densidade $\rho_{\alpha}^{free}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|)$ para cada átomo α . A partir desse ponto, o FHI-AIMS recalcula o potencial de Hartree da equação de KS utilizando v_{α}^{free} e a contribuição do potencial de multipolos. Para isso, é preciso calcular a contribuição do potencial da expansão em multipolos definida pela Eq. A.31, ($\Delta v_H^{MP}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|)$), a qual é feita a partir das soluções das funções de Green para a equação de Poisson.

A contribuição do potencial de multipolos no potencial de Hartree é então calculada da seguinte forma:

$$v_H(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} \left\{ v_{\alpha}^{free}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|) + \Delta V_H^{MP}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|) \right\} - v_{avg}, \quad \text{onde} \quad (\text{A.33})$$

$$v_{avg} = \frac{1}{V} \int_V \Delta V_H^{MP}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

v_{avg} é a média espacial de $\Delta V_H^{MP}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}|)$. Finalmente, no funcional de energia total $E_{tot}[\rho(\mathbf{r})]$, o funcional de Hartree é então calculado excepcionalmente considerando a densidade de multipolos e o potencial de Hartree modificado,

$$J_H[\rho(\mathbf{r}), \rho^{MP}(\mathbf{r})] = \int_V \left[\rho(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \rho^{MP}(\mathbf{r}) \right] v_H(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (\text{A.34})$$

onde, $\rho^{MP}(\mathbf{r})$ e $v_H(\mathbf{r})$ são definidos pelas Eq. A.32 e 2.71, respectivamente.

A.2.3 Correções Relativísticas

Uma vez que estamos estudando sistemas com átomos cujo número atômico é > 30 , os efeitos relativísticos nas regiões próximas ao núcleo não podem ser negligenciados no tratamento *all-electron*, o que requer a solução da equação de quatro componentes de Dirac (*Dirac's four-component equation* – DFC),

$$\begin{pmatrix} v & c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} \\ c\boldsymbol{\sigma} \cdot \mathbf{p} & -2c^2 + v \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi \\ \chi \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} \Psi \\ \chi \end{pmatrix} \quad (\text{A.35})$$

onde, $\mathbf{p} = -i\nabla$ é o operador de momento, σ é a matriz de *spin* de Pauli, Ψ e χ são os dois componentes da função de onda. É fácil perceber que a Eq. A.35 se reduz à equação de Schrödinger quando $\epsilon - v(\mathbf{r}) \ll 2c^2$, de modo que, intuitivamente, seria a condição óbvia aplicada aos elétrons de valência e elementos químicos leves. No entanto, para regiões vizinhas ao núcleo atômico próximo à singularidade de Coulomb, e ainda, mesmo para os estados de valência em metais de transição *5d*, a aproximação de $|\epsilon - v(\mathbf{r})|$ em $\approx 2c^2$ deve ser levada em consideração na descrição de diversas propriedades químicas.

A equação de Schrödinger escalar relativística pode ser derivada a partir da equação DFC negligenciando o acoplamento *spin*-órbita, definindo, assim, a expressão de Koelling–Harmon unidimensional,

$$\left(\mathbf{p} \cdot \frac{c^2}{2c^2 + \epsilon_j - v} \cdot \mathbf{p} + v \right) \psi_j = \epsilon_j \psi_j. \quad (\text{A.36})$$

Ainda para a aproximação em $\epsilon - v(\mathbf{r}) \ll 2c^2$, é possível observar que a Eq. A.36 se reduz à equação de autovalor não-relativística. Por outro lado, os autovalores ϵ_l em termos do número quântico l na parte de energia cinética requer um hamiltoniano $\hat{h}^{\text{KS}}(l)$ para cada auto-estado ψ_l , o implica na necessidade de algumas manipulações para obtenção de um operador de energia cinética escalar-relativístico.

Na aproximação *zeroth order regular* (ZORA) para correção dos auto valores de KS como proposto por van Lenthe, inicialmente são obtidas as soluções auto consistentes para $|\psi_l\rangle$ utilizando o operador de energia cinética ZORA escalar para $\epsilon_l \ll 2c^2$,

$$\hat{t}_{\text{ZORA}} = -\mathbf{p} \cdot \frac{c^2}{2c^2 - \nu} \cdot \mathbf{p}, \Rightarrow \epsilon_j^{\text{scaled}} = \frac{\epsilon_j^{\text{ZORA}}}{1 + \langle \psi_j | \mathbf{p} \cdot \frac{c^2}{2c^2 - \nu} \cdot \mathbf{p} | \psi_j \rangle} \quad (\text{A.37})$$

onde, após completar o ciclo auto consistente, cada autovalor é escalado como definido pela expressão $\epsilon_l^{\text{scaled}}$. Por fim, a soma dos autovalores ϵ_l^{ZORA} é substituída pela soma dos autovalores de ZORA escalar $\epsilon_l^{\text{scaled}}$ no funcional de energia total. A partir da aproximação ZORA escalar é possível aplicar uma segunda aproximação substituindo o potencial ν pelo potencial do átomos livres, resultando no que é chamada de aproximação "*atomic ZORA*",

$$\hat{t}_{\text{at,ZORA}} |\psi_j\rangle = -\mathbf{p} \cdot \frac{c^2}{2c^2 - \nu_{\text{free}}^{(i)}} \cdot \mathbf{p} |\psi_j\rangle, \quad (\text{A.38})$$

no qual ν_{free}^{Ji} é o potencial do átomo livre J associado à função base j . Por fim, para o caso da aproximação *atomic* ZORA, não é necessária a etapa envolvendo $\epsilon_i^{\text{scaled}}$, e então, o funcional relativístico de energia cinética se torna

$$T_s^{\text{rel}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,J}^N f_i c_{ij} c_{ik} [\langle \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) | \hat{t}_{\text{at.ZORA}} | \phi_k^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \rangle + \langle \phi_k^{\text{KS}}(\mathbf{r}) | \hat{t}_{\text{at.ZORA}} | \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \rangle], \quad (\text{A.39})$$

onde, f_i corresponde ao número de ocupação do estado ($f_i = 0$ ou 1), c_{ij} e c_{ik} são os coeficientes de minimização de energia nas combinações da ocupação eletrônica dos estados j e k .

A.2.4 Teorema de Hellmann-Feymann para Funções Base Localizadas e Incompletas

Nesta seção, será apresentado o formalismo analítico para minimização de $\mathbf{F}_\alpha$ na Eq. 2.72 no contexto da DFT-LDA, considerando também, o caso de aplicação do funcional GGA para o termo de troca-correlação. A energia total é minimizada diretamente a partir do funcional de KS (E^{KS}) sobre a restrição de ortonormalidade dos orbitais de KS,

$$E_{\text{tot}} = \min \left[E_{\text{tot}}^{\text{KS}} - \sum_{i,j} f_i \cdot \epsilon_i \cdot \delta_{i,j} (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - 1) \right] \quad (\text{A.40})$$

onde, o segundo termo é a soma sobre todos os estados ϕ_i com correspondente autovalor ϵ_i , e o $\delta_{i,j}$ é o delta de Kronecker para as funções ortonormais garantidas pelo processo de Gram-Schmidt aplicado ao conjunto de funções base. Desse modo, a equação de forças obtidas a partir das posições dos átomos em $\mathbf{R}$ partem da seguinte expressão:

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{\partial E_{\text{tot}}^{\text{KS}}}{\partial \mathbf{R}_\alpha} - \sum_i \frac{\partial E_{\text{tot}}^{\text{KS}}}{\partial c_{i,j}} \underbrace{\frac{\partial c_{i,j}}{\partial \mathbf{R}_\alpha}}_{=0}, \Rightarrow \mathbf{F}_\alpha = -\frac{\partial E_{\text{tot}}^{\text{KS}}}{\partial \mathbf{R}_\alpha} - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \sum_{i\sigma} f_i \cdot \epsilon_i (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - 1), \quad (\text{A.41})$$

onde, no processo auto consistente apenas os termos eletrônicos da energia total é variacional com relação aos parâmetros $\{c_{i,j}\}$ dos orbitais de KS. Portanto, uma vez que o conjunto de funções base não é completo e o funcional de troca-correlação considerado é do tipo o GGA, a energia total definida pela Eq. 2.29 é analisada em termos de um pequeno deslocamento nos núcleos atômicos. Utilizando os termos explícitos que compõem o funcional de energia total, ou seja, os funcionais de energia cinética, potencial de Hartree, potencial externo, potencial troca-correlação, e ainda, incluindo a interação núcleo-núcleo, temos:

$$\frac{\partial E[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \mathbf{R}_\alpha} = \frac{\partial T_s[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \mathbf{R}_\alpha} + \frac{\partial J_H[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \mathbf{R}_\alpha} + \frac{\partial V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \mathbf{R}_\alpha} + \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \mathbf{R}_\alpha} + \frac{\partial E_{\text{nuc-nuc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \mathbf{R}_\alpha}. \quad (\text{A.42})$$

Considerando um conjunto de funções base incompleto, e, ainda, o funcional de troca e correlação exato é desconhecido, a forma padrão do teorema de Hellmann-Feymann sofre algumas modificações no contexto da teoria do funcional de densidade. Considerando o

funcional de energia total dado pelas contribuições gerais apresentadas na seção de metodologia, é possível analisar o funcional de energia total a partir de um pequeno deslocamento nos núcleos atômicos ($\partial E[\rho(\mathbf{r})]/\partial \mathbf{R}_\beta$), dados por $\mathbf{R}_\nu$ (para o ν -ésimo núcleo). Desse modo, podemos escrever o primeiro termo da equação de $\mathbf{F}_\alpha$ (atenção para a mudança na ordem dos termos) da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\alpha} = & \left[-\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \sum_\alpha \underbrace{\int \frac{\mathbf{Z}_\alpha \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}}_\Gamma + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \sum_{\alpha < \beta} \underbrace{\frac{\mathbf{Z}_\alpha \mathbf{Z}_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}}_\Lambda \right] \\ & + \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \sum_i \underbrace{\int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}_\Theta \right] \\ & + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \frac{1}{2} \underbrace{\int d\mathbf{r} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'}_\Pi + \underbrace{\frac{\partial E_{xc}}{\partial \mathbf{R}_\alpha}}_\Omega \end{aligned} \quad (\text{A.43})$$

Os termos identificados em cada índice serão resolvidos separadamente e na ordem da equação A.43. Abaixo, seguem as resoluções:

$$\Lambda \text{ e } \Gamma \left\{ \begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \sum_\alpha \int \frac{\mathbf{Z}_\alpha \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} &= -\mathbf{Z}_\nu \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} - \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \int \frac{\mathbf{Z}_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \\ \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \sum_{\alpha < \beta} \frac{\mathbf{Z}_\alpha \mathbf{Z}_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} &= \mathbf{Z}_\alpha \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \left(\sum_{\alpha < \beta} \frac{\mathbf{Z}_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right) \end{aligned} \right.$$

$$\Theta \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \sum_i \int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= \sum_i \int \frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ &+ \sum_i \int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} d\mathbf{r} \end{aligned} \right.$$

$$\Pi \left\{ \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' &= \frac{1}{2} \left[\int \frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial \mathbf{R}_\alpha} d\mathbf{r}' \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} \right. \\ &\quad \left. + \int \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} d\mathbf{r} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \right] \\ \text{Considerando as densidades iguais, } \rho(\mathbf{r}') &= \rho(\mathbf{r}), \Pi \text{ se torna} \\ \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' &= \int \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} d\mathbf{r} \left(\int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} \right) \end{aligned} \right.$$

$$\Omega \left\{ \frac{\partial E_{xc}}{\partial \mathbf{R}_\alpha} = \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, = \int \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \right.$$

Organizando os termos Λ , Γ , Θ , Π e Ω na Eq. A.43 (observe os reagrupamentos), temos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\alpha} = & \left[-\mathbf{Z}_\alpha \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} + \mathbf{Z}_\nu \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \left(\sum_{\alpha < \beta} \frac{\mathbf{Z}_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right) \right] + \\ & \sum_i \int \frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_i \int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} d\mathbf{r} \\ & + \left[-\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial R_\alpha} \int \frac{\mathbf{Z}_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} + \int \frac{\partial \rho(\mathbf{r}')}{\partial R_\alpha} d\mathbf{r} \left(\int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} \right) + \int \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial R_\alpha} \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \right] \quad (\text{A.44}) \end{aligned}$$

Assim, colocando os últimos termos em evidência e considerando $v_{xc} = \int \epsilon_{xc}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}$,

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\alpha} = & \left[-\mathbf{Z}_\alpha \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} + \mathbf{Z}_\alpha \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \left(\sum_{\alpha < \beta} \frac{\mathbf{Z}_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right) \right] + \\ & \sum_i \int \frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_i \int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} d\mathbf{r} \\ & - \int \frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} d\mathbf{r} \left[\int \frac{\mathbf{Z}_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} + \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} + v_{xc} \right] \quad (\text{A.45}) \end{aligned}$$

Uma vez que $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})|^2 = \sum_i \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \phi_i^{KS}(\mathbf{r})$, o termo $\partial \rho(\mathbf{r}) / \partial \mathbf{R}_\alpha$ pode ser substituído por

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} = \sum_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \sum_i \left[\left(\frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) + \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right) \right] \quad (\text{A.46})$$

Antes de resolver a Eq. A.45 é preciso explicitar o Hamiltoniano de partículas independentes, dado pela seguinte expressão:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{ext} + \underbrace{\frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}}_{V_{eff}} + v_{xc} \right] \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.47})$$

onde, os termos do potencial efetivo (V_{eff}) foram determinados no funcional de energia total, de modo que,

$$V_{ext} = \frac{\mathbf{Z}_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|}, \quad \frac{\delta J}{\delta \rho(\mathbf{r})} = \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} \quad \text{e} \quad v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (\text{A.48})$$

Substituindo os termos definidos em A.48 como V_{eff} e a relação de A.46 na Eq. A.45, teremos:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\alpha} = & \left[-\mathbf{Z}_\alpha \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} + \mathbf{Z}_\nu \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \left(\sum_{\alpha < \beta} \frac{\mathbf{Z}_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right) \right] + \\ & \sum_i \int \frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_i \int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} d\mathbf{r} \\ & + \sum_i \int \left[\left(\frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) + \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right) \right] V_{eff} d\mathbf{r}, \quad (\text{A.49}) \end{aligned}$$

e agrupando os segundo, terceiro e quarto termos, escrevemos A.49 como:

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\alpha} = \left[-\mathbf{Z}_\alpha \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} + \mathbf{Z}_\alpha \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \left(\sum_{\alpha < \beta} \frac{\mathbf{Z}_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right) \right] +$$

$$\hat{H}_S \left\{ \sum_i \int d\mathbf{r} \left[\frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) + \frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} V_{eff} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) + \right. \right.$$

$$\left. \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial R_\alpha} + \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) V_{eff} \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial R_\alpha} \right\},$$

de modo que,

$$\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\alpha} = \left[-\mathbf{Z}_\alpha \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} + \mathbf{Z}_\alpha \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \left(\sum_{\alpha < \beta} \frac{\mathbf{Z}_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right) \right] +$$

$$\sum_i \int d\mathbf{r} \left[\frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \hat{H} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) + \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \hat{H} \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right] \quad (\text{A.50})$$

A partir desse ponto da dedução, analisaremos o termo entre colchetes da última parte da Eq. A.50 somando e subtraindo nele o termo $\frac{\phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \hat{H} \phi_i^{KS}(\mathbf{r})$. Assim,

$$\frac{\phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \hat{H} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) + \frac{\phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \hat{H} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) + \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \hat{H} \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} - \frac{\phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \hat{H} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.51})$$

onde, abrindo os dois últimos Hamiltonianos, teremos:

$$\left[\frac{\phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \hat{H} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) + \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \hat{H} \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right] + \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} +$$

$$\cancel{\phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) V_{eff} \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha}} - \cancel{\frac{\phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r})} - \cancel{\frac{\phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} V_{eff} \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}, \quad (\text{A.52})$$

de modo que, uma vez sendo V_{eff} real e hermitiano, os termos indicados se cancelam.

Sendo assim, reescrevemos a Eq. A.52 considerando a integração da Eq. A.50

$$\sum_i \int d\mathbf{r} \left[\frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \hat{H} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) + \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \hat{H} \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right] +$$

$$\sum_i \int d\mathbf{r} \left[\phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} - \frac{\phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \right] \quad (\text{A.53})$$

onde, o segundo termo da Eq. A.53 se anula a partir da aplicação do segundo teorema de Green, no qual a integral pode ser convertida em uma integral de superfície. Assim, a partir da relação de identidade definida por:

$$\int_U (\psi \nabla \varphi - \varphi \nabla \psi) dV = \oint_{\partial U} \left(\psi \frac{\partial \varphi}{\partial \mathbf{n}} - \varphi \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{n}} \right) dS, \quad (\text{A.54})$$

onde, $\frac{\partial}{\partial \mathbf{n}}$ é a derivada direcional da função apontando para fora do elemento de superfície definido por dS . Uma vez que ϕ_i^{KS} e ϕ_i^{*KS} descrevem o espaço ortonormal e real, é fácil observar que o segundo termo em A.53 se anula a partir da relação em A.54.

Para o segundo termo da lagrangiana relativo à restrição no funcional de energia total,

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \sum_{i\sigma} f_{i\sigma} \epsilon_{i\sigma} (\langle \phi_{i\sigma} | \phi_{j\sigma'} \rangle - 1) = \sum_{i\sigma} f_{i\sigma} \left[\left\langle \frac{\partial \phi_{i\sigma}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \middle| \epsilon_{i\sigma} \middle| \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \right\rangle + \left\langle \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \middle| \epsilon_{i\sigma} \middle| \frac{\partial \phi_{i\sigma}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right\rangle \right],$$

o qual pode ser reescrito na forma integral por

$$\begin{aligned} -\epsilon_i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} &= -\epsilon_i \int d\mathbf{r} \left[\left(\frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) + \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right) \right] \\ &= -\epsilon_i \int d\mathbf{r} \left(\frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) - \epsilon_i \int d(\mathbf{r}) \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right) \end{aligned}$$

Lembrando que a restrição faz parte da lagrangiana total, agrupando a Eq. A.55 nos hamiltonianos de A.53, temos:

$$\begin{aligned} \sum_i \int d\mathbf{r} \left[\frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \hat{H} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) + \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \hat{H} \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right] - \epsilon_i \int d\mathbf{r} \left(\frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) - \\ \epsilon_i \int d(\mathbf{r}) \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \left(\frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right), \quad (\text{A.55}) \end{aligned}$$

o qual leva à expressão dada por

$$\begin{aligned} \sum_i \int d\mathbf{r} \left[\frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \hat{H} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) - \epsilon_i \frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \right] + \\ \sum_i \int d\mathbf{r} \left[\phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \hat{H} \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} - \epsilon_i \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \frac{\partial \phi_i^{KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} \right]. \quad (\text{A.56}) \end{aligned}$$

Admitindo somente a parte real em A.56 ($\Re$) das integrais obtidas, a equação se reduz a

$$2\Re \sum_i \int d\mathbf{r} \left[\frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} (\hat{H} - \epsilon_i) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \right]. \quad (\text{A.57})$$

Assim, incluindo a expressão A.57 na Eq. A.50, a equação de força relativa ao teorema de Hellmann-Feynman na DFT é definida também pela inclusão de dois termos, os quais são relativos aos multipolos para a energia de Hartree e nas contribuições do gradiente no funcional GGA. Portanto, os termos são definidos explicitamente por:

$$\mathbf{F}_\alpha = -\mathbf{Z}_\alpha \left[\int \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{\beta=\alpha+1}^{M_\beta} \frac{\mathbf{Z}_\beta (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta)}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|^3} \right] - 2\Re \sum_i \int d\mathbf{r} \left[\frac{\partial \phi_i^{*KS}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} (\hat{H} - \epsilon_i) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) \right]$$

onde, o primeiro termo é a força de Hellmann-Feynman original, e o segundo força de Pulay.

As próximas seções apresentam os termos relativos ao cálculo de forças atômicas como implementados nos códigos FHI-AIMS e VASP, bem como as principais diferenças entre eles no uso de NAO e ondas planas como conjunto de funções base. Por exemplo, mesmo diante da simplicidade matemática de funções do tipo ondas planas, então, com sua natural aplicação em sistemas periódicos (teorema de Bloch), as forças agindo no sistema se definem pela forma como as regiões de valência e próximas ao núcleo são tratadas.

Desse modo, no método PAW, enquanto as ondas planas não dependem da posição dos átomos (por definição), o uso das cargas de compensação e da existência das esferas de aumento (que dependem das posições atômicas) adicionam novos termos de força como consequência direta da adição de novas interações eletrostáticas. Por outro lado, no contexto dos NAO no FHI-AIMS, todas as funções do conjunto são dependentes das posições dos átomos, no entanto, a extensão radial da função de onda é o principal fator de precisão e no custo computacional envolvidos.

A.2.5 Forças no FHI-AIMS

Com a expansão do potencial de Hartree em multipolos como implementado no FHI-AIMS, na qual temos a densidade em termos de $\rho^{\text{MP}}(\mathbf{r})$, é incluído um termo de correção de primeira ordem devido à expansão dos multipolos, como proposto por Dunlap.³⁵⁴ Dessa forma, a derivação do termo de correção é definida da seguinte forma,

$$\mathbf{F}_{\text{MP},\alpha} = - \int [\rho(\mathbf{r}) - \rho^{\text{MP}}(\mathbf{r})] \frac{\partial V_{\text{H}}[\rho^{\text{MP}}(\mathbf{r})]}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}}. \quad (\text{A.58})$$

Na otimização geométrica de sistemas periódicos, o termo de $\frac{\partial J_{\text{H}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}}$ e a correção de multipolos em A.58 dependem da aplicação do método de Ewald, na qual a contribuição de Hartree é dividida entre as interações de curto (resolvida no espaço real) e longo (resolvida no espaço de Fourier por funções suaves) alcance. Esse procedimento resulta em uma convergência mais rápida do sistema, e ainda, sem perda de precisão quando comparado com o cálculo de todas as interações apenas no espaço real.

Um segundo termo de correção adicional surge da diferencial em $\mathbf{R}_{\alpha}$ aplicado ao funcional de troca-correlação do tipo GGA utilizado nesse trabalho. Assim, uma vez que o funcional $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ é definido em termos do gradiente da densidade, a contribuição da força para esse tipo funcional leva em consideração as informações relativas às variações semi-locais na densidade de carga, a qual definida por

$$\mathbf{F}_{\text{GGA},\alpha} = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} = \frac{\partial E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho(\mathbf{r})]}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} + \int \rho(\mathbf{r}) \frac{\partial \epsilon_{\text{xc}}}{\partial |\nabla \rho|^2} \frac{\partial |\nabla \rho|^2}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} d\mathbf{r}. \quad (\text{A.59})$$

onde, o primeiro termo é relativo à distribuição homogênea da densidade de carga, similar à contribuição de força no funcional LDA, e o segundo termo é relativo ao gradiente, o qual também depende diretamente do gradiente espacial das funções explicitamente definidas nos NAO.

Finalmente, o último termo da Eq. A.41 relativo à restrição de ortogonalidade das funções dos NAO no funcional lagrangeano é dado por:

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \sum_i f_i \cdot \epsilon_i (\langle \phi_i | \phi_j \rangle - 1) = 2 \sum_i f_i \left\langle \frac{\partial \phi_i(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \left| \epsilon_{i\sigma} \right| \phi_{i\sigma}(\mathbf{r}) \right\rangle \quad (\text{A.60})$$

Somando os termos definidos pela Eq. A.42 com as correções das Eq. A.59 e A.58, e, ainda, com o termos de restrição em A.60, após algumas operações, nas quais apenas a

parte real ($\Re$) das integrais obtidas foi utilizada, todas as contribuições de força ($\mathbf{F}_\alpha$) sobre os átomos é definida no FHI-AIMS por:

$$\mathbf{F}_\alpha = -\mathbf{Z}_\alpha \left[\int \frac{(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|^3} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \sum_{\beta=\alpha+1}^{M_\beta} \frac{\mathbf{Z}_\beta (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta)}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|^3} \right] + \mathbf{F}_{\text{MP},\alpha} + \mathbf{F}_{\text{GGA},\alpha} \quad (\text{A.61})$$

$$- 2\Re \sum_i \int d\mathbf{r} \left[\frac{\partial \phi_i^{*\text{KS}}(\mathbf{r})}{\partial R_\alpha} (\hat{H} - \epsilon_i) \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) \right]$$

onde, os termos $\mathbf{F}_{\text{HF},\alpha}$ é a força de Hellmann-Feynman original, $\mathbf{F}_{\text{MP},\alpha}$ corresponde à correção da expansão em multipolos do potencial de Hartree, $\mathbf{F}_{\text{GGA},\alpha}$ é a correção do gradiente de densidade do funcional GGA-PBE, por fim, o último termo é conhecido como força de Pulay, o qual se origina devido ao fato da função base ser incompleta, e ainda, dependente de $\mathbf{r}$ em todas as funções do conjunto de NAO que define os orbitais de KS no FHI-AIMS.

A.2.6 Forças no VASP

A implementação do VASP para minimização das forças atômicas se diferencia do FHI-AIMS devido ao uso de ondas planas como conjunto de funções base, e consequentemente, ao formalismo aplicado às regiões de aumento no método PAW. Desse modo, com a presença de regiões caracterizadas pelas esferas de aumento e a presença das cargas de compensação, e ainda, a definição de uma região intersticial na qual as funções de onda independem das posições atômicas, alguns termos adicionais de força são contados no processo de otimização geométrica.

Com a independência das posições atômicas para as ondas planas na região de interstício, as forças de Pulay (tal como discutido na seção de forças do FHI-AIMS) não estão presentes no formalismo do método PAW. Assim, a derivação das forças segue o teorema demonstrado por Goedecker e Maschke, no qual estão definidas a contribuição de três termos distintos de forças ($\mathbf{F}_1$, $\mathbf{F}_2$ e $\mathbf{F}_3$) calculados a partir da equação

$$\frac{dE}{d\mathbf{R}} = \sum_n f_n \left\langle \tilde{\Psi}_n \left| \frac{\partial \left(\hat{H}[b, \{\mathbf{R}\}] - \epsilon_n \tilde{S}[\{\mathbf{R}\}] \right)}{\partial \mathbf{R}} \right| \tilde{\Psi}_n \right\rangle + \frac{\partial U(\mathbf{R}, Z_{\text{ion}})}{\partial \mathbf{R}} = \mathbf{F}_1 + \mathbf{F}_2 + \mathbf{F}_3 \quad (\text{A.62})$$

onde, o primeiro termo depende dos operadores hamiltoniano e *overlap*; o segundo termo descreve a força envolvida entre os núcleos iônicos; ϵ_n corresponde aos auto valores de KS para os auto estados definidos por n com ocupação dada por b no hamiltoniano da expressão. A partir da Eq. A.62, a primeira contribuição de força dada por $\mathbf{F}_1$ calcula a interação entre os átomos a partir do potencial $v_H[\tilde{\rho}_{Z_c}(\mathbf{r})]$, o qual descreve a interação entre a densidade de carga dos elétrons e os núcleos considerando suas posições a partir de $\tilde{\rho}_{Z_c}(\mathbf{r})$ definido para o cálculo da energia de Hartree. Logo:

$$\mathbf{F}_1 = - \int [\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \hat{\rho}(\mathbf{r})] \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} v_H[\tilde{\rho}_{Z_c}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (\text{A.63})$$

o qual considera a carga de compensação ($\widehat{\rho}(\mathbf{r})$) e a densidade eletrônica $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ calculada a partir da função de onda auxiliar, e assim, descrevendo a contribuição de forças dependentes das posições atômicas.

O termo $\mathbf{F}_2$ surge devido ao uso da compensação de cargas utilizada nos termos de energia de troca-correlação e Hartree, o qual é definido por:

$$\mathbf{F}_2 = - \sum_{i,j,L} \int \widehat{v_{\text{eff}}}(\mathbf{r}) b_{i,j} \cdot q_{i,j} \frac{\partial g_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|) Y_L(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}})}{\partial \mathbf{R}} d\mathbf{r}, \quad (\text{A.64})$$

onde, L corresponde à coleção de números quânticos em $L = (l, m)$, $v_{\text{eff}} = v_h[\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \widehat{\rho}(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_{Z_c}(\mathbf{r})] + v_{xc}[\tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \widehat{\rho}(\mathbf{r}) + \tilde{\rho}_c(\mathbf{r})]$ é o potencial efetivo calculado a partir dos potenciais de Hartree e troca-correlação, e ainda, $Y_L(\widehat{\mathbf{r} - \mathbf{R}})$ são os harmônicos esféricos da função de onda parcial definida dentro das esferas de aumento. As funções $g_l(|\mathbf{r} - \mathbf{R}|)$ e $q_{i,j}$ são funções utilizadas no cálculo da carga de compensação, as quais estão envolvidas na integração do *grid* radial das cargas dentro da região de aumento.

Por fim, o termo $\mathbf{F}_3$ contribui com a força relativa à variação de energia total a partir dos projetores $\tilde{p}_i$ para cada conjunto de posições nucleares em $\mathbf{R}$, sendo definido por:

$$\mathbf{F}_3 = - \sum_{i,j,n} \left(\frac{\partial \tilde{E}}{\partial b_{i,j}} + \frac{\partial E^a}{\partial b_{i,j}} + \frac{\partial \tilde{E}^a}{\partial b_{i,j}} - \epsilon_n q_{i,j} \right) \times \langle \tilde{\Psi}_n | \frac{\partial |\tilde{p}_i\rangle \langle \tilde{p}_j|}{\partial \mathbf{R}} | \tilde{\Psi}_n \rangle, \quad (\text{A.65})$$

onde, na primeira parte do somatório estão as variações dos três termos do funcional de energia total – Eq. 2.68 – em função das ocupações dos auto estados na região aumentada. Nessa parte, $\frac{\partial E^a}{\partial b_{i,j}}$ corresponde à variação de energia a partir da contribuição dos elétrons descritos por ondas planas na região de interstício, onde $b_{i,j}$ se define pela ocupação dos auto estados de modo análogo à Eq. 2.63. Na forma como o cálculo de forças é implementado no VASP, as expressões são semelhantes às forças relacionadas ao método de pseudopotenciais. Uma das diferenças corresponde ao fato dos termos $\frac{\partial E^a}{\partial b_{i,j}}$, $\frac{\partial E^a}{\partial b_{i,j}}$ e $\frac{\partial \tilde{E}^a}{\partial b_{i,j}}$ serem calculados para cada passo ao longo da convergência estrutural, enquanto que no método de pseudopotenciais são constantes. Essa característica é contada como uma das vantagens para uma implementação relativamente fácil do cálculo de tensor de tensão no método PAW para sistemas periódicos.

A.3 Fundamentos de Dinâmica Molecular: Formalismo Clássico

Ao contrário do Monte Carlo, no método de Dinâmica Molecular o tempo é um parâmetro explícito no formalismo envolvido, uma vez que o espaço configuracional é determinado pela variação da posição de cada partícula do sistema prevista por equações clássicas de movimento. A ideia central no método de MD consiste em determinar a evolução temporal

através da força que as partículas aplicam umas sobre as outras. Desse modo, uma vez que

$$\{\vec{\mathbf{R}}_i^N\} = \begin{cases} \vec{\mathbf{R}}_1 = \vec{\mathbf{X}}_1 + \vec{\mathbf{Y}}_1 + \vec{\mathbf{Z}}_1 \\ \vec{\mathbf{R}}_2 = \vec{\mathbf{X}}_2 + \vec{\mathbf{Y}}_2 + \vec{\mathbf{Z}}_2 \\ \vec{\mathbf{R}}_3 = \vec{\mathbf{X}}_3 + \vec{\mathbf{Y}}_3 + \vec{\mathbf{Z}}_3 \\ \vec{\mathbf{R}}_4 = \vec{\mathbf{X}}_4 + \vec{\mathbf{Y}}_4 + \vec{\mathbf{Z}}_4 \\ \vdots \\ \vec{\mathbf{R}}_N = \vec{\mathbf{X}}_N + \vec{\mathbf{Y}}_N + \vec{\mathbf{Z}}_N \end{cases} \quad \{\vec{\mathbf{v}}_i^N\} = \begin{cases} \vec{\mathbf{v}}_1 = \frac{d\vec{\mathbf{X}}_1}{dt} + \frac{d\vec{\mathbf{Y}}_1}{dt} + \frac{d\vec{\mathbf{Z}}_1}{dt} \\ \vec{\mathbf{v}}_2 = \frac{d\vec{\mathbf{X}}_2}{dt} + \frac{d\vec{\mathbf{Y}}_2}{dt} + \frac{d\vec{\mathbf{Z}}_2}{dt} \\ \vec{\mathbf{v}}_3 = \frac{d\vec{\mathbf{X}}_3}{dt} + \frac{d\vec{\mathbf{Y}}_3}{dt} + \frac{d\vec{\mathbf{Z}}_3}{dt} \\ \vec{\mathbf{v}}_4 = \frac{d\vec{\mathbf{X}}_4}{dt} + \frac{d\vec{\mathbf{Y}}_4}{dt} + \frac{d\vec{\mathbf{Z}}_4}{dt} \\ \vdots \\ \vec{\mathbf{v}}_N = \frac{d\vec{\mathbf{X}}_N}{dt} + \frac{d\vec{\mathbf{Y}}_N}{dt} + \frac{d\vec{\mathbf{Z}}_N}{dt} \end{cases}$$

com $\{\vec{\mathbf{R}}_i^N\}$ e $\{\vec{\mathbf{v}}_i^N\}$ sendo o conjunto de posições e velocidades, respectivamente, das partículas do sistema, é possível determinar a evolução para mínimos de energia no seu espaço de fase correspondente. Portanto, permitindo calcular as médias no *ensemble*.

A base fundamental do método de MD consiste na resolução das equações de movimento a partir do formalismo da mecânica newtoniana. A segunda lei de Newton prevê que

$$\sum_{i=1}^N \vec{F}_i = -\nabla_{\vec{\mathbf{R}}_i} \sum_{i=1}^N V(\{\vec{\mathbf{R}}_i^N\}) = -\nabla_{\vec{\mathbf{R}}_i} \sum_{j=1}^N V(|\vec{\mathbf{R}}_i - \vec{\mathbf{R}}_j|), \quad (\text{A.66})$$

de modo que a força de interação entre as partículas é dada pelo gradiente negativo do potencial de interação clássico entre elas. Desse modo, tendo obtido a força entre as partículas por meio do potencial, é possível relacionar com o conjunto de massas e acelerações da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \vec{F}_i &= \sum_{i=1}^N m_i \vec{\mathbf{a}}_i = -\nabla_{\vec{\mathbf{R}}_i} \sum_{j=1}^N V(|\vec{\mathbf{R}}_i - \vec{\mathbf{R}}_j|) \\ \sum_{i=1}^N \vec{F}_i &= \sum_{i=1}^N m_i \frac{d^2\{\vec{\mathbf{R}}_i^N\}}{dt^2} = m_1 \frac{d^2\vec{\mathbf{R}}_1}{dt^2} + m_2 \frac{d^2\vec{\mathbf{R}}_2}{dt^2} + m_3 \frac{d^2\vec{\mathbf{R}}_3}{dt^2} + \dots + m_N \frac{d^2\vec{\mathbf{R}}_N}{dt^2} \end{aligned} \quad (\text{A.67})$$

Logo,

$$-\nabla_{\vec{\mathbf{R}}_i} \sum_{j=1}^N V(|\vec{\mathbf{R}}_i - \vec{\mathbf{R}}_j|) = \sum_{i=1}^N m_i \frac{d^2\{\vec{\mathbf{R}}_i^N\}}{dt^2} \quad (\text{A.68})$$

A parte esquerda da equação A.68 pode ser obtida a partir do potencial de interação previamente parametrizado, como por exemplo, utilizando aproximações empíricas. Para o termo da direita, a expansão das posições e velocidades no tempo pode ser obtida utilizando métodos de aproximação numérica, definindo pequenos intervalos de tempo δt no qual o termo será integrado.³ A próxima seção tratará desse tema de modo introdutório.

³ ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Compute Simulation of Liquids**, Oxford, Oxford University Press, 1987.

A.3.1 Integração Numérica: Método das Diferenças Finitas

Para integração do termo $\frac{d^2\{\vec{\mathbf{R}}_i^N\}}{dt^2}$ diversos algoritmos foram propostos com base no método de diferenças finitas, o qual utiliza uma expansão em séries de Taylor para solução de equações diferenciais. Tomando uma função $g(x)$, sua expansão em intervalos Δx na série de Taylor é definida como:

$$\begin{aligned} g(x + \Delta x) &= \sum_{n=0}^N \frac{g^{(n)}}{n!} (x - \Delta x)^n \\ &= g + \frac{dg}{dx} \frac{(x - \Delta x)^1}{1!} + \frac{d^2g}{dx^2} \frac{(x - \Delta x)^2}{2!} + \frac{d^3g}{dx^3} \frac{(x - \Delta x)^3}{3!} + \dots \end{aligned} \quad (\text{A.69})$$

As difereças finitas podem ser obtidas da expansão e retrocesso em intervalos de h e $-h$, respectivamente, ou seja:

$$g(x + h) = g + \frac{dg}{dx} h + \frac{d^2g}{dx^2} \frac{h^2}{2} + \frac{d^3g}{dx^3} \frac{h^3}{6} + \vartheta(h^4) + \dots + \vartheta(h^n) \quad (\text{A.70})$$

$$g(x - h) = g - \frac{dg}{dx} h + \frac{d^2g}{dx^2} \frac{h^2}{2} - \frac{d^3g}{dx^3} \frac{h^3}{6} + \vartheta(h^4) + \dots + \vartheta(h^n) \quad (\text{A.71})$$

onde, $\vartheta(h^n)$ são os termos de ordens superiores. Desse modo, considerando o incremento $h = t + \Delta t$, e aplicando o método de diferenças finitas na expansão de $\vec{\mathbf{R}}_i$ na equação A.68, alguns algoritmos foram propostos a partir de algumas técnicas formais.

– Algoritmo de Verlet

O algoritmo de Verlet, proposto por Loup Verlet em 1960, é um dos mais utilizados entre os métodos de diferenças finitas aplicados em Dinâmica Molecular, no qual expande-se a posição $\vec{\mathbf{R}}_i$ da partícula para os instantes $t + \Delta t$ e $t - \Delta t$ nas séries de Taylor, truncando no termo de segunda ordem, ou seja,

$$\vec{\mathbf{R}}_i(t + \Delta t) = \vec{\mathbf{R}}_i(t) + \frac{d\vec{\mathbf{R}}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2\vec{\mathbf{R}}_i(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2} + \dots, \quad (\text{A.72})$$

$$\vec{\mathbf{R}}_i(t - \Delta t) = \vec{\mathbf{R}}_i(t) - \frac{d\vec{\mathbf{R}}_i(t)}{dt} \Delta t + \frac{d^2\vec{\mathbf{R}}_i(t)}{dt^2} \frac{\Delta t^2}{2} - \dots, \quad (\text{A.73})$$

$$\vec{\mathbf{R}}_i(t + \Delta t) = \vec{\mathbf{R}}_i(t) + \vec{\mathbf{v}}_i(t) \Delta t + \vec{\mathbf{a}}_i(t) \frac{\Delta t^2}{2} + \dots \quad (\text{A.74})$$

$$\vec{\mathbf{R}}_i(t - \Delta t) = \vec{\mathbf{R}}_i(t) - \vec{\mathbf{v}}_i(t) \Delta t + \vec{\mathbf{a}}_i(t) \frac{\Delta t^2}{2} - \dots \quad (\text{A.75})$$

Somando as equações $\vec{\mathbf{R}}_i(t + \Delta t)$ e $\vec{\mathbf{R}}_i(t - \Delta t)$, temos:

$$\vec{\mathbf{R}}_i(t + \Delta t) + \vec{\mathbf{R}}_i(t - \Delta t) = 2\vec{\mathbf{R}}_i(t) + \vec{\mathbf{a}}_i(t) \Delta t^2 + \dots \quad (\text{A.76})$$

$\Downarrow$

$$(\text{A.77})$$

$$\vec{\mathbf{R}}_i(t + \Delta t) = 2\vec{\mathbf{R}}_i(t) - \vec{\mathbf{R}}_i(t - \Delta t) + \vec{\mathbf{a}}_i(t) \Delta t^2 + \dots, \quad (\text{A.78})$$

onde, uma vez que,

$$\vec{a}_i(t) = \frac{F_i}{m_i}, \text{ logo, } \vec{R}_i(t + \Delta t) = 2\vec{R}_i(t) - \vec{R}_i(t - \Delta t) + \left(\frac{F_i}{m_i}\right) \Delta t^2 + \dots, \quad (\text{A.79})$$

e assim,

$$\vec{R}_i(t + \Delta t) = 2\vec{R}_i(t) - \vec{R}_i(t - \Delta t) - \left[\frac{1}{m_i} \nabla_{\vec{R}_i} \sum_{j=1}^N V(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) \right] \Delta t^2. \quad (\text{A.80})$$

A posição da partícula i em $t + \Delta t$ depende da posição no tempo anterior a t e na diferencial do potencial de interação com relação à posição previamente calculado.

Para as velocidades, tomamos a diferença em $\vec{R}_i(t + \Delta t) - \vec{R}_i(t - \Delta t)$, onde,

$$\vec{R}_i(t + \Delta t) - \vec{R}_i(t - \Delta t) = 2\vec{v}_i(t)\Delta t \quad (\text{A.81})$$

$$\Downarrow \quad (\text{A.82})$$

$$\vec{v}_i(t) = \frac{\vec{R}_i(t + \Delta t) - \vec{R}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (\text{A.83})$$

Observamos a partir das operações realizadas na determinação de $\vec{R}_i(t + \Delta t)$ e $\vec{v}_i(t)$ que o erro das posições com o algoritmo de Verlet é da ordem de $(\Delta t)^4$, e das velocidades de $(\Delta t)^3$. Desse modo, a integração numérica proporciona a evolução do sistema para mínimos locais no espaço de fase; para sistemas mais simples, diversas propriedades termodinâmicas podem então ser calculadas a partir dessa amostragem das configurações no tempo, as quais são construídas pelo processo dinâmico.

A.3.2 Método de Troca de Réplicas (REM): Temperaturas Paralelas

Com o aumento da complexidade dos sistemas uma infinidade de mínimos locais se forma no espaço de fase. Nesse contexto, uma das dificuldades dos métodos de Monte Carlo e Dinâmica Molecular tradicionais se refere ao aprisionamento do sistema em algum desses mínimos locais, impedindo a evolução no procedimento de amostragem para regiões com maior estabilidade termodinâmica. Em geral, isso ocorre devido às altas barreiras de energia que separam esses mínimos e que não podem ser vencidas com muitas temperaturas de interesse — como a temperatura ambiente.

O método de troca de réplicas (*Replica Exchange Method* — REM) foi desenvolvido primeiro por Swendsen e Wang com o método Monte Carlo,⁴ e então, sendo posteriormente melhorado por Hukushima e Nemoto,⁵ cuja intenção era contornar o problema de transposição das barreiras de energia entre mínimos locais. Esse procedimento consiste no uso de M diferentes cópias, ou réplicas, do sistema que não interagem entre si, formando assim o que é definido como *ensemble* generalizado. Cada réplica corresponde a uma

⁴ SWENDSEN, R. H.; WANG, J.-S.; **Phys. Rev. Lett.**, v. 57, p. 2607-2609, 1986.

⁵ HUKUSHIMA, K.; NEMOTO, K. **J. Phys. Soc. Jap.** v. 65 (6), p. 1604-1608, 1996.

cópia original de um *ensemble* específico – e aqui será utilizado o *ensemble* canônico por descrever muitas situações experimentais – onde cada uma delas está imersa em um termostato temperatura diferente, definindo M temperaturas $T_m (m = 1, 2, \dots, M)$ para M réplicas, ou seja, como temperaturas paralelas (*parallel tempering*). De modo simbólico:

$$\text{Generalized ensemble} \left\{ \begin{array}{l} \text{Coordenadas relativas } \mathbf{R}_i, \mathbf{p}_i : \\ \mathbf{x}_1(\mathbf{R}, \mathbf{p}) \Rightarrow T_1 \\ \mathbf{x}_2(\mathbf{R}, \mathbf{p}) \Rightarrow T_2 \\ \dots \\ \mathbf{x}_i(\mathbf{R}, \mathbf{p}) \Rightarrow T_m \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{Estados e temperaturas :} \\ \mathbb{X}_1(\mathbf{x}_1) \Rightarrow T_1 \\ \mathbb{X}_2(\mathbf{x}_2) \Rightarrow T_2 \\ \dots \\ \mathbb{X}_i(\mathbf{x}_i) \Rightarrow T_m \end{array} \right.$$

Portanto, há uma correspondência entre as réplicas e a temperatura, de modo que existe uma identificação mútua entre elas que será útil no critério de troca, ou seja, como critério de permutação entre réplicas com suas temperaturas, onde $i (i = 1, 2, \dots, M)$ corresponde à identificação para as réplicas e $m (m = 1, 2, \dots, M)$ para as temperaturas.

Logo, é possível representar os estados no *ensemble* generalizado por

$$\mathbb{X} = (\underbrace{\mathbf{x}_1^{[i(1)]}, \mathbf{x}_2^{[i(2)]}, \dots, \mathbf{x}_M^{[i(M)]}}_{\text{Replica exchange}}) = (\underbrace{\mathbf{x}_{m(1)}^{[1]}, \mathbf{x}_{m(2)}^{[2]}, \dots, \mathbf{x}_{m(M)}^{[M]}}_{\text{Temperature exchange}}), \quad (\text{A.84})$$

onde, o estado $\mathbb{X}$ é dado por M réplicas, de modo que em cada uma delas as coordenadas no espaço de fase das N partículas são dadas por $\mathbf{R}^{[i]}$ e $\mathbf{p}^{[i]}$ em uma das temperaturas em T_m , identificadas pelo índice $[i]$ como notação para as réplicas.

Definindo a troca de um par de réplicas no *ensemble* generalizado identificadas por i e j , imersas em termostatos de temperaturas T_m e T_n , respectivamente, o qual resulta na troca de dois estados como

$$\mathbb{X} = (\dots, x_m^{[i]}, \dots, x_n^{[j]}, \dots) \rightarrow \mathbb{X}' = (\dots, x_m^{[j]'}, \dots, x_n^{[i]'}, \dots). \quad (\text{A.85})$$

Logo, é possível escrever as trocas sob a perspectiva das réplicas e das temperaturas da seguinte forma:

$$\text{Replicas} \left\{ \begin{array}{l} x_m^{[i]} \equiv (\mathbf{R}^{[i]}, \mathbf{p}^{[i]})_m \xrightarrow{\text{Troca}} x_m^{[j]'} \equiv (\mathbf{R}^{[j]'}, \mathbf{p}^{[j]'})_m \\ x_n^{[j]} \equiv (\mathbf{R}^{[j]}, \mathbf{p}^{[j]})_n \xrightarrow{\text{Troca}'} x_n^{[i]'} \equiv (\mathbf{R}^{[i]'}, \mathbf{p}^{[i]'})_n \end{array} \right. \quad (\text{A.86})$$

Uma vez que não há interação entre as M réplicas, o peso estatístico do estado $\mathbb{X}$ no *ensemble* generalizado é dado pelo produto do fator de Boltzmann para cada réplica, dependendo de como a troca será efetuada. Desse modo, temos que

$$W(\mathbb{X}) = \prod_{i=1}^M e^{-\beta_m H(\mathbf{R}^{[i]}, \mathbf{p}^{[i]})} = \text{EXP} \left\{ \sum_{i=1}^M -\beta_m H(\mathbf{R}^{[i]}, \mathbf{p}^{[i]}) \right\}. \quad (\text{A.87})$$

Omitindo os argumentos $\mathbf{R}^{[i]}$, $\mathbf{p}^{[i]}$ de $H(\mathbf{R}^{[i]}, \mathbf{p}^{[i]})$, consideraremos a troca das réplicas expressas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} & \text{EXP} \left\{ -\beta_1 H^{[1(1)]} + \dots - \underbrace{\beta_m H^{[i(m)]} - \beta_n H^{[j(n)]}}_{\text{troca}} + \dots - \beta_n H^{[M(M)]} \right\} \\ & \quad \vdots \\ & \text{EXP} \left\{ -\beta_1 H^{[1(1)]} + \dots - \underbrace{\beta_m H^{[j(n)]} - \beta_n H^{[i(m)]}}_{\text{Réplicas trocadas}} + \dots - \beta_n H^{[M(M)]} \right\} \end{aligned}$$

Desse modo, temos a troca de temperatura de duas réplicas i e j pela transição de estado dada por

$$W(\mathbb{X}) \Rightarrow W(\mathbb{X}'), \quad \text{com probabilidade de troca } w(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}') \quad (\text{A.88})$$

Em ambos os métodos Monte Carlo e Dinâmica Molecular, o critério para troca das temperaturas das réplicas será dado pela condição de balanço detalhado, uma vez que a distribuição de equilíbrio nessa troca será dada pelo produto do fator de Boltzmann com a probabilidade de troca. Logo,

$$W(\mathbb{X})w(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}') = W(\mathbb{X}')w(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X}) \quad (\text{A.89})$$

$$\frac{w(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')}{w(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X})} = \frac{W(\mathbb{X}')}{W(\mathbb{X})}, \quad (\text{A.90})$$

Embora em ambos os métodos o critério de troca dependa exclusivamente dos fatores de Boltzmann relativo às réplicas envolvidas na troca, o formalismo entre ambos os métodos se diferem por alguns detalhes. Veremos esses pontos a seguir.

– *Parallel Tempering* Monte Carlo (PTMC)

A primeira característica no uso do PTMC segundo a proposta de Swendsen e Hukushima, está na troca das réplicas, onde somente a parte configuracional do hamiltoniano será considerada. Isso porque a integral referente à energia cinética possui solução analítica para cada temperatura. Desse modo, o hamiltoniano do produtório da equação A.87 para o fator de Boltzmann considera apenas a contribuição da interação entre as partículas, de modo que se aplica a probabilidade $P_{\beta_m}(\mathbf{R})$ (sistema com conjunto k de partículas) para ocorrência do estado $\mathbb{X}$ em uma seleção aleatória, ou seja,

$$W(\mathbb{X}) = \prod_{i=1}^M e^{-\beta_m V(\mathbf{R}^{[i]})} \quad \text{onde} \quad P_{\beta_m}(\mathbf{R}) = \frac{e^{-\beta V_k(\mathbf{R})}}{\sum_k e^{-\beta V_k(\mathbf{R})}} \quad (\text{A.91})$$

A partir dessas definições, a distribuição de probabilidades das M réplicas (Ω^β) é dada a partir das temperaturas elencadas em $m(m = 1, 2, \dots, M)$ pelo produtório das probabili-

dades de cada estado onde propomos a troca:

$$\Omega^\beta = \prod_{i=1}^M P_{\beta_m}(\mathbf{R}) = [P_{\beta_1}^{[1]}(\mathbf{R}) \times \dots \times \underbrace{P_{\beta_m}^{[i]}(\mathbf{R}) \times P_{\beta_n}^{[j]}(\mathbf{R})}_{\text{Troca}} \times \dots \times P_{\beta_M}^{[M]}(\mathbf{R})] \quad (\text{A.92})$$

Portanto, no uso da condição de balanço detalhado, considerando as transições entre réplicas em equilíbrio dadas por $\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}'$ e $\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X}$ com suas respectivas probabilidades de troca já definidas anteriormente, temos que

$$\begin{aligned} \prod_{i=1}^M P_{\beta_m}(\mathbf{R}) w(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}') &= \prod_{i=1}^M P_{\beta_n}(\mathbf{R}) w(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X}) \\ [\dots \times P_{\beta_m}^{[i]}(\mathbf{R}) \times P_{\beta_n}^{[j]}(\mathbf{R}) \times \dots] w(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}') &= [\dots \times P_{\beta_m}^{[j]}(\mathbf{R}) \times P_{\beta_n}^{[i]}(\mathbf{R}) \times \dots] w(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X}). \end{aligned} \quad (\text{A.93})$$

De modo similar ao método Monte Carlo, onde a probabilidade de transição configuracional é dada pelo produto da probabilidade de ocorrência do processo com a probabilidade de aceitação, em PTMC a probabilidade de troca é decomposta no produto da probabilidade da troca ocorrer ($\mathbb{k}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')$) com a probabilidade de aceitação ($\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')$). Portanto, pela condição de balanço detalhado temos:

$$\begin{aligned} \prod_{i=1}^M P_{\beta_m}(\mathbf{R}) \mathbb{k}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}') \mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}') &= \prod_{i=1}^M P_{\beta_n}(\mathbf{R}) \mathbb{k}(\mathbb{X}_n \rightarrow \mathbb{X}'_m) \mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}_n \rightarrow \mathbb{X}'_m) \\ \frac{\mathbb{k}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}') \mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')}{\mathbb{k}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X}) \mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X})} &= \frac{\prod_{i=1}^M P_{\beta_n}(\mathbf{R})}{\prod_{i=1}^M P_{\beta_m}(\mathbf{R})} \\ \frac{\cancel{\mathbb{k}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')} \mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')}{\cancel{\mathbb{k}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X})} \mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X})} &= \frac{\cancel{P_{\beta_1}^{[1]}(\mathbf{R}) \times \dots \times P_{\beta_n}^{[i]}(\mathbf{R}) \times P_{\beta_m}^{[j]}(\mathbf{R}) \times \dots \times P_{\beta_M}^{[M]}(\mathbf{R})}}{\cancel{P_{\beta_1}^{[1]}(\mathbf{R}) \times \dots \times P_{\beta_m}^{[i]}(\mathbf{R}) \times P_{\beta_n}^{[j]}(\mathbf{R}) \times \dots \times P_{\beta_M}^{[M]}(\mathbf{R})}} \\ \frac{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}_m \rightarrow \mathbb{X}'_n)}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}_n \rightarrow \mathbb{X}'_m)} &= \frac{P_{\beta_n}^{[i]}(\mathbf{R}) \times P_{\beta_m}^{[j]}(\mathbf{R})}{P_{\beta_m}^{[i]}(\mathbf{R}) \times P_{\beta_n}^{[j]}(\mathbf{R})}, \end{aligned} \quad (\text{A.94})$$

onde, os termos do lado direito correspondem às únicas réplicas onde ocorreram as trocas. Portanto, pela definição da probabilidade de ocorrência de um dado estado a partir do fator de Boltzmann, temos que:

$$\begin{aligned} \frac{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X})} &= \frac{e^{-\beta_n V^{[i]}(\mathbf{R})}}{\sum_k e^{-\beta_k V_k}} \times \left[\frac{e^{-\beta_m V^{[j]}(\mathbf{R})}}{\sum_k e^{-\beta_k V_k(\mathbf{R})}} \right]^{-1} \times \frac{e^{-\beta_m V^{[i]}(\mathbf{R})}}{\sum_k e^{-\beta_k V_k(\mathbf{R})}} \times \left[\frac{e^{-\beta_n V^{[j]}(\mathbf{R})}}{\sum_k e^{-\beta_k V_k(\mathbf{R})}} \right]^{-1} \\ &= \underbrace{e^{-\beta_n V^{[i]}(\mathbf{R})} \times e^{-\beta_m V^{[j]}(\mathbf{R})} \times e^{\beta_m V^{[i]}(\mathbf{R})} \times e^{\beta_n V^{[j]}(\mathbf{R})}}_{\text{Agrupando}} \\ &= \text{EXP} \left[-\beta_n V^{[i]}(\mathbf{R}) - \beta_m V^{[j]}(\mathbf{R}) + \beta_m V^{[i]}(\mathbf{R}) + \beta_n V^{[j]}(\mathbf{R}) \right] \\ &= \text{EXP} \left\{ -\beta_n [V^{[i]}(\mathbf{R}) - V^{[j]}(\mathbf{R})] + \beta_m [V^{[i]}(\mathbf{R}) - V^{[j]}(\mathbf{R})] \right\} \\ &= \text{EXP} \left\{ (\beta_m - \beta_n) [V^{[i]}(\mathbf{R}) - V^{[j]}(\mathbf{R})] \right\} \end{aligned} \quad (\text{A.95})$$

Considerando $(\beta_m - \beta_n) [V^{[i]}(\mathbf{R}) - V^{[j]}(\mathbf{R})] = \Delta$, temos

$$\frac{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X})} = e^{\Delta} \quad (\text{A.96})$$

A equação A.96 segue os mesmos critérios de troca para aceitação de um movimento segundo o critério de Metropolis. Após a discussão do método de *parallel tempering* no contexto da Dinâmica Molecular, alguns pontos importantes serão detalhados uma vez que uma equação similar será obtida.

– *Parallel Tempering* Molecular Dynamics (PTMD)

O uso do método de Dinâmica Molecular no contexto do cálculo da trajetória em réplicas paralelas foi proposto de Sugita e Okamoto. Nessa abordagem, os momentos lineares das partículas nas réplicas trocadas devem ser considerados, sendo, então, ajustados pela seguinte relação:

$$p^{[i]'} = \sqrt{\frac{T_n}{T_m}} p^{[i]}, \quad p^{[j]'} = \sqrt{\frac{T_m}{T_n}} p^{[j]}. \quad (\text{A.97})$$

No que tange ao protocolo de troca das réplicas, à relação entre a probabilidade de ocorrência de um determinado estado e a condição de balanço detalhado, o procedimento é o mesmo daquele apresentado no PTMC. Vale também que, exceto para a transição de estados envolvida na troca das réplicas envolvidas, as demais réplicas permanecem nas mesmas temperaturas. No entanto, a principal diferença com relação ao PTMC, além da dinâmica em cada réplica, na qual se aplica o algoritmo de integração na propagação das velocidades e posições das partículas no tempo, consiste no uso do hamiltoniano no fator de Boltzmann e na função de partição da função de probabilidade. Ou seja, a distribuição de probabilidades ($W(\mathbb{X})$) e a probabilidade de obtenção ($P_{\beta_m}(\mathbf{R}, \mathbf{p})$) de um estado são expressas em função do hamiltoniano do sistema:

$$W(\mathbb{X}) = \prod_{i=1}^M e^{-\beta_m H_m(\mathbf{R}, \mathbf{p})}, \quad \text{onde} \quad P_{\beta_m}(\mathbf{R}, \mathbf{p}) = \frac{e^{-\beta H_k(\mathbf{R}, \mathbf{p})}}{\sum_k e^{-\beta H_k(\mathbf{R}, \mathbf{p})}}. \quad (\text{A.98})$$

O protocolo de desenvolvimento com base na troca de duas réplicas segue o mesmo formalismo aplicado ao PTMC. Portanto, seguiremos a partir da aplicação do balanço detalhado no agrupamento das funções exponenciais:

$$\frac{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X})} = \frac{P_{\beta_n}^{[i]}(\mathbf{R}, \mathbf{p}) \times P_{\beta_m}^{[j]}(\mathbf{R}, \mathbf{p})}{P_{\beta_m}^{[i]}(\mathbf{R}, \mathbf{p}) \times P_{\beta_n}^{[j]}(\mathbf{R}, \mathbf{p})}, \quad (\text{A.99})$$

$$\frac{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X})} = \frac{e^{-\beta_n H_n(\mathbf{R}^{[i]}, \mathbf{p}^{[i]})}}{\sum_k e^{-\beta_k H_k(\mathbf{R}, \mathbf{p})}} \times \left[\frac{e^{-\beta_m H_m(\mathbf{R}^{[j]}, \mathbf{p}^{[j]})}(\mathbf{R})}{\sum_k e^{-\beta_k H_k(\mathbf{R}, \mathbf{p})}} \right]^{-1} \times$$

$$\times \frac{e^{-\beta_m H_m(\mathbf{R}^{[i]}, \mathbf{p}^{[i]})}}{\sum_k e^{-\beta_k H_k(\mathbf{R}, \mathbf{p})}} \times \left[\frac{e^{-\beta_n H_n(\mathbf{R}^{[j]}, \mathbf{p}^{[j]})}}{\sum_k e^{-\beta_k H_k(\mathbf{R}, \mathbf{p})}} \right]^{-1} \quad (\text{A.100})$$

$$\frac{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X})} = \text{EXP}[-\beta_n H_n(\mathbf{R}^{[i]}, \mathbf{p}^{[i]}) - \beta_m H_m(\mathbf{R}^{[j]}, \mathbf{p}^{[j]})$$

$$+ \beta_m H_m(\mathbf{R}^{[i]}, \mathbf{p}^{[i]}) + \beta_n H_n(\mathbf{R}^{[j]}, \mathbf{p}^{[j]})] \quad (\text{A.101})$$

Uma vez que $H(\mathbf{R}^{[i]}, \mathbf{p}^{[i]}) = K(\mathbf{p}^{[i]}) + V(\mathbf{R}^{[i]})$,

$$\frac{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X})} = \text{EXP} \left\{ -\beta_n [K(\mathbf{p}^{[i]}) + V(\mathbf{R}^{[i]})] - \beta_m [K(\mathbf{p}^{[j]}) + V(\mathbf{R}^{[j]})] \right\}$$

$$+ \text{EXP} \left\{ \beta_m [K(\mathbf{p}^{[i]}) + V(\mathbf{R}^{[i]})] + \beta_n [K(\mathbf{p}^{[j]}) + V(\mathbf{R}^{[j]})] \right\} \quad (\text{A.102})$$

Organizando em blocos de $K(\mathbf{p})$ e $V(\mathbf{R})$, temos:

$$\frac{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X})} = \left\{ \begin{array}{l} \text{EXP} [-\beta_n K(\mathbf{p}^{[i]}) - \beta_m K(\mathbf{p}^{[j]}) + \beta_m K(\mathbf{p}^{[i]}) + \beta_n K(\mathbf{p}^{[j]})] \\ + \\ \text{EXP} [-\beta_n V(\mathbf{R}^{[i]}) - \beta_m V(\mathbf{R}^{[j]}) + \beta_m V(\mathbf{R}^{[i]}) + \beta_n V(\mathbf{R}^{[j]})] \end{array} \right\}.$$

O primeiro bloco de energias cinéticas é resolvido utilizando as relações definidas nas equações em A.97, e ainda, a partir das definições de energia cinética em termos de momento linear, considerando $\beta_m = 1/k_B T_m$, temos:

$$\text{EXP} [-\beta_n K(\mathbf{p}^{[i]}) - \beta_m K(\mathbf{p}^{[j]}) + \beta_m K(\mathbf{p}^{[i]}) + \beta_n K(\mathbf{p}^{[j]})] =$$

$$\text{EXP} \left[-\beta_n \frac{(\mathbf{p}^{[i]})^2}{2m} - \beta_m \frac{(\mathbf{p}^{[j]})^2}{2m} + \beta_m K(\mathbf{p}^{[i]}) + \beta_n K(\mathbf{p}^{[j]}) \right] =$$

$$\text{EXP} \left[-\beta_n \left(\frac{T_n}{T_m} \right) \frac{(\mathbf{p}^{[i]})^2}{2m} - \beta_m \left(\frac{T_m}{T_n} \right) \frac{(\mathbf{p}^{[j]})^2}{2m} + \beta_m K(\mathbf{p}^{[i]}) + \beta_n K(\mathbf{p}^{[j]}) \right] =$$

$$\text{EXP} \left[-\frac{1}{k_B T_n} \left(\frac{T_n}{T_m} \right) \frac{(\mathbf{p}^{[i]})^2}{2m} - \frac{1}{k_B T_m} \left(\frac{T_m}{T_n} \right) \frac{(\mathbf{p}^{[j]})^2}{2m} + \beta_m K(\mathbf{p}^{[i]}) + \beta_n K(\mathbf{p}^{[j]}) \right] =$$

$$\text{EXP} \left[-\frac{1}{k_B T_m} \frac{(\mathbf{p}^{[i]})^2}{2m} - \frac{1}{k_B T_n} \frac{(\mathbf{p}^{[j]})^2}{2m} + \beta_m K(\mathbf{p}^{[i]}) + \beta_n K(\mathbf{p}^{[j]}) \right] \quad (\text{A.103})$$

Observemos a conversão de $K(\mathbf{p}^{[i]}) \rightarrow K(\mathbf{p}^{[i]})$ e $K(\mathbf{p}^{[j]}) \rightarrow K(\mathbf{p}^{[j]})$, de modo que:

$$\text{EXP} [-\beta_m K(\mathbf{p}^{[i]}) - \beta_n K(\mathbf{p}^{[j]}) + \beta_m K(\mathbf{p}^{[i]}) + \beta_n K(\mathbf{p}^{[j]})], \quad (\text{A.104})$$

e assim, o primeiro termo se anula

$$\text{EXP} \left[-\beta_n K(\mathbf{p}^{[i]}) - \beta_m K(\mathbf{p}^{[j]}) + \beta_m K(\mathbf{p}^{[i]}) + \beta_n K(\mathbf{p}^{[j]}) \right] = 0, \quad (\text{A.105})$$

de modo que:

$$\begin{aligned} \frac{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X})} &= \text{EXP} \left[-\beta_n V(\mathbf{R}^{[i]}) - \beta_m V(\mathbf{R}^{[j]}) + \beta_m V(\mathbf{R}^{[i]}) + \beta_n V(\mathbf{R}^{[j]}) \right] \\ &= \text{EXP} \left\{ -\beta_n \left[V^{[i]}(\mathbf{R}) - V^{[j]}(\mathbf{R}) \right] + \beta_m \left[V^{[i]}(\mathbf{R}) - V^{[j]}(\mathbf{R}) \right] \right\} \\ &= \text{EXP} \left\{ (\beta_m - \beta_n) \left[V^{[i]}(\mathbf{R}) - V^{[j]}(\mathbf{R}) \right] \right\} \\ \frac{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}')}{\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X}' \rightarrow \mathbb{X})} &= e^{\Delta} \end{aligned} \quad (\text{A.106})$$

Desse modo, as equações em função da exponencial definida por Δ para PTMC e PTMD, equações A.96 e A.106, respectivamente, podem ser satisfeitas pelo critério de Metropolis:

$$\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{C}(\mathbb{X} \rightarrow \mathbb{X}') \Rightarrow \begin{cases} e^{\Delta}, & \text{se } \Delta > 0 \\ 1, & \text{se } \Delta \leq 0 \end{cases} \quad (\text{A.107})$$

Às equações definidas em A.96 e A.106, nos métodos de PTMC e PTMD, respectivamente, se aplica o critério de Metropolis definido em A.107, no qual se estabelece as operações de aceitação ou rejeição para a troca de duas réplicas. Cada réplica possui uma temperatura fixa (e diferentes entre si) nos seus respectivos *ensembles* canônicos, onde os sistemas são simulados de modo simultâneo e independente. Desse modo, um par de réplicas vizinhas são trocadas pelo critério de aceitação a partir do algoritmo de Metropolis.

A.3.3 Ensemble Canônico

O método de MD *ab initio* implementado no código FHI-AIMS foi utilizado para integração das posições no tempo, a partir do qual a estrutura eletrônica no estado fundamental em cada t foi obtida utilizando DFT. Para a integração por passo de tempo o esquema de extrapolação de ordem-zero da função de onda foi utilizado, em que apenas o conjunto de parâmetros C_{ki} da função $\psi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})$ do passo em t são utilizados para construção da nova densidade de carga no passo $t + \Delta t$. Além disso, o controle de temperatura do sistema foi feito utilizando um termostato apropriado para descrição do *ensemble*. Neste trabalho, todos os sistemas foram simulados em um *ensemble* canônico (NVT), no qual a temperatura foi controlada utilizando o termostato de redimensionamento de velocidades estocásticas proposto por Bussi-Donadio-Parrinello (BDP). Em geral, o redimensionamento de velocidades é comumente realizado a partir de um fator $\alpha = \sqrt{\bar{K}/K}$ sobre cada partícula do sistema, sendo responsável por forçar que a energia cinética total K seja igual à energia cinética média $\bar{K}$ descrita pela temperatura de interesse, onde, $\bar{K} = N_f/1\beta$ (N_f

é o número de graus de liberdade, e β o inverso da temperatura). A partir dessa estratégia, o controle de temperatura pode ser feito com uma frequência pré definida ao longo da simulação, ou, ainda, quando $\overline{K}$ excede um limite parametrizado.

Em sistemas muito pequenos, o método de determinação do fator α descrito acima pode não ser eficiente, sobretudo se as variáveis do sistema dependem mais das flutuações térmicas do que das médias em longos períodos de tempo. Além disso, ao longo dos anos o uso desse procedimento vem sendo questionado em métodos de amostragem canônica e estocástica, como o uso no método de dinâmica molecular por troca de réplicas. Com base nessas contingências, o método de BDP propõe calcular o fator α através de um procedimento estocástico, mantendo a relação $\alpha = \sqrt{K_t/K}$, mas calculando a energia cinética média K_t a partir de uma distribuição de equilíbrio canônico, definida pela relação de proporcionalidade dada por

$$\overline{P}(K_t) dK_t \propto K_t^{N_f/2-1} e^{-\beta K_t} dK_t, \quad (\text{A.108})$$

e, assim, mantendo a dependência do número de graus de liberdade N_f . A expressão em A.108 possui a vantagem de descrever a ergodicidade do sistema, em que o mapeamento de uma determinada região de mesma energia no espaço de fase é proporcional ao volume da região, levando à equidade probabilística dos microestados para períodos de mapeamento muito prolongados. Em outros termostatos, como o termostato de Andersen, Nosé e Evans-Morais, por exemplo, a ergodicidade não é seguida e, além disso, a trajetória pode apresentar problemas de descontinuidade, uma vez que o controle de temperatura é feito por seleção randômica (distribuição de Maxwell em uma dada temperatura, ou geração de números aleatórios), ou também pelo uso de um *ensemble* irrealista do tipo isocinético.

No termostato proposto por BDP as equações de movimento são resolvidas admitindo o centro de massas fixo para o sistema. Além disso, em sistemas não periódicos, como os estudados nesta tese, o momento angular clássico é zero ao longo de toda trajetória. Uma vez que o redimensionamento de velocidades não altera esses parâmetros, o *ensemble* canônico é naturalmente definido para o termostato em questão. Além disso, embora o redimensionamento de velocidades possa produzir mudanças abruptas no módulo das velocidades das partículas, produzindo rápidas flutuações térmicas, uma vantagem desse termostato é que o redimensionamento pode ser aplicado ao longo de um número de passos de tempo (Δt) pré definido. Esse procedimento é realizado a partir do uso da equação de Fokker-Planck para determinação da variação infinitesimal de dK_t , esta que é dependente de uma função arbitrária definida por $D(K_t) = 2K\overline{K}/\tau N_f$ (análoga ao termostato de Berendsen em função da energia cinética total. Desse modo, a partir da expressão A.108, a equação para dK_t é definida por

$$dK_t = (\overline{K} - K) \frac{dt}{\tau} + \sqrt{\frac{K\overline{K}}{N_f}} \frac{dW}{\tau}, \quad (\text{A.109})$$

onde, dW é a variação de ruído de Weiner e τ é o tempo em termos de Δt para o redimensionamento das velocidades.

A escolha de Δt para a integração das equações de posição é usualmente estimada —sobretudo na abordagem clássica dinâmica molecular— pela conservação das constantes de movimento. Em situações de dinâmica molecular *ab initio*, o próprio processo de integração discreto segundo o algoritmo de Verlet exige uma escolha apropriada de Δt a fim de garantir a descrição correta do sistema no *ensemble*. Uma vantagem do termostato proposto por BDP é que o passo de tempo pode ser apropriadamente avaliado por um único parâmetro. Inicialmente, considerando que o hamiltoniano do sistema, $H(s)$, depende dos conjuntos de posição q e momento p que definem o ponto s na superfície do espaço de fase, $s = (p, q)$, o peso estatístico (w_i) de s_i no estado i é dado pela probabilidade de s_i , ou seja, $\bar{p}(s_i)$. Considerando que os estados $s_i, s_{i+1}, s_{i+2}, \dots$, são amostrados no processo de integração das equações de movimento em correlação com o tempo, a transição $s_i \rightarrow s_{i+1}$ é determinada pelo produto da probabilidade de s_i com a probabilidade da transição, ou seja, $M(s_i \rightarrow s_{i+1})\bar{p}(s_i)$. Assim, considerando que o processo é reversível a partir da definição de $s^* = (-p, q)$, que é o ponto conjugado no espaço de fase com momento negativo, a condição de balanço detalhado determina o equilíbrio pela constante obtida na relação abaixo:

$$\frac{w_{i+1}}{w_i} = \frac{\bar{M}(s_i \rightarrow s_{i+1})\bar{p}(s_i)}{\bar{M}(s_{i+1}^* \rightarrow s_i^*)\bar{p}(s_i^*)} = 1, \text{ e em termos de energia, } \tilde{H}_i = -\frac{1}{\beta} \ln \left[\frac{\bar{M}(s_i \rightarrow s_{i+1})\bar{p}(s_i)}{\bar{M}(s_{i+1}^* \rightarrow s_i^*)\bar{p}(s_i^*)} \right]. \quad (\text{A.110})$$

Desse modo, a partir das equações A.108 e A.109, o termostato de BDP propõe um pseudo hamiltoniano para verificação de $\frac{w_{i+1}}{w_i} = 1$ nas relações definidas em A.110. O pseudo hamiltoniano ($\tilde{H}_i(t)$) é então definido por

$$\tilde{H}_i(t) = H(t) - \int_0^t [\bar{K} - K(t')] \frac{dt'}{\tau} - 2 \int_0^t \sqrt{\frac{K(t')\bar{K}}{N_f}} \frac{dW(t')}{\sqrt{\tau}}, \quad (\text{A.111})$$

onde, $H(t)$ é a energia do sistema no estado t , e os dois últimos termos são obtidos das equações definidas em A.108 e A.109. Uma vez que a cada tempo t definido pela passo de tempo Δt os valores de $\tilde{H}_i(t)$ permanecem aproximadamente constantes, o pseudo hamiltoniano pode ser associado à escolha apropriada de Δt nas simulações de MD para geração de configurações representativas do sistema no *ensemble* canônico. Além disso, pode ser interpretado no sentido físico, em que o fluxo de energia entre o sistema e o termostato está apropriadamente balanceado para manutenção da temperatura de interesse.

Resultados Adicionais: Efeitos de Ligantes em Nanoclusters de Metais de Transição

Figura 43 – Figuras indicando os sítios de adsorção para as estruturas ICO e CUB testadas para 1 ligante. A simetria da estrutura ICO resulta em: (i) dois sítios *one-fold*, (*top*) aqui nomeados por T1 e T2, os quais correspondem a sítios sobre átomos com coordenação igual a 6 e 8, respectivamente; (ii) dois sítios *two-fold* (*bridge*), nomeados por B1 e B2; e (iii) um sítio *three-fold* (*hollow*), nomeado por H1. Para a estrutura CUB: (i) três sítios *one-fold* T1, T2 e T3, os quais correspondem a sítios sobre átomos com coordenação igual a 6, 7 e 8, respectivamente; (ii) três sítios *two-fold* B1, B2 e B3; e (iii) três sítios *three-fold* H1, H2 e H3.

Tabela 13 – Energias relativas em eV para os sistemas Au₅₅ (CUB, ICO e DRC) com 1 ligante de PH₃. Os sítios de adsorção (*top*, *bridge* e *hollow*) indicados correspondem às posições iniciais, ou seja, antes da otimização. As energias relativas correspondem aos valores convergidos considerando a otimização geométrica. É possível uma mudança de sítio ao longo da otimização, o que garante uma completa exploração do espaço configuracional, como indicado pelo símbolos * representando sítios estabilizados a partir de outro sítio inicial. As energias totais das configurações foram comparadas com a estrutura ICO, com ligante sobre o sítio T1. As configurações a partir de T1 e T11 para DRC correspondem a sítios *top* na estrutura de baixa simetria, a qual possui um grande número de átomos não equivalentes. Para os sistemas com 6, 12 e 18 ligantes de PH₃, as configurações A, B e C especificam o arranjo dos ligantes na superfície do nanocluster. A energia relativa total foi calculada a partir da configuração ICO-A, a qual é a única que permanece sem fortes distorções.

(PH ₃) _n /Au ₅₅							
$\Delta E_{tot}(\text{eV})$			$\Delta E_{tot}(\text{eV})$				
Estrut.	Sítio	$n = 1$	Estrut.	Config.	$n = 06$	$n = 12$	$n = 18$
CUB	T2	1,73	CUB	A	0,97	1,66	2,12
CUB	T2	1,71	CUB	B	0,98	1,55	-
CUB	T2	1,69	CUB	C	0,93	1,91	-
CUB	T2	1,68	ICO	A	0,00	0,00	0,00
CUB	T2	1,68	ICO	C	-0,42	0,69	-
CUB	T2	1,68	ICO	B	-1,20	0,39	-
CUB	T3	1,57	DRC	C	-1,21	-0,21	-
CUB	T1	1,56	DRC	B	-1,79	-0,83	-0.38
CUB	T1	1,51	DRC	A	-2,01	2,33	-0.11
ICO	H2	0,73					
ICO	T2	0,47					
ICO	T1	0,00					
ICO*	T2	-0,32					
ICO*	T2	-0,42					
ICO*	T2	-0,60					
DRC	T11	-1,26					
DRC	T10	-1,33					
DRC	T9	-1,46					
DRC	T8	-1,57					
DRC	T7	-1,60					
DRC	T6	-1,66					
DRC	T5	-1,70					
DRC	T4	-1,70					
DRC	T3	-1,72					
DRC	T2	-1,73					
DRC	T2	-1,76					
DRC	T1	-1,76					

Tabela 14 – Energia relativa total em eV para Au_{55} com 1 ligante de SH_2 . Visando a redução do custo computacional, foram selecionados os sítios mais estáveis de PH_3 como ponto de partida para SH_2 . O ligante de SH_2 tem posição mais estável no sítio *top*. A estrutura inicial ICO com sítio H1 adsorvido torna-se uma ICO^* distorcida com ligante no sítio T1. Para os sistemas com 6, 12 e 18 ligantes de SH_2 , as configurações A, B e C especificam o arranjo dos ligantes na superfície do nanocluster. A energia relativa total foi calculada a partir da configuração ICO-A, a qual é a única que permanece sem fortes distorções.

$(\text{SH}_2)_n/\text{Au}_{55}$							
$\Delta E_{tot}(\text{eV})$			$\Delta E_{tot}(\text{eV})$				
Estrut.	Sítio	$n = 1$	Estrut.	Config.	$n = 06$	$n = 12$	$n = 18$
CUB	T2	1.75	CUB	C	1.77	1.98	-
CUB	T3	1.70	CUB	B	1.77	0.18	-
CUB	T1	1.58	CUB	A	1.61	1.80	2.28
ICO	T2	0.20	ICO	A	0	0	0
ICO	T1	0	ICO	B	0.14	0.44	-
ICO^*	T1	-0.39	ICO	C	0.38	0.85	-
DRC	T3	-1.65	DRC	A	-1.41	-0.26	0.22
DRC	T2	-1.66	DRC	B	-1.23	-0.68	-0.21
DRC	T1	-1.72	DRC	C	-1.36	-0.26	0.22

Fonte: Autoria própria.

Tabela 15 – Energia relativa total em eV para Pt₅₅ com estruturas CUB, ICO e DRC com 1 ligante de PH₃. As energias foram comparadas em relação à configuração ICO com PH₃ na posição T2. Para os sistemas com 6, 12 e 18 ligantes de PH₃. As configurações A, B e C especificam o arranjo dos ligantes na superfície do nanocluster. A energia relativa total foi calculada em função da configuração ICO-A.

(PH ₃) _n /Au ₅₅							
$\Delta E_{tot}(\text{eV})$			$\Delta E_{tot}(\text{eV})$				
Estrut.	Sítio	$n = 1$	Estrut.	Config.	$n = 06$	$n = 12$	$n = 18$
CUB	B1	1,83	CUB	A	1,30	1,68	0,24
CUB	T2	1,77	CUB	B	1,59	2,18	-
CUB	T1	1,66	CUB	C	1,80	2,61	-
ICO	H1	0,54	ICO	A	0,00	0,00	0,00
ICO	T1	0,06	ICO	B	0,39	1,10	-
ICO	T2	0,00	ICO	C	0,58	1,39	-
DRC	T1	-4,61	DRC	A	-2,63	-0,01	-0,01
DRC	T2	-4,77	DRC	B	-2,96	-0,53	-0,24
DRC	T3	-4,79	DRC	C	-2,84	-0,37	-

Fonte: Autoria própria.

Tabela 16 – Energia relativa total em eV para Pt₅₅ com estruturas CUB, ICO e DRC com 1 ligante de SH₂. As energias foram comparadas em relação à configuração ICO com SH₂ na posição T1. Para os sistemas com 6, 12 e 18 ligantes de SH₂. As configurações A, B e C especificam o arranjo dos ligantes na superfície do nanocluster. A energia relativa total foi calculada em função da configuração ICO-A.

(SH ₂) _n /Au ₅₅							
$\Delta E_{tot}(\text{eV})$			$\Delta E_{tot}(\text{eV})$				
Estrut.	Sítio	$n = 1$	Estrut.	Config.	$n = 06$	$n = 12$	$n = 18$
CUB	H1	2,26	CUB	A	1,24	1,48	1,43
CUB	B3	1,68	CUB	B	1,83	0,60	-
CUB	T1	1,62	CUB	C	2,28	1,09	-
ICO	B1	0,28	ICO	A	0,00	0,00	0,00
ICO	B1	0,25	ICO	B	0,48	0,50	-
ICO	T1	0,00	ICO	C	0,69	1,32	-
DRC	B1	-4,59	DRC	A	-3,09	-0,03	-1,86
DRC	T1	-4,70	DRC	B	-3,09	-1,20	-1,76
DRC	T2	-4,77	DRC	C	-3,12	-1,20	-1,76

Fonte: Autoria própria.

Figura 44 – Número de coordenação efetivo (ECN) calculado somente para os átomos de TM nas estruturas CUB, ICO e DRC para Pt_{55} e Au_{55} em função do número de ligantes em $n = 0, 1, 6, 12$ e 18 . Os símbolos preenchidos (abertos) para todos os átomos de TM indicam os ligantes de PH_3 (SH_2), enquanto os símbolos em preto indicam o ECN para todos os átomos de TM (ECN^{tot}), os vermelhos indicam somente o ECN para os átomos de TM no *core* (ECN^{core}), e os azuis indicam somente o ECN dos átomos de TM na superfície (ECN^{surf}).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 17 – Distribuição de cargas totais de Hirshfeld (ΔQ) para os sistemas de mais baixa energia, dividida entre os átomos de Au no *core* (ΔQ^{core}) e na superfície (ΔQ^{sup}) dos nanoclusters, e ainda, para os átomos dos ligantes envolvidos nos sistemas, ou seja, P, S ($\Delta Q^{P,S}$) e H (ΔQ^H).

Config.	(PH ₃) _n /Au ₅₅				(SH ₂) _n /Au ₅₅				
	01	06	12	18	01	06	12	18	
ΔQ^{core}	ICO	+0,47	+0,35	+0,13	+0,04	+0,48	+0,36	+0,23	+0,20
ΔQ^{sup}		−0,66	−1,29	−1,76	−1,80	−0,69	−1,45	−2,13	−1,73
$\Delta Q^{P,S}$		+0,14	+0,78	+1,49	+1,96	+0,06	+0,27	+0,37	−0,05
ΔQ^H		+0,05	+0,16	+0,15	−0,20	+0,15	+0,82	+1,53	+1,58
ΔQ^{core}	CUB	+0,54	+0,38	+0,20	+0,07	+0,55	+0,44	+0,32	+0,29
ΔQ^{sup}		−0,74	−1,43	−1,81	−1,78	−0,76	−1,57	−2,20	−2,10
$\Delta Q^{P,S}$		+0,15	+0,82	+1,47	+1,95	+0,06	+0,29	+0,36	+0,10
ΔQ^H		+0,05	+0,20	+0,13	−0,24	+0,15	+0,84	+1,52	+1,71
ΔQ^{core}	DRC	+0,25	+0,23	+0,21	+0,07	+0,26	+0,24	+0,23	+0,70
ΔQ^{sup}		−0,45	−1,27	−1,80	−1,97	−0,47	−1,37	−2,08	−2,74
$\Delta Q^{P,S}$		+0,15	+0,82	+1,47	+2,03	+0,06	+0,29	+0,31	−2,34
ΔQ^H		+0,05	+0,21	+0,13	−0,12	+0,15	+0,84	+1,53	+4,38

Fonte: Autoria própria.

Tabela 18 – Comparação entre as cargas de Hirshfeld (ΔQ) e Mulliken (Δq) em função de diferentes conjuntos de funções base para ligantes de PH₃ e SH₂. As bases seguem a nomenclatura do FHI-AIMS: *light* (L) ou *tight* (T) em *tiers* 1, 2 e 3.

Basis	PH ₃				SH ₂			
	Hirshfeld		Mulliken		Hirshfeld		Mulliken	
	$\Delta Q^P(e)$	$\Delta Q^{3H}(e)$	$\Delta q^P(e)$	$\Delta q^{3H}(e)$	$\Delta Q^S(e)$	$\Delta Q^{2H}(e)$	$\Delta q^S(e)$	$\Delta q^{2H}(e)$
L-tier1	+0,04	−0,04	−0,60	+0,60	−0,10	+0,10	−0,50	+0,50
L-tier2	+0,04	−0,04	+0,01	−0,01	−0,10	+0,10	−0,20	+0,20
L-tier3	+0,04	−0,04	−0,12	+0,12	−0,09	+0,09	+0,05	−0,05
T-tier1	+0,04	−0,04	−0,65	+0,65	−0,10	+0,10	−0,52	+0,52
T-tier2	+0,04	−0,04	−0,06	+0,06	−0,09	+0,09	−0,22	+0,22
T-tier3	+0,04	−0,04	−0,18	+0,18	−0,09	+0,09	−0,04	+0,04

Fonte: Autoria própria.

Figura 45 – Densidade de estados projetadas para os estados s , p e d para o TM e s e p para os átomos P e S dos sistemas $(\text{PH}_3)_n/\text{Au}_{55}$, representando as configurações CUB, ICO e DRC com $n = 1, 6, 12$ e 18 ligantes. Dos átomos de H apenas o estado s está projetado.

Fonte: Autoria própria.

Figura 46 – Densidade de estados projetadas para os estados s , p e d para o TM e s e p para os átomos P e S dos sistemas $(SH_2)_n/Au_{55}$, representando as configurações CUB, ICO e DRC com $n = 1, 6, 12$ e 18 ligantes. Dos átomos de H apenas o estado s está projetado.

Fonte: Autoria própria.

Figura 47 – Densidade de estados projetadas para os estados s , p e d para o TM e e s e p para os átomos P e S dos sistemas $(\text{PH}_3)_n/\text{Pt}_{55}$, representando as configurações CUB, ICO e DRC com $n = 1, 6, 12$ e 18 ligantes. Dos átomos de H apenas o estado s está projetado.

Fonte: Autoria própria.

Figura 48 – Densidade de estados projetadas para os estados s , p e d para o TM e s e p para os átomos P e S dos sistemas $(\text{SH}_2)_n/\text{Au}_{55}$, representando as configurações CUB, ICO e DRC com $n = 1, 6, 12$ e 18 ligantes. Dos átomos de H apenas o estado s está projetado.

Fonte: Autoria própria.

Figura 49 – Representações da diferença de densidade eletrônica para todas as configurações de mais baixa energia de Au_{55} nas estruturas CUB, ICO e DRC, considerando os ligantes $(\text{PH}_3)_n$ e $(\text{SH}_2)_n$ com $n = 1, 6, 12$ e 18.

Fonte: Autoria própria.

Figura 50 – Representações da diferença de densidade eletrônica para todas as configurações de mais baixa energia de Au_{55} nas estruturas CUB, ICO e DRC, considerando os ligantes $(\text{PH}_3)_n$ e $(\text{SH}_2)_n$ com $n = 1, 6, 12$ e 18.

Fonte: Autoria própria.

Tabela 19 – ΔE_{tot} , E_{ad} , d_{av}^{tot} e ECN^{tot} para sistemas calculados com PBE-TS em fase gasosa e Lig_{12}/TM_{55} em configurações ICO, CUB e DRC. Os números em parênteses são os valores para PBE. Abaixo, estão sumarizados os valores de ΔE_{tot} , E_b , d_{av} e ECN para sistemas TM_{13} (fase gasosa e Lig_6/TM_{13}) e $(PPh_3)_{12}/TM_{55}$ calculados com PBE.

		$\Delta E_{tot}(\text{eV})$	$E_{ad}(\text{eV/Lig})$	$d_{av}^{tot}(\text{\AA})$	$ECN^{tot}(\text{NNN})$
		$(Lig)_{12}/TM_{55}$			
Pt_{55}	ICO	0,00 (0,00)		2,73 (2,74)	8,34 (8,40)
	CUB	1,84 (1,43)		2,71 (2,72)	7,75 (7,83)
	DRC	-5,00 (-5,34)		2,67 (2,68)	6,87 (6,92)
$(PH_3)_{12}/Pt_{55}$	ICO	0,00 (0,00)	-2,12 (-1,98)	2,74 (2,75)	8,40 (8,39)
	CUB	2,08 (1,68)	-2,11 (-1,96)	2,72 (2,73)	7,83 (7,82)
	DRC	-0,55 (-0,53)	-1,75 (-1,58)	2,69 (2,70)	6,92 (6,92)
$(SH_2)_{12}/Pt_{55}$	ICO	0,00 (0,00)	-1,40 (-1,30)	2,74 (2,76)	8,39 (8,39)
	CUB	0,90 (1,48)	-1,48 (-1,29)	2,72 (2,73)	7,72 (7,82)
	DRC	-2,42 (-1,20)	-1,18 (-0,95)	2,69 (2,70)	6,93 (6,94)
Au_{55}	ICO	0,00 (0,00)		2,88 (2,89)	8,39 (8,39)
	CUB	0,95 (1,12)		2,85 (2,86)	7,78 (7,78)
	DRC	-2,11 (-2,20)		2,79 (2,80)	6,54 (5,53)
$(PH_3)_{12}/Au_{55}$	ICO	0,00 (0,00)	-1,03 (-0,92)	2,87 (2,89)	7,91 (7,93)
	CUB	1,11 (1,66)	-1,02 (0,88)	2,86 (2,88)	7,77 (7,81)
	DRC	-0,91 (-0,83)	-0,93 (-0,81)	2,81 (2,88)	6,55 (6,54)
$(SH_2)_{12}/Au_{55}$	ICO	0,00 (0,00)	-0,61 (-0,55)	2,86 (2,88)	7,87 (7,88)
	CUB	1,62 (1,80)	-0,55 (-0,49)	2,84 (2,87)	7,54 (7,80)
	DRC	-0,96 (-0,68)	-0,51 (-0,42)	2,81 (2,87)	6,55 (6,55)
Pt_{13}	ICO	0,00		2,72	6,37
	LOW	-3,40		2,59	4,29
$(PH_3)_{06}/Pt_{13}$	ICO	0,00	-2,34	2,68	5,02
	LOW	0,74	-1,65	2,65	4,71
$(SH_2)_{06}/Pt_{13}$	ICO	0,00	-1,48	2,69	5,31
	LOW	-0,67	-1,02	2,64	4,56
Au_{13}	ICO	0,00		2,87	6,40
	LOW	-2,55		2,78	4,98
$(PH_3)_{06}/Au_{13}$	ICO	0,00	-1,36	2,90	6,35
	LOW	-0,01	-0,94	2,82	4,88
$(SH_2)_{06}/Au_{13}$	ICO	0,00	-0,44	2,89	6,33
	LOW	-0,79	-0,57	2,78	4,33
$(PPh_3)_{12}/Pt_{55}$	ICO	0,00	-2,34	2,76	8,40
	CUB	2,11	-2,28	2,74	7,84
	DRC	2,40	-1,75	2,71	6,90
$(PPh_3)_{12}/Au_{55}$	ICO	0,00	-1,19	2,89	7,91
	CUB	1,33	-1,17	2,88	7,78
	DRC	-0,44	-1,09	2,83	6,59

Fonte: Autoria própria.

Resultados Adicionais: Efeitos da Adsorção de CO em Nanoligas de Platina/Cobalto

Figura 51 – Representação das superfícies Co(0001) e Pt(111) nas visões lateral e superior, indicando as 7 camadas e a extensão do vácuo entre os *slabs*.

Figura 52 – Número de coordenação efetivo (ECN) para $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ em fase gasosa e em $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ calculados com DFT-PBE e DFT-PBE+TS-SCS ($n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$ e 55), indicando o ECN total e os valores para os átomos de Co e Pt separadamente.

Fonte: Autoria própria.

Figura 53 – Funções de distribuição radial para os sistemas $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ e $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ (azul para Co, preto para Pt, laranja para C e vermelho para O) para as pGMC obtidas por PBE+TS-SCS. As estruturas em fase gasosa (parte de cima) e passivadas com CO (parte de baixo) estão representados abaixo da distribuição correspondente à sua composição.

Fonte: Autoria própria.

Figura 54 – Representação de todas as estruturas de $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$, com as estruturas putativas de menor energia para PBE na parte de baixo seguindo para os isômeros de menor estabilidade no topo. As energias de excesso estão indicadas para cada estrutura com relação à estrutura de mais baixa energia (0,00 eV) para cada composição em n para PBE e PBE+TS-SCS (em parênteses).

Fonte: Autoria própria.

Tabela 20 – Distribuição de cargas de Bader (ΔQ) para as regiões de *core* (ΔQ^{core}) e superfície ($\Delta Q^{sup.}$) para os sistemas de $\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ e $(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$ obtidos a partir dos cálculos com PBE+TS-SCS, e ainda, para as espécies químicas de Co, Pt, C e O ($\Delta Q^{\text{Pt,Co,C,O}}$).

n	$\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$				$(\text{CO})_{31}/\text{Pt}_n\text{Co}_{(55-n)}$					
	Core	Sup.	Pt	Co	Core	Sup.	Pt	Co	C	O
0	+0,46	-0,46	—	0,00	-1,00	+6,61	—	+5,60	+28,65	-34,26
06	+0,94	-0,94	-4,20	+4,20	+0,34	+5,05	-1,68	+8,18	+27,37	-33,87
13	+1,58	-1,58	-8,20	+8,20	-0,15	+4,83	-2,90	+7,59	+29,33	-34,02
20	+2,42	-2,42	-9,75	+9,75	+0,51	+3,38	-4,01	+7,88	+30,22	-34,08
28	+3,58	-3,58	-9,68	+9,68	+1,40	+1,90	-4,08	+7,37	+30,67	-33,97
35	+4,81	-4,81	-7,97	+7,97	+2,53	+0,26	-3,31	+6,11	+31,28	-34,07
42	+5,20	-5,20	-5,20	+5,20	+0,25	+0,08	-0,73	+2,70	+31,92	-33,96
49	+1,48	-1,48	-3,57	+3,57	+1,59	+0,20	-0,78	+2,57	+32,21	-34,00
55	+1,50	-1,50	0,00	—	-1,75	+3,49	+1,74	—	+32,21	-33,92

Fonte: Autoria própria.

Resultados Adicionais: (Meta)estabilidade de Nanoclusters de Ouro sob Efeito de Temperatura

Figura 55 – Superfícies de energia livre calculadas a 300 K via MBAR a partir das coordenadas de *sketch-map* para todas as estruturas amostradas de Au₂₅ (esquerda) e representação dos erros estatísticos (direita) estimados para cada uma das regiões das FES acima.

Tabela 21 – Tempo de vida de ligação (BLT) para as interações *core-core* (τ_{cc}), *core--superfície* (τ_{cs}) e *superfície-superfície* (τ_{ss}) para os nanoclusters de Au₂₅, Au₃₈ e Au₄₀ em todos os esquemas de temperaturas. Os BLT para os pGMC estão apresentados para as simulações de MD com 600 K $\rightarrow$ 300 K para os sistemas indicados por Au₃₈^J e Au₄₀^{J₁}, os quais correspondem às estruturas de *core* tetraédrico com 4 átomos, e para Au₄₀^{J₂} com *core* triangular com 3 átomos.

		Temperatures			
		300 K	400 K $\rightarrow$ 300 K	500 K $\rightarrow$ 300 K	600 K $\rightarrow$ 300 K
Au ₂₅	τ_{ss}	13,51	7,34 $\rightarrow$ 8,89	6,85 $\rightarrow$ 12,42	5,60 $\rightarrow$ 11,18
	τ_{cs}	4,36	3,17 $\rightarrow$ 3,60	1,95 $\rightarrow$ 3,83	2,12 $\rightarrow$ 3,14
Au ₃₈	τ_{cc}	31,08	21,95 $\rightarrow$ 35,30	15,38 $\rightarrow$ 33,29	12,59 $\rightarrow$ 32,37
	τ_{ss}	21,67	13,46 $\rightarrow$ 20,41	11,07 $\rightarrow$ 20,50	9,26 $\rightarrow$ 22,23
	τ_{cs}	2,63	1,92 $\rightarrow$ 2,00	1,81 $\rightarrow$ 2,66	1,65 $\rightarrow$ 2,13
Au ₄₀	τ_{cc}	33,36	8,77 $\rightarrow$ 35,09	12,06 $\rightarrow$ 20,41	7,92 $\rightarrow$ 21,32
	τ_{ss}	15,93	12,88 $\rightarrow$ 13,94	9,90 $\rightarrow$ 18,06	7,76 $\rightarrow$ 17,83
	τ_{cs}	2,23	2,47 $\rightarrow$ 2,49	1,94 $\rightarrow$ 2,29	1,88 $\rightarrow$ 2,03
Au ₃₈ ^J	τ_{cc}				6,62 $\rightarrow$ 29,16
	τ_{ss}				9,30 $\rightarrow$ 22,98
	τ_{cs}				1,85 $\rightarrow$ 2,22
Au ₄₀ ^{J₁}	τ_{cc}				7,99 $\rightarrow$ 22,58
	τ_{ss}				10,86 $\rightarrow$ 27,04
	τ_{cs}				1,89 $\rightarrow$ 2,83
Au ₄₀ ^{J₂}	τ_{cc}				3,93 $\rightarrow$ 5,29
	τ_{ss}				10,26 $\rightarrow$ 24,86
	τ_{cs}				2,41 $\rightarrow$ 4,05

Fonte: Autoria própria.

E

**Resultados Adicionais:
Efeito de Ligantes na Estrutura de Clusters de Ouro
em Temperaturas Finitas**

Figura 56 – Número de coordenação efetivo (ECN) em projeções de *Sketch-Map* das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas em fase gasosa a 281 , 312 , 351 , 390 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Figura 57 – Raio médio em projeções de *Sketch-Map* das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas em fase gasosa a 281 , 312 , 351 , 390 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Figura 58 – Comprimento de ligação médio em projeções de *Sketch-Map* das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas em fase gasosa a 281, 312, 351, 390 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Figura 59 – Número de coordenação efetivo (ECN) em projeções de *Sketch-Map* para as estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ a 250 , 281 , 312 , 351 e 390 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Figura 60 – Número de coordenação efetivo (ECN) em projeções de *Sketch-Map* para as estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ a 312, 487, 608 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Figura 61 – Raio médio em projeções de *Sketch-Map* das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ a 250 , 281 , 312 , 351 e 390 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Figura 62 – Raio médio em projeções de *Sketch-Map* das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ a 312, 487, 608 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Figura 63 – Comprimento de ligação médio em projeções de *Sketch-Map* das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ a 250 , 281 , 312 , 351 e 390 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Figura 64 – Comprimento de ligação médio em projeções de *Sketch-Map* das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_1/\text{Au}_{13}$ a 312, 487, 608 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Figura 65 – Número de coordenação efetivo (ECN) em projeções de *Sketch-Map* para as estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ a 250 , 281 , 312 , 351 e 390 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Figura 66 – Número de coordenação efetivo (ECN) em projeções de *Sketch-Map* para as estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ a 312, 487, 608 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Figura 67 – Raio médio em projeções de *Sketch-Map* das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ a 250 , 281 , 312 , 351 e 390 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Figura 68 – Raio médio em projeções de *Sketch-Map* das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ a 312, 487, 608 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Figura 69 – Comprimento de ligação médio em projeções de *Sketch-Map* das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_6\text{Au}_{13}$ a 250 , 281 , 312 , 351 e 390 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Figura 70 – Comprimento de ligação médio em projeções de *Sketch-Map* das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas de $(\text{CO})_6/\text{Au}_{13}$ a 312, 487, 608 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Figura 71 – Número de coordenação efetivo (ECN) em projeções de *Sketch-Map* das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ a 281, 312, 351, 390 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Figura 72 – Raio médio em projeções de *Sketch-Map* das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ a 281, 312, 351, 390 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.

Figura 73 – Comprimento de ligação médio em projeções de *Sketch-Map* das estruturas de Au_{13} amostradas dos sistemas $(\text{CO})_{10}/\text{Au}_{13}$ a 281, 312, 351, 390 e 760 K. As projeções correspondem às estruturas amostradas para cada 5 passos de REMD.

Fonte: Autoria própria.