

Universidade Federal de Pelotas
Instituto de Física e Matemática
Programa de Pós-Graduação em Física



Dissertação de Mestrado

Adsorção Molecular em Subnanoclusters de Metais de Transição: Um Estudo via Teoria do Funcional da Densidade

João Paulo Cerqueira Felix

Pelotas, 2024

João Paulo Cerqueira Felix

**Adsorção Molecular em Subnanoclusters de Metais de
Transição: Um Estudo via Teoria do Funcional da
Densidade**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas (IFM/UFPel) como requisito final para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski

Pelotas

2024

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação da Publicação

F317a Felix, João Paulo Cerqueira dos Santos

Adsorção molecular em subnanoclusters de metais de transição [recurso eletrônico] : um estudo via Teoria do Funcional da Densidade / João Paulo Cerqueira dos Santos Felix ; Maurício Jeomar Piotrowski, orientador. — Pelotas, 2024.

209 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2024.

1. Subnanoclusters metálicos. 2. Metais de transição. 3. Teoria do funcional da densidade. 4. Nanocatálise. 5. Nanofolhas de grafeno. I. Piotrowski, Maurício Jeomar, orient. II. Título.

CDD 546.6

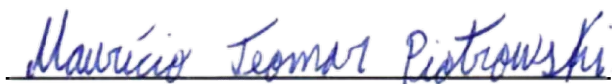
João Paulo Cerqueira Felix

Adsorção Molecular em Subnanoclusters de Metais de Transição: Um Estudo via Teoria do Funcional da Densidade

Dissertação de Mestrado aprovada como requisito final para a obtenção do grau de Mestre em Física. Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 23 de fevereiro de 2024

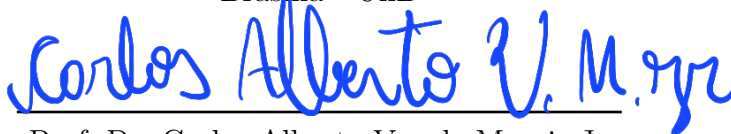
Banca examinadora:



Prof. Dr. Maurício Jeomar
Piotrowski (Orientador)
Doutor em Física pela Universidade Federal
de Santa Maria - UFSM



Prof. Dr. Alexandre Cavalheiro Dias
Doutor em Física pela Universidade de
Brasília - UnB



Prof. Dr. Carlos Alberto Vaz de Moraes Jr.
Doutor em Física pela Universidade Federal
de Santa Maria - UFSM



Prof. Dr. Vinícius da Silva Ramos de Sousa
Doutor em Física pela Universidade do
Estado do Rio de Janeiro - UERJ

Pelotas

2024

Agradecimentos

Agradeço à todas as pessoas que foram essenciais para a minha formação e para a construção deste trabalho. Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo fomento à pesquisa, ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pelotas pelo amplo apoio e ao Grupo Teórico-Computacional de Matéria Condensada (GTCMC Lab) pelas valiosas discussões.

Em especial, agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Maurício Piotrowski pela didática, pela paciência, pelas longas discussões e por ser uma referência singular na minha formação científica e humana. Agradeço aos meus colegas de laboratório, que durante esse período foram essenciais em toda a dinâmica de trabalho.

Agradeço a minha família, pelo apoio e presença incondicional. Em família, incluo amizades e pessoas que, com suas singularidades, optaram em dividir o protagonismo da vida ao meu lado; obrigado por cada troca. *Ohana.*

Agradeço aos meus pais e, em especial, à minha avó, dona Ednalva Cerqueira, pelos esforços empregados em se fazer presente em momentos tão importantes e por cada palavra de paz e de conforto; obrigado por representar tanta força e por ter sido fundamental em todo o processo que culminou nesta defesa.

Obrigado por tudo.

In memoriam...

Em memória de João Alberto Silveira Freitas, assassinado brutalmente no hipermercado Carrefour, em Porto Alegre (RS), no dia 19 de novembro de 2020, data que antecede o Dia da Consciência Negra. Entre o Termo de Ajuste de Conduta (TAC), o Carrefour foi condenado à concessão de bolsas de estudos e de permanência em cursos de graduação e programas de pós-graduação para pessoas negras.

*“[...] A esperança não vem do mar, nem das antenas de TV.
A arte é de viver da fé, só não se sabe fé em quê [...]”*

(Alagados - Os Paralamas do Sucesso)

Resumo

FELIX, João Paulo Cerqueira. **Adsorção Molecular em Subnanoclusters de Metais de Transição: Um Estudo via Teoria do Funcional da Densidade**. 2024. 209 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

Subnanoclusters de Metais de Transição são largamente explorados devido as suas potenciais aplicações, onde destacam-se as aplicações em nanocatálise. O reduzido volume da nanopartícula, em contraste ao alto número de átomos com baixa coordenação expostos superficialmente ao meio, faz com que esses sistemas apresentem propriedades distintas das observadas em escala cristalina. Na nanoescala, esses sistemas tendem a ser mais reativos, o que favorece o estudo da adsorção em ambientes moleculares. Nesse sentido, realizamos um estudo, via Teoria do Funcional da Densidade, da adsorção molecular em subnanoclusters de Metais de Transição, descrevendo as suas principais propriedades e os principais mecanismos da adsorção de espécies moleculares de acordo com o princípio de Sabatier. Realizamos estudos sobre a adsorção de espécies de CO, NO, N₂ e O₂ em nanoclusters de Ag, Au e Pt, com tamanhos de 2 a 7 átomos. Através de um critério energético (função estabilidade), os tamanhos mais estáveis dos sistemas de Ag e Au foram os de 4 e 6 átomos, enquanto para a Pt foram os de 3 e 6 átomos, sendo todos eles escolhidos para a adsorção das espécies moleculares. Os sistemas de Ag e Au possuem comportamentos eletrônicos similares a hidrogenóides, se distinguindo dos sistemas de Pt, que apresentam contribuições dos orbitais *s* e *d* (majoritariamente) em suas propriedades eletrônicas. Portanto, separamos esses sistemas em dois estudos onde, no primeiro, investigamos a adsorção molecular em sistemas de Ag e Au em fase gasosa, descrevendo as principais contribuições nos termos de interação e adsorção, a fim de classificá-los como catalisadores ideais. A energia de interação, ΔE_{int} se mostrou um excelente critério classificador para a descrição dos nossos sistemas como catalisadores ideais. A condição onde 0 (fisissorção) $< \Delta E_{\text{int}} < E_{\text{b}}^{\text{clu}}$ (quimissorção) estabelece os limites da interação entre o catalisador e os intermediários da reação, onde destaca-se a fisissorção de N₂ em Ag₆. Além disso, a análise de decomposição de energia revelou as contribuições de natureza física na interação, onde sistemas moleculares de camada fechada (aberta) apresentaram contribuições majoritariamente eletrostáticas (covalentes). No segundo estudo, investigamos os mecanismos da adsorção de moléculas em sistemas de Pt em fase gasosa e suportados em grafeno, descrevendo as principais contribuições na caracterização desses sistemas como catalisadores ideais. Novamente, ΔE_{int} se mostrou um excelente critério classificador para os nossos sistemas como catalisadores ideais, estabelecendo os limites da interação

entre o catalisador e os intermediários da reação, onde destacamos a quimissorção de O_2 em Pt_6 , caracterizada por um processo de oxidação. A análise de cargas de Bader revelou a influência das hibridizações *sd* e *pd*, bem como da eletronegatividade das espécies moleculares, na tendência à transferência de densidade de cargas, nos permitindo avaliar processos oxidativos associados à adsorção molecular. Ainda, nesse estudo, investigamos a estabilidade dos nanossistemas de Pt quando suportados em nanofolhas de grafeno, descrevendo as alterações nas suas principais propriedades e mecanismos de adsorção de moléculas. As interações de pares entre os nanoclusters e as moléculas, bem como entre os nanoclusters e a nanofolha de grafeno, foram caracterizadas como as principais interações frente às segundas interações, como as interações das superfícies com as moléculas, fornecendo uma análise qualitativa e uma estimativa quantitativa da interação no sistema de moléculas adsorvidas em subnanoclusters suportados. Com esse estudo, lançamos luz às investigações em nanocatálise, viabilizando estudos experimentais acerca dos principais mecanismos da adsorção de moléculas em sistemas subnanométricos, como os subnanoclusters metálicos.

Palavras-chaves: Subnanoclusters Metálicos; Metais de Transição; Teoria do Funcional da Densidade; Adsorção Molecular; Nanocatálise; Nanofolhas de Grafeno.

Abstract

FELIX, João Paulo Cerqueira. **Molecular Adsorption in Transition Metal Subnanoclusters: A Density Functional Theory Study**. 2024. 209 f. Dissertation (Master in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2024.

Transition Metal Subnanoclusters are extensively explored for their potential applications, particularly in nanocatalysis. The reduced volume of the nanoparticle, contrasting with a high number of atoms with low coordination exposed to the surface, results in properties distinct from those observed at the crystalline scale. At the nanoscale, these systems tend to be more reactive, facilitating the study of adsorption in molecular environments. In this study, we employed Density Functional Theory to investigate molecular adsorption in Transition Metal Subnanoclusters, describing their key properties and the primary mechanisms of adsorption of molecular species in accordance with the Sabatier principle. We conducted studies on the adsorption of CO, NO, N₂, and O₂ species on Ag, Au, and Pt nanoclusters, ranging in size from 2 to 7 atoms. Using an energetic criterion (stability function), the most stable sizes for Ag and Au systems were 4 and 6 atoms, while for Pt, they were 3 and 6 atoms—all chosen for the adsorption of molecular species. Ag and Au systems exhibit electronic behaviors similar to hydrogenoids, distinguishing them from Pt systems, which predominantly show contributions from *s* and *d* orbitals in their electronic properties. Therefore, we separated these systems into two studies. In the first study, we investigated molecular adsorption in Ag and Au systems in the gas phase, describing the main contributions in terms of interaction and adsorption to classify them as ideal catalysts. The interaction energy, ΔE_{int} , proved to be an excellent classifier for describing our systems as ideal catalysts. The condition where 0 (physisorption) $< \Delta E_{\text{int}} < E_{\text{b}}^{\text{clu}}$ (chemisorption) establishes the limits of interaction between the catalyst and reaction intermediates, with a notable example being the physisorption of N₂ on Ag₆. Additionally, the energy decomposition analysis revealed the contributions of physical nature to the interaction, where closed-shell (open-shell) molecular systems predominantly exhibited electrostatic (covalent) contributions. In the second study, we investigated the mechanisms of molecule adsorption on Pt systems in the gas phase and supported on graphene, describing the main contributions to characterizing these systems as ideal catalysts. Once again, ΔE_{int} proved to be an excellent classifier for our systems as ideal catalysts, establishing the limits of interaction between the catalyst and reaction intermediates. We highlighted the chemisorption of O₂ on Pt₆, characterized by an oxidation process. Bader charge analysis revealed the influence of *sd* and *pd* hybridizations, as well as the electronegativity

of molecular species, on the trend of charge density transfer, allowing us to evaluate oxidative processes associated with molecular adsorption. Furthermore, in this study, we investigated the stability of Pt nanosystems when supported on graphene nanosheets, describing changes in their main properties and mechanisms of molecule adsorption. Pair interactions between nanoclusters and molecules, as well as between nanoclusters and graphene nanosheets, were characterized as the primary interactions compared to second-order interactions, such as surface interactions with molecules, providing a qualitative analysis and a quantitative estimation of the interaction in the system of adsorbed molecules on supported subnanoclusters. With this study, we shed light on investigations in nanocatalysis, enabling experimental studies on the main mechanisms of molecule adsorption in subnanometric systems, such as metallic subnanoclusters.

Keywords: Metallic Subnanoclusters; Transition Metals; Density Functional Theory; Molecular Adsorption; Nanocatalysis; Graphene Nanosheets.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Transporte de fármacos para células doentes através de nanoclusters de Au (GNC) e nanocompósitos baseados em óxido de grafeno reduzido (RGO). GNC associados com nanoplacas de RGO conseguem penetrar rapidamente nas células cancerígenas do hepatocarcinoma G2 (HepG2) para alterar proteínas, DNA e transportar medicamentos anticancerígenos, como a doxorrubicina (DOX).	4
Figura 2 – Representação pictórica de um sistema de muitos corpos. Em azul: representação das coordenadas nucleares; em vermelho: representação das coordenadas eletrônicas.	11
Figura 3 – Representação ilustrativa do método autoconsistente baseado na teoria de Hartree.	23
Figura 4 – Distribuição de Fermi-Dirac para o gás de férmions completamente degenerado. O potencial químico à temperatura nula corresponde à energia de Fermi.	28
Figura 5 – Representação de uma rede de Bravais cúbica simples. Os vetores da célula primitiva são representados por \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3	43
Figura 6 – Representação simplificada de um potencial periódico. O potencial em um sistema cristalino pode ser visto como periódico (em azul). Os pontos marcados em Z representam cada sítio atômico.	43
Figura 7 – Esquema comparativo entre o pseudopotencial e o potencial real (<i>full-potential</i>), além do comparativo entre a pseudofunção e a função real (<i>all-electrons</i>). Na região atômica ($r < r_c$, onde r_c é o raio de corte da região de caroço) o pseudopotencial é suave e a pseudofunção é bem comportada. Já, na região intersticial ($r \geq r_c$), eles se combinam de forma exata.	49
Figura 8 – Esquema representativo das contribuições para a função de onda real (<i>all-electrons</i>). A função de onda auxiliar descreve perfeitamente a região intersticial, porém, suaviza a região atômica. As funções de onda parciais, por sua vez, descrevem estritamente a região atômica. A função de cancelamento anula a suavização inicialmente feita para a região atômica, recuperando assim a função de onda <i>all-electrons</i>	49
Figura 9 – Representação esquemática do comportamento eletrônico em um sistema de dois átomos. Na região atômica, a função de onda eletrônica oscila muito rapidamente. Por sua vez, na região de valência (intersticial), a função de onda eletrônica é suave.	50

Figura 10 – Representação esquemática das regiões limite das funções de base em (2.203). Na região de caroço, as funções de base têm formas semelhantes a de átomos livres. Na região intersticial, apresentam formas de ondas planas.	51
Figura 11 – Representação ilustrativa do método autoconsistente envolvendo o processo de minimização energética e otimização estrutural (ciclo iônico). .	59
Figura 12 – Representação pictórica do processo de formação de um complexo AB a partir da junção dos fragmentos individuais e isolados A e B.	76
Figura 13 – Estruturas de mais baixa energia de Ag_n e Au_n ($n = 2 - 7$ átomos). . .	83
Figura 14 – Modos vibracionais das configurações de mais baixa energia para subnanoclusters de Ag_n e Au_n ($n = 2 - 7$ átomos).	84
Figura 15 – Propriedades físico-químicas para as configurações de mais baixa energia dos sistemas de Ag_n e Au_n em função do número de átomos, n	85
Figura 16 – A função de estabilidade, $\Delta^2 E$, em relação a n ($n = 3 - 6$ átomos) para as estruturas de menor energia de Ag_n e Au_n	86
Figura 17 – Espécies moleculares envolvidas nos processos de adsorção. Representação fora de escala de raio atômico.	87
Figura 18 – Configurações de mais baixa energia para as moléculas de CO, NO, N_2 e O_2 adsorvidas em subnanoclusters de Ag_4 e Ag_6 (em azul) e em subnanoclusters de Au_4 e Au_6 (em vermelho).	89
Figura 19 – Principais propriedades de adsorção dos sistemas mol/clu de menor energia: E_{ads} , distância de equilíbrio entre a molécula e o cluster, $d_{mol-clu}$, desvios relativos Δd_{av} , ΔECN , Δd_0 , para os sistemas de Ag_n e Au_n ($n = 4, 6$), ângulo mol-clu (α), m_T e ν_{vib} (modos moleculares após a adsorção).	90
Figura 20 – Análise energética dos sistemas adsorvidos de menor energia: termos das energias de E_b^{ads} e de E_{ads} , competição de energia entre E_b^{mol} , E_b e ΔE_{int} , bem como as contribuições percentuais de energia para ΔE_{int} provenientes da EDA.	92
Figura 21 – Estruturas de mais baixa energia de Pt_n ($n = 2 - 7$ átomos). Para os isômeros de Pt_7 , estão abaixo representadas as energias relativas totais.	103
Figura 22 – Modos vibracionais das configurações de mais baixa energia para subnanoclusters de Pt_n ($n = 2 - 7$ átomos).	104
Figura 23 – Propriedades físico-químicas para as configurações de mais baixa energia dos sistemas de Pt_n em função do número de átomos, n	105
Figura 24 – A função de estabilidade, $\Delta^2 E$, em relação a n ($n = 3 - 6$ átomos) para as configurações de menor energia obtidas para Pt_n	106

Figura 25 – Configurações de mais baixa energia para as moléculas de CO, NO, N ₂ e O ₂ adsorvidas em subnanoclusters de Pt ₃ , de CO e N ₂ em subnanoclusters de Pt ₆ (em caixa azul), Em caixa vermelha, são apresentadas as adsorções de NO e O ₂ em subnanoclusters de Pt ₆ , bem como os isômeros.	107
Figura 26 – Principais propriedades de adsorção dos sistemas mol/clu de menor energia: E_{ads} , distância de equilíbrio entre a molécula e o cluster, $d_{\text{mol-clu}}$, ν_{vib} (modos molecular após a adsorção) e momento magnético total m_{T} .	108
Figura 27 – Ângulo mol-clu (α), desvios relativos Δd_0 , Δd_{av} e ΔECN , para a adsorção molecular nos sistemas de Pt _{<i>n</i>} ($n = 3, 6$) em comparação aos sistemas isolados.	109
Figura 28 – Análise energética dos sistemas adsorvidos de menor energia: termos das energias de $E_{\text{b}}^{\text{ads}}$ e de E_{ads}	111
Figura 29 – Análise energética dos sistemas adsorvidos de menor energia: termos das energias de $E_{\text{b}}^{\text{ads}}$ e de E_{ads}	112
Figura 30 – Mapeamento do fluxo de cargas Bader, ΔQ_{Bader} , para os sistemas de Pt _{3,6} adsorvidos com CO, NO, N ₂ e O ₂ . Em amarelo estão representadas as perdas de carga por átomo e, em ciano, os respectivos ganhos de carga por átomo. Ainda estão representadas, em valores nominais, as trocas efetivas de carga entre os nanoclusters e as moléculas, em unidades de e . Para todos os casos, as isosuperfícies são iguais a 0,006.	113
Figura 31 – Configurações de mais baixa energia de Gr-Pt _{3,6} obtidas a partir de AIMDs, associadas à otimizações locais DFT-PBE+D3.	117
Figura 32 – Comparativo entre as frequências vibracionais dos sistemas de Pt ₃ e Pt ₆ em fase gasosa (em azul) e suportados em Gr (em vermelho). . . .	118
Figura 33 – Configurações de mais baixa energia para as moléculas de CO, NO, N ₂ e O ₂ adsorvidas em Gr-Pt ₃ e Gr-Pt ₆ . Na imagem estão representadas as vistas superiores e frontais (perfil) dessas configurações.	119
Figura 34 – Comparativo entre as principais propriedades de adsorção dos sistemas de mol/clu e Gr-(mol/clu) de menor energia: Energia de adsorção, E_{ads} , distância de equilíbrio entre a molécula e o cluster, $d_{\text{mol-clu}}$, momento magnético total m_{T} e ν_{vib} (modos moleculares após a adsorção). Hachuras representam valores em fase gasosa (mol/clu), enquanto cores sólidas representam valores obtidos para os sistemas suportados, Gr-(mol/clu).	121
Figura 35 – Mapeamento do fluxo de cargas Bader, ΔQ_{Bader} , para os sistemas de Gr-clu adsorvidos com CO, NO, N ₂ e O ₂ . Em amarelo estão representadas as perdas de carga por átomo e, em ciano, os respectivos ganhos de carga por átomo. Ainda estão representadas, em valores nominais, as trocas efetivas de carga entre os substratos e as moléculas, em unidades de e . Para todos os casos, as isosuperfícies são iguais a 0,009.	122

Figura 36 – Valores de ΔE_{tot} , d_{av} , m_{T} e ECN para os nanoclusters de Ag_n e Au_n em relação ao número de átomos, n , para todos os isômeros.	148
Figura 37 – A função de localização de elétrons (ELF) dos sistemas adsorvidos de mais baixa energia: (a) adsorções sobre substratos de Ag e (b) adsorções sobre substratos de Au. Para todos os casos, a isosuperfície do ELF é igual a 0,6, representada pela cor amarela.	149
Figura 38 – Diagramas esquemáticos das distribuições eletrônicas em orbitais moleculares, em relação aos subníveis p , das moléculas de CO (a) e de N_2 (b), respectivamente.	150
Figura 39 – Diagramas esquemáticos das distribuições eletrônicas em orbitais moleculares, em relação aos subníveis p , das moléculas de NO (a) e de O_2 (b), respectivamente.	151

Lista de tabelas

- Tabela 1 – Testes de convergência para o tamanho de caixa (BOX): as energias totais relativas (ΔE_{tot}^A e ΔE_{tot}^B), os comprimentos médios de ligação dos NC (d_{av}^A e d_{av}^B), os números efetivos de coordenação para os NC (ECN^A e ECN^B) e os momentos magnéticos totais (m_{T}^A e m_{T}^B), onde A = Ag₆ e B = NO/Au₆. Os cálculos foram realizados usando energia de corte de 450 eV, com critério de convergência de $1,0 \cdot 10^{-6}$ eV (energia) e 0,01 eV/Å (força). 67
- Tabela 2 – Testes de convergência para a energia de corte (ENCUT): as energias totais relativas (ΔE_{tot}^A e ΔE_{tot}^B), os comprimentos médios de ligação para os NC (d_{av}^A e d_{av}^B), os números efetivos de coordenação para os NC (ECN^A e ECN^B) e os momentos magnéticos totais (m_{T}^A e m_{T}^B), onde A = Ag₆ e B = NO/Au₆. Os cálculos foram realizados usando uma caixa cúbica com lado de 20 Å, com critério de convergência de $1,0 \cdot 10^{-6}$ eV (energia) e 0,01 eV/Å (força), onde ENMAX = 400 eV (recomendado pelo VASP). 68
- Tabela 3 – Testes de convergência para o critério de energia eletrônica (δ_E): as energias totais relativas (ΔE_{tot}^A e ΔE_{tot}^B), os comprimentos médios de ligação para os NC (d_{av}^A e d_{av}^B), os números efetivos de coordenação para os NC (ECN^A e ECN^B) e os momentos magnéticos totais (m_{T}^A e m_{T}^B), onde A = Ag₆ e B = NO/Au₆. Os cálculos são realizados usando uma caixa cúbica com lado de 20 Å, energia de corte de 450 eV e critério de convergência de 0,01 eV/Å (força). 68
- Tabela 4 – Testes de convergência para o critério de força iônica (δ_F): as energias totais relativas (ΔE_{tot}^A e ΔE_{tot}^B), os comprimentos médios de ligação para os nanoclusters (d_{av}^A e d_{av}^B), os números efetivos de coordenação para os nanoclusters (ECN^A e ECN^B) e os momentos magnéticos totais (m_{T}^A e m_{T}^B), onde A = Ag₆ e B = NO/Au₆. Os cálculos são realizados usando uma caixa cúbica com lado de 20 Å, energia de corte de 450 eV e critério de convergência de $1,0 \cdot 10^{-6}$ eV (energia). 69
- Tabela 5 – Valores teóricos (DFT-PBE+D3) e experimentais das principais propriedades moleculares envolvidas no estudo, como E_b , d_0 e ν_{vib} 87
- Tabela 6 – Índices de hibridização para cada configuração de adsorção *spin*-polarizada (*up* e *down*). São representadas as hibridizações do tipo *sd*, *sp* e *pd*. . . 115

Tabela 7	– Valores das energias de adsorção, por átomo, de Pt ₃ e Pt ₆ sobre nanofolhas de Gr, energia de ligação (formação), por átomo, dos sistemas de Pt ₃ e Pt ₆ quando suportados em Gr, $E_b^{\text{Gr-Pt}_n}$, bem como as energias de ligação relativas, ΔE_b , as quais relacionam as energias de ligação dos sistemas Pt _{3,6} em fase gasosa, $E_b^{\text{Pt}_n}$, em um comparativo com a energia de ligação dos sistemas Pt _{3,6} suportados em Gr. Valores de comprimento médio de ligação dos sistemas de Pt _{3,6} suportados em Gr, $d_{\text{av}}^{\text{Gr-Pt}_n}$, Δd_{av} em relação aos valores em fase gasosa, de número efetivo de coordenação dos sistemas de Pt _{3,6} suportados em Gr, $\text{ECN}^{\text{Gr-Pt}_n}$, ΔECN em relação aos valores em fase gasosa, bem como de momento magnético total dos sistemas de Pt _{3,6} suportados em Gr, $m_T^{\text{Gr-Pt}_n}$, e Δm_T em relação aos valores em fase gasosa.	118
Tabela 8	– Índices de hibridização para cada configuração de adsorção <i>spin</i> -polarizada (<i>up</i> e <i>down</i>). São representadas as hibridizações do tipo <i>sd</i> , <i>sp</i> e <i>pd</i> . . .	123
Tabela 9	– Competição entre as principais interações na adsorção de CO, NO, N ₂ e O ₂ em sistemas de Gr-Pt _n	124
Tabela 10	– ENMAX dos projetores de onda aumentada (PAW) conforme fornecidas no POTCAR para as espécies de C, N, O, Ag e Au, com valências representadas por Z_{val}	143
Tabela 11	– Valores de E_b , d_{av} e ECN para os subnanoclusters de Ag ₄ , Ag ₆ , Au ₄ , e Au ₆ , a partir de cálculos realizados no VASP e no ADF.	145
Tabela 12	– Análise EDA-NOCV das interações entre molécula e substrato para N ₂ /Ag ₆ e CO/Au ₄ considerando PBE-D3BJ e PBE-D3. Todos os valores estão em eV, exceto os valores entre parênteses, que são as contribuições percentuais para ΔE_{int} (indicadas por ^a) e as cargas Hirshfeld em unidades atômicas (indicadas por ^b).	146
Tabela 13	– ENMAX dos projetores de onda aumentada (PAW) conforme fornecidas no POTCAR para as espécies de C, N, O e Pt, com valências representadas por Z_{val}	159

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Nanoclusters Metálicos: Propriedades e Aplicações	1
1.2	Adsorção Molecular	3
1.3	Nanoclusters Metálicos Suportados em Nanofolhas de Grafeno	6
1.4	Organização da Dissertação	7
I	PROBLEMA DE MUITOS CORPOS, MÉTODOS DE FUNÇÃO DE ONDA E DE DENSIDADE ELETRÔNICA E DETALHES COMPUTACIONAIS	9
2	METODOLOGIA	11
2.1	O Problema de Muitos Corpos	11
2.1.1	Separação de Variáveis	12
2.1.2	Solução Analítica, Átomo de Hidrogênio e as Unidades Atômicas de Hartree	13
2.1.3	Método Variacional e o Átomo de Hélio	16
2.1.4	Aproximação de Born-Oppenheimer	18
2.1.5	Densidade Eletrônica	20
2.2	Métodos Baseados na Função de Onda	21
2.2.1	Aproximação de Hartree	21
2.2.2	Método de Hartree-Fock	23
2.3	Métodos Baseados na Densidade Eletrônica	27
2.3.1	Método de Thomas-Fermi	27
2.3.1.1	Estatística de Fermi-Dirac	27
2.3.2	Aproximação de Densidade Local	29
2.3.3	Teoria do Funcional da Densidade	30
2.3.3.1	Teoremas de Hohenberg e Kohn	31
2.3.3.2	Equações de Kohn-Sham	34
2.3.4	Funcionais de Troca e Correlação	36
2.3.4.1	Aproximação de Densidade Local de <i>Spin</i>	36
2.3.4.2	Aproximação por Gradiente Generalizado	38
2.4	Correção de Dispersão de London (DFT+D3)	40
2.4.1	Parâmetros de Correção	40
2.5	Sistemas Periódicos e Não Periódicos	42
2.5.1	Teorema de Bloch	44
2.6	Projeter de Ondas Aumentadas	47

2.6.1	Pseudopotenciais e Pseudofunções	47
2.6.2	Ondas Planas Aumentadas	50
2.6.3	O Método PAW	51
2.7	Força Atômica	57
2.8	Dinâmica Molecular <i>Ab Initio</i>	60
2.8.1	Dinâmica no <i>Ensemble</i> Canônico	61
2.8.1.1	Termostato de Nosé-Hoover	61
2.9	Detalhes Computacionais	64
2.9.1	Parâmetros Simulacionais	64
2.10	Testes de Convergência	66
3	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E DECOMPOSIÇÃO DE ENERGIA	71
3.1	Propriedades Energéticas, Estruturais, Vibracionais e Eletrônicas	71
3.1.1	Energias de Ligação, de Adsorção e de Interação	71
3.1.2	Propriedades Estruturais	73
3.1.3	Propriedades Vibracionais	74
3.1.3.1	Aproximação Harmônica	74
3.1.3.2	Fônons e Vibrações em Sistemas Finitos	75
3.2	Decomposição de Energia	76
3.2.1	Análise da Decomposição de Energia	76
3.2.2	Orbitais Naturais para a Valência Química	78
3.3	Análise de Bader e Índices de Hibridização	79
II	ADSORÇÃO MOLECULAR EM SUBNANOCLUSTERS DE METAIS NOBRES	81
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
4.1	Configurações Atômicas	83
4.1.1	Função Estabilidade	86
4.1.2	Espécies Moleculares	87
4.2	Sistemas Adsorvidos	88
4.3	Análise Energética	92
5	CONCLUSÕES	97

III	ADSORÇÃO MOLECULAR EM SUBNANOCLUSTERS DE PT SUPORTADOS EM NANOFOLHAS DE GRAFENO	99
6	METODOLOGIA	101
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	103
7.1	Configurações Atômicas	103
7.1.1	Função Estabilidade	105
7.2	Sistemas Adsorvidos	106
7.3	Análise Energética	110
7.4	Análise de Carga	113
7.5	Nanoclusters de Pt Suportados em Grafeno	116
7.5.1	Adsorção Molecular	119
8	CONCLUSÕES	125
	REFERÊNCIAS	129
	APÊNDICES	139
	APÊNDICE A – DEMONSTRAÇÕES EXTRAS	141
A.1	O Teorema de Hellmann-Feynman	141
A.2	Equivalência entre as equações de Energias de Ligação e de Energias de Adsorção	141
A.2.1	Energias de Ligação	141
A.2.2	Energias de Adsorção	142
	APÊNDICE B – INFORMAÇÕES DE SUPORTE - I	143
B.1	Detalhes Computacionais	143
B.1.1	Relaxação Eletrônica	143
B.1.2	Relaxação Iônica e Integração na Zona de Brillouin	144
B.2	Frequências Vibracionais	146
B.2.1	Subnanoclusters de Ag	146
B.2.2	Subnanoclusters de Au	147
B.3	Propriedades dos sistemas de Ag e Au (Isômeros)	148
B.4	Função de Localização de Elétrons (ELF) dos Sistemas Adsorvidos	149
B.5	Distribuição em Orbitais Moleculares	150
B.6	Coordenadas Atômicas	151

	APÊNDICE C – INFORMAÇÕES DE SUPORTE - II	159
C.1	Detalhes Computacionais	159
C.1.1	Relaxação Eletrônica	159
C.1.2	Relaxação Iônica e Integração na Zona de Brillouin	160
C.1.3	Dinâmica Molecular <i>Ab Initio</i>	160
C.2	Frequências Vibracionais	161
C.2.1	Subnanoclusters de Pt	162
C.2.2	Subnanoclusters de Pt suportados em Gr	162
C.2.3	Frequências moleculares	162
C.3	Coordenadas Atômicas	164

1 Introdução

A nanotecnologia tem sido destaque no cenário mundial atual (VOLDER et al., 2013). Tal destaque se baseia na possibilidade de manipulação e controle de propriedades de materiais em escala nanométrica (ou até mesmo subnanométrica, lembrando que $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), levando ao surgimento de novos materiais com propriedades específicas e aplicações promissoras (ZHANG; WANG, 2014). Dentre esses materiais, temos os nanoclusters metálicos, que têm sido amplamente estudados e explorados devido às suas características e ampla gama de aplicações nos setores da indústria, da ciência e da tecnologia (SCHMID et al., 1999).

Neste capítulo, serão detalhadas as propriedades dos nanoclusters metálicos, suas principais e potenciais aplicações, bem como os mecanismos que governam a interação desses sistemas com espécies moleculares. Além disso, será apresentada a estruturação, fornecendo uma visão clara do que será abordado ao longo deste trabalho.

1.1 Nanoclusters Metálicos: Propriedades e Aplicações

Os nanoclusters metálicos são agregados atômicos de espécies metálicas, constituídos por uma quantidade pequena de átomos, com tamanhos na escala nano e/ou subnanométrica ($< 1 \text{ nm}$), dotados de propriedades distintas em relação à seus respectivos sistemas em macroescala (ALONSO, 2000) como, por exemplo, alterações em suas propriedades eletrônicas e estruturais (FERNANDO et al., 2015). Dentro dessa classe de nanomateriais, temos os nanoclusters de metais de transição (MT), que são largamente estudados devido às suas características e aplicações inovadoras (GHOREISHIAN et al., 2019). Por serem constituídos de poucos átomos, a adição ou a remoção de um átomo desses sistemas é capaz de alterar, substancialmente, suas propriedades observáveis. As alterações nas propriedades físico-químicas com o tamanho do sistema se devem, entre outros fatores, à alta razão de átomos superficiais em comparação ao *bulk* (BALETTI; FERRANDO, 2005). Esses sistemas possuem um volume reduzido e, em contrapartida, um grande número de átomos superficiais, o que os tornam mais eficientes, mais reativos e permite uma interação mais intensa com o ambiente em que estão envolvidos. Neste sentido, a energia de superfície se torna um dos fatores chave na descrição estrutural desses sistemas. Isso torna possível verificar alterações nas relações estruturais de acordo com o ambiente estudado, favorecendo o estudo desses sistemas em diversos ambientes químicos e a descrição das características nos processos de interações com moléculas (YONEZAWA et al., 2021).

Os sistemas de nanoclusters podem ser homogêneos, ou seja, constituídos pela

mesma espécie química, ou heterogêneos, constituídos por diferentes espécies químicas, como é o caso de nanoclusters bimetálicos, por exemplo (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008). Além disso, podem ser eletricamente neutros ou carregados, estudados em fase gasosa ou suportados em superfície ou substratos diversos e, a depender do caráter das interações químicas, classificados como **eletrostáticos**, quando as interações são, predominantemente, Coulombianas, como no caso do NaCl; **dependentes de interações de dispersão**, como a **dispersão de London (interações de van der Waals)**, como é o caso de aglomerados compostos por gases nobres; **covalentes**, como é o caso de nanoclusters de Si, Ge e As, por exemplo. Além dessas classificações, nanoclusters de MT das séries *d* (*3d*, *4d* e *5d*) são governados por **interações predominantemente metálicas**.

Diferentemente de sistemas moleculares, os quais possuem estruturas e composições bem definidas, como é o caso da molécula de O₂, nanoclusters não apresentam estruturas específicas e, portanto, podem apresentar diferentes formas estruturais (geometrias) e composições (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008). Com isto, podemos compreender que a conformação estrutural é um dos fatores preponderantes para a descrição de propriedades físico-químicas de um dado sistema, uma vez que isômeros de um mesmo sistema podem possuir diferentes estruturas e, conseqüentemente, diferentes energias, diferenças em momentos magnéticos e em diversas outras propriedades de interesse (ALONSO, 2000).

Em termos experimentais, existem dois métodos principais de produção de nanoestruturas, onde incluímos os nanoclusters. O primeiro método, chamado de método físico (também denominado de “*top down*”, ou “de cima para baixo”, em tradução livre), consiste na divisão seriada de um sistema macroscópico até a escala nanoscópica. Por sua vez, o outro método, chamado de método químico (também conhecido como “*bottom up*”, ou “de baixo para cima”, em tradução livre), utiliza moléculas ou polímeros na síntese, o que permite um maior controle do tamanho dos nanomateriais sintetizados (TOSHIMA; YONEZAWA, 1998). Independente do método utilizado para a síntese de nanoclusters, o controle de massa, de estrutura e de reatividade são pretendidos, uma vez que este controle viabiliza estudos em ambientes interagentes (MILANI; IANNOTTA, 2012).

Além das técnicas de produção de sistemas nanoestruturados, existem técnicas de caracterização para esses sistemas. Uma dessas técnicas é a TOF-MS (“*time-of-flight mass spectrometry*”, espectrometria de massa por tempo de voo em tradução livre), que é um processo de ionização dos nanosistemas por um feixe de elétrons. Neste processo, os íons são acelerados por um campo elétrico em um tubo de voo cujo detector mede a chegada desses íons, permitindo a determinação de um espectro de massa que revela a composição da amostra; com isto, pode-se então determinar experimentalmente as massas e, conseqüentemente, o número de átomos dos nanoclusters (FIELICKE et al., 2004). A

partir disto, pode-se determinar, por via indireta, a estrutura do nanocluster, comparando os resultados teóricos-computacionais das frequências vibracionais, que são determinados a partir de cálculos de primeiros princípios, com valores que são obtidas em laboratório através de métodos de espectroscopia.

1.2 Adsorção Molecular

Como discutido anteriormente, as estruturas de nanoclusters metálicos e o número considerável de átomos superficiais (expostos ao meio), favorecem a interação desses sistemas com o ambiente químico e com as espécies moleculares que os envolvem. Neste contexto, surgem dois conceitos associados à intensidade da interação entre o adsorvente e o substrato: a quimissorção e a fisissorção. A quimissorção é um tipo de adsorção em que ocorre uma interação de natureza química entre as moléculas ou íons adsorvidos e o material adsorvente. Durante a quimissorção, as espécies adsorvidas interagem de forma mais intensa com a superfície do adsorvente, resultando em ligações químicas, sejam elas covalentes ou iônicas. Tal interação pode levar a uma modificação permanente da superfície do adsorvente e à formação de uma camada adsorvida estável. Por outro lado, a fisissorção é um tipo de adsorção física em que as espécies adsorvidas interagem mais fraca ou moderadamente com a superfície do adsorvente, por meio de forças intermoleculares como as forças de van der Waals, interações eletrostáticas fracas ou ligações de hidrogênio (KRALIK, 2014). A fisissorção resulta na formação de uma camada adsorvida superficial (que também é conhecida como monocamada adsorvida), a qual é menos estável do que a camada formada durante a quimissorção (MASEL, 1996). A fisissorção geralmente é reversível, permitindo a fácil remoção das espécies adsorvidas da superfície do adsorvente, fenômeno intimamente atrelado ao conceito de catálise. Neste sentido, o princípio de Sabatier¹ (SABATIER, 1913) é usado para estabelecer o mecanismo ideal da interação do substrato com a superfície do adsorvente, que deve ocorrer de forma moderada.

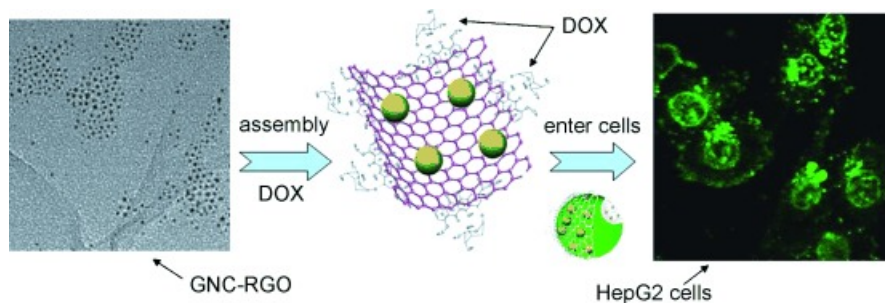
No contexto da catálise, nanoclusters de MT são amplamente explorados por suas potenciais aplicações (KASPAR; FORNASIERO; HICKEY, 2003). Nanoclusters metálicos são potenciais catalisadores no processo de obtenção de hidrogênio (combustível) em escala industrial, a partir de reações, em cadeia, de desidrogenação de compostos alcanos (C_nH_{2n+2}) (SHORE et al., 2013). Na indústria automotiva, nanoclusters metálicos são potencialmente aplicáveis em catalisadores de alta eficiência, que são os catalisadores de três vias (TWC, do inglês *three-way-catalyst*), onde nanoclusters de Rh, Pt e Pd atuam na conversão de substâncias tóxicas, como hidrocarbonetos (HC), monóxido de

¹ O princípio de Sabatier estabelece o mecanismo ideal da interação entre os intermediários de um processo químico (reagentes e produtos) e o catalisador deste processo. O catalisador ideal deve interagir com intensidade moderada aos intermediários da reação química, uma vez que tal interação não pode ser nem tão forte a ponto de ocorrer um processo de quimissorção gerando, em geral, um composto de coordenação, nem tão fraca a ponto de não ocorrer a fisissorção.

carbono (CO) e óxidos de nitrogênio (NO e NO₂) provenientes do motor, em substâncias não tóxicas presentes na natureza, como vapor d'água (H₂O), gás nitrogênio (N₂) e gás carbônico (CO₂) (KASPAR; FORNASIERO; HICKEY, 2003). Nanoclusters também são amplamente estudados devido às suas aplicações ópticas, incluindo o uso como bio e quimiossensores (SHELLAIAH; SUN, 2017), os quais são capazes de identificar espécies químicas e biológicas por meio de suas características únicas de emissão de cores.

Além das suas potenciais aplicações físico-químicas, nanoclusters são estudados pelas suas aplicabilidades em tecnologias farmaco-medicinais, como o *drug delivery* (ou transporte de medicamentos) (CAPELETTI et al., 2014), processo representado na Figura 1. Neste processo, utilizam-se nanoclusters suportados em estruturas baseadas em óxidos de grafeno para direcionar fármacos diretamente às células doentes, como as células cancerígenas, com o objetivo de minimizar os efeitos colaterais a praticamente zero (WANG et al., 2011).

Figura 1 – Transporte de fármacos para células doentes através de nanoclusters de Au (GNC) e nanocompósitos baseados em óxido de grafeno reduzido (RGO). GNC associados com nanoplacas de RGO conseguem penetrar rapidamente nas células cancerígenas do hepatocarcinoma G2 (HepG2) para alterar proteínas, DNA e transportar medicamentos anticancerígenos, como a doxorubicina (DOX).



Fonte: Adaptada de (WANG et al., 2011).

Em nosso primeiro trabalho, tratamos das propriedades e características da adsorção de espécies moleculares sobre nanoclusters subnanométricos de Ag e Au, com 2 a 7 átomos, que são metais nobres (também chamados de metais de cunhagem) presentes na natureza, dentro do que estabelece o princípio de Sabatier. São adsorvidas moléculas de CO, NO, N₂ e O₂, espécies químicas que, em geral, podem interagir forte, fraca e moderadamente com sistemas metálicos (NØRSKOV; SCHEFFLER; TOULHOAT, 2006), o que nos permite compreender e verificar o mecanismo e a dinâmica de interação entre esses sistemas no contexto relacionado ao princípio de Sabatier.

Constituídos de metais nobres, nanoclusters de Ag e Au possuem ricas aplicações na ciência e na tecnologia (DU et al., 2020), devido às suas altas reatividades e seletividades. Esses sistemas possuem distribuições eletrônicas similares, uma vez que ambos são do grupo 11 ($d^{10}s^1$), o que, entre outros fatores, favorece a aplicação desses sistemas em

processos de catálise e potencializa a interação em ambientes químicos. A dimensionalidade desses sistemas é um fator importante para que diferentes propriedades sejam observadas de acordo com o tamanho do sistema. Nanoclusters constituídos por poucos átomos são mais reativos quando comparados aos seus respectivos sistemas com uma maior quantidade de átomos, uma vez que possuem baixa coordenação e, com isto, mais sítios disponíveis para interações. Isso justifica a escolha de estudo com sistemas muito pequenos de Ag e Au, uma vez que os mesmos possuem todos os seus átomos dispostos superficialmente.

Além das potenciais aplicações em catálise e excelentes propriedades fluorescentes (LATORRE; SOMOZA, 2012; DÍEZ; RAS, 2011), nanoclusters de Ag são amplamente investigados devido às suas propriedades antimicrobianas excepcionais (BRUNA et al., 2021). Esses sistemas têm demonstrado eficácia contra uma ampla gama de patógenos, incluindo bactérias, vírus e fungos, o que os torna ideais para aplicações biomédicas, como revestimentos antibacterianos em superfícies de materiais médicos, curativos e implantes, bem como em produtos de cuidados pessoais, como cosméticos e produtos de higiene (DESHMUKH et al., 2019). Por sua vez, nanoclusters de Au recebem grande atenção devido às suas propriedades ópticas e catalíticas únicas (CHENG; LIU; HU, 2022). Eles são explorados como catalisadores em reações químicas, como a oxidação seletiva de compostos orgânicos, e em reações de síntese de produtos químicos finos, como a síntese de produtos farmacêuticos e intermediários químicos (DREADEN et al., 2012). Além disso, eles têm sido utilizados em aplicações de diagnóstico médico, como agentes de contraste para imagens de ressonância magnética e terapia fototérmica para tratamento de câncer (FAN et al., 2020). Esses são apenas alguns exemplos das diversas aplicações de nanoclusters de Ag e Au, que abrangem áreas como a medicina, a indústria química e farmacêutica, a eletrônica, entre diversas outras grandes áreas.

Os mecanismos de interação de espécies moleculares envolvendo sistemas moleculares como CO, NO, N₂ e O₂ em superfícies metálicas compactas são bem estabelecidos e compreendidos na literatura (HAMMER; NIELSEN; NØRSKOV, 1997; MAVRIKAKIS et al., 2002; GAJDOS; EICHLER; HAFNER, 2004; NØRSKOV et al., 2011; NØRSKOV; SCHEFFLER; TOULHOAT, 2006). As interações entre os átomos são descritas pelo mecanismo de *donation and back-donation* (doação e devolução, em tradução livre) (BLYHOLDER, 1964). Ou seja, o mecanismo de adsorção é descrito por um modelo simples da interação entre os estados *d* do metal e os orbitais moleculares. A compreensão das propriedades e comportamentos de nanoclusters metálicos, bem como os mecanismos de interação desses sistemas com ambientes moleculares, têm permitido o desenvolvimento de novos materiais com aplicações inovadoras e promissoras em diversas áreas da ciência e da tecnologia, contribuindo para avanços significativos nessas áreas.

1.3 Nanoclusters Metálicos Suportados em Nanofolhas de Grafeno

Desde a sua descoberta (NOVOSELOV et al., 2004), o grafeno vem sendo um dos principais protagonistas no desenvolvimento de nanomateriais eficientes (DAI, 2013). O grafeno é constituído por uma rede hexagonal, de monocamada de átomos de carbono, os quais são ligados a seus primeiros vizinhos através de hibridizações do tipo sp^2 (ligações covalentes do tipo σ), que são responsáveis pelo formato da estrutura.

Observado o fato de que um átomo de carbono possui 4 elétrons de valência, cada átomo deve dispor de um elétron mais fracamente ligado (formando ligações mais fracas do tipo π). Esses elétrons mais fracamente ligados podem transitar facilmente pela rede, o que conduz a alta mobilidade eletrônica observada nesses sistemas (GEIM; NOVOSELOV, 2007). Além da alta mobilidade eletrônica, as propriedades mecânicas do grafeno também se destacam de forma extremamente promissora. Esses sistemas são altamente resistentes às condições extremas de temperatura e pressão, com condutividade térmica da ordem de $5000 \text{ W/m} \cdot \text{K}$, em contraste a condutividade do cobre ($400 \text{ W/m} \cdot \text{K}$), bem como módulo de Young de 1 TPa , em contraste ao módulo do aço, 207 GPa (LEE et al., 2008).

Apesar dos diversos estudos e relatos na literatura (BLONSKI; HAFNER, 2011; FAMPIOU; RAMASUBRAMANIAM, 2012), as alterações nas propriedades dos nanoclusters de MT devido ao suporte em folhas de grafeno, em uma comparação com as propriedades observadas em fase gasosa, ainda são pouco compreendidas. Um problema fundamental está na obtenção experimental de nanoclusters metálicos por métodos de fase gasosa (e de vácuo). Esses métodos são limitados pela falta de controle das possíveis interações do sistema, bem como da concentração de partículas dispersas, uma vez que, nessas circunstâncias, os nanoclusters em fase gasosa podem formar agregados estáveis devido à forte sinterização (WILCOXON; ABRAMS, 2006).

Em nosso segundo estudo, tratamos das propriedades e mecanismos da adsorção de moléculas sobre subnanoclusters de Pt com 2 a 7 átomos. Nesse trabalho, verificamos as alterações significativas nos mecanismos de adsorção de moléculas quando a nanofolha de grafeno foi utilizada como suporte (ou substrato) para o nanocluster, em comparação com sua fase gasosa. No contexto da catálise, materiais baseados na Pt se destacam de forma proeminente através de suas vastas aplicações, como na síntese de fármacos e na indústria química (DONG et al., 2015), exatamente por serem catalisadores eficientes e estáveis em condições extremas de temperatura e pressão (SUN et al., 2009). No mesmo contexto, nanoclusters de Pt, quando suportados em nanofolhas de grafeno, podem apresentar modificações significativas em suas propriedades eletrocatalíticas, magnéticas e optoeletrônicas (YOO et al., 2009).

1.4 Organização da Dissertação

Organizamos essa dissertação de Mestrado da seguinte forma: apresentaremos no Capítulo 2 a metodologia geral empregada no estudo dos nossos sistemas, bem como os detalhes computacionais utilizados no trabalho primário. No capítulo 3, abordamos algumas das principais propriedades físico-químicas de interesse no nosso estudo. Por conseguinte, nos Capítulos 4 e 5, que compõem a Parte II, intitulada “Adsorção Molecular em Subnanoclusters de Metais Nobres”, realizamos uma discussão sobre os resultados e conclusões, respectivamente, que resultaram na publicação (FELIX et al., 2023). Ainda, nos capítulos 6, 7 e 8, que compõem a Parte III, intitulada “Adsorção Molecular em Subnanoclusters de Pt suportados em Nanofolhas de Grafeno”, realizamos uma breve explanação sobre a metodologia e detalhes computacionais específicos empregados, bem como uma discussão dos resultados e as conclusões obtidas, respectivamente, que conduziram ao segundo trabalho referente a essa dissertação (submetido para publicação). Finalmente, reservamos o Apêndice A para demonstrações extras e os Apêndices B e C para as informações complementares de suporte.

Parte I

Problema de Muitos Corpos, Métodos de
Função de Onda e de Densidade Eletrônica e
Detalhes Computacionais

2 Metodologia

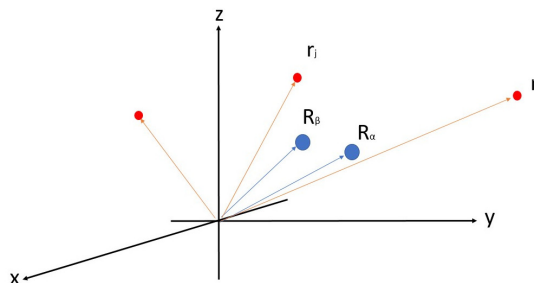
Nesta seção, abordamos os principais pormenores metodológicos deste trabalho, que é dividido em duas etapas. Em linhas gerais, realizamos um estudo, via cálculos de primeiros princípios, das principais propriedades de nanoclusters subnanométricos de Ag, Au e Pt, com tamanhos entre 2 e 7 átomos em fase gasosa, bem como os mecanismos de adsorção de moléculas sobre esses sistemas. Além disso, verificamos a influência de nanofolhas de grafeno nos mecanismos de adsorção molecular.

2.1 O Problema de Muitos Corpos

Compreender a natureza e a estrutura da matéria em sua forma mais fundamental é essencial para descrever seu comportamento em escala microscópica. A matéria é constituída por átomos que, por sua vez, são compostos por partículas subatômicas, como núcleos e elétrons, que interagem entre si. Um dos principais problemas em aberto na Estrutura da Matéria é a descrição das interações de muitos corpos, como os sistemas que envolvem múltiplos núcleos e elétrons (KOHN; BECKE; PARR, 1996).

Dada a natureza do problema que buscamos descrever, o estudo teórico desses sistemas de muitos corpos deve ser governado pela Mecânica Quântica (MQ). Para modelar o problema, consideremos um sistema composto por M núcleos, com coordenadas $\{\mathbf{R}_\alpha\}$, e N elétrons, com coordenadas $\{\mathbf{r}_i\}$, como ilustrado de maneira simplificada na Figura 2.

Figura 2 – Representação pictórica de um sistema de muitos corpos. Em azul: representação das coordenadas nucleares; em vermelho: representação das coordenadas eletrônicas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

A equação de Schrödinger para esse sistema é dada por:

$$\hat{H}|\Psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}, t)\rangle, \quad (2.1)$$

onde a função de onda de muitos corpos $|\Psi\rangle = |\Psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}, t)\rangle$ representa o estado do sistema e \hat{H} é o operador Hamiltoniano que, para esse sistema, é escrito como:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\beta \neq \alpha}^M \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

ou, de forma equivalente,

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{T}_n(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + \hat{V}_{ee}(\{\mathbf{r}_i\}) + \hat{V}_{nn}(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + \hat{V}_{ne}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}), \quad (2.3)$$

representando assim, respectivamente, a energia cinética dos N elétrons, a energia cinética dos M núcleos, o potencial de interação entre os N elétrons, o potencial de interação entre os M núcleos e o potencial de interação entre os M núcleos e os N elétrons.

2.1.1 Separação de Variáveis

Uma vez que nosso interesse está em descrever propriedades estacionárias (isto é, propriedades que não mudam no tempo) desses sistemas, podemos utilizar a técnica de separação de variáveis para desacoplar a parte temporal e a parte espacial. Tal separação é permitida apenas quando lidamos com potenciais independentes do tempo, ou seja, somente para problemas de estados estacionários. Analisaremos, de forma separada, a dependência espacial e temporal da função de onda do sistema.

Realizando uma separação na forma:

$$|\Psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}, t)\rangle = |\varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\})\rangle \otimes |\gamma(t)\rangle, \quad (2.4)$$

temos em (2.1) que:

$$\hat{H}|\varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\})\rangle \otimes |\gamma(t)\rangle = |\varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\})\rangle \otimes i\hbar \frac{d}{dt} |\gamma(t)\rangle. \quad (2.5)$$

Além disso, por condição de normalização,

$$\langle \Psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}, t) | \Psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}, t) \rangle = 1, \quad (2.6)$$

onde obtemos:

$$\begin{aligned} \langle \Psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}, t) | \Psi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}, t) \rangle &= \langle \gamma(t) | \otimes \langle \varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) | \varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) \rangle \otimes |\gamma(t)\rangle \\ &= \langle \gamma(t) | \gamma(t) \rangle \underbrace{\langle \varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) | \varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) \rangle}_{=1} = \langle \gamma(t) | \gamma(t) \rangle = 1, \end{aligned} \quad (2.7)$$

uma vez que $|\varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\})\rangle$ é normalizado. Ainda, considerando que $|\varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\})\rangle$ corresponde a um estado estacionário de \hat{H} , podemos escrever que:

$$\langle \varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) | \hat{H} | \varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) \rangle = E, \quad (2.8)$$

que é a energia total do sistema em questão. Por sua vez, levando (2.4) e (2.5) em (2.8), obtemos:

$$\begin{aligned} \langle \gamma(t) | \otimes \langle \varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) | \hat{H} | \varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) \rangle \otimes | \gamma(t) \rangle \\ = \langle \gamma(t) | E | \gamma(t) \rangle = \langle \gamma(t) | i\hbar \frac{d}{dt} | \gamma(t) \rangle, \end{aligned} \quad (2.9)$$

o que conduz a:

$$i\hbar \frac{d}{dt} \underbrace{| \gamma(t) \rangle}_{f(t)} = E \underbrace{| \gamma(t) \rangle}_{f(t)}, \quad (2.10)$$

que é uma equação diferencial ordinária (EDO) separável. Resolvendo (2.10), temos que:

$$\int \frac{1}{f(t)} \frac{df(t)}{dt} dt = -\frac{iE}{\hbar} \int dt, \quad (2.11)$$

o que resulta em:

$$\ln f(t) = -\frac{iE}{\hbar} t, \quad (2.12)$$

ou, ainda, em:

$$| \gamma(t) \rangle = e^{-iEt/\hbar}, \quad (2.13)$$

que é a solução para a parte temporal do sistema estacionário. Finalmente, levando (2.10) em (2.5), temos que:

$$\hat{H} | \varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) \rangle \otimes | \gamma(t) \rangle = E | \varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) \rangle \otimes | \gamma(t) \rangle, \quad (2.14)$$

o que nos permite escrever:

$$\hat{H} | \varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) \rangle = E | \varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) \rangle, \quad (2.15)$$

que é, propriamente, a equação de Schrödinger independente do tempo. Portanto, em (2.15), temos que:

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right) | \varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) \rangle \\ + \left(-\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\beta \neq \alpha}^M \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right) | \varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) \rangle = E | \varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\}) \rangle, \end{aligned} \quad (2.16)$$

que é um problema analiticamente insolúvel, dada a complexidade de (2.2) e da função de onda de muitos corpos.

2.1.2 Solução Analítica, Átomo de Hidrogênio e as Unidades Atômicas de Hartree

Uma solução analítica para o problema (2.16) é possível, quando consideramos um sistema com um único núcleo e um único elétron, como é o caso do átomo de Hidrogênio. Para esse sistema, o operador Hamiltoniano pode ser expresso na forma:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 - \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}|}, \quad (2.17)$$

onde podemos realizar ainda uma separação em termos do centro de massa (CM) e do movimento relativo, de forma que:

$$\hat{H} = \hat{H}_{CM} + \hat{H}_{rel}, \quad (2.18)$$

onde, neste caso, ainda é fácil perceber que, sendo $M/m \approx 1836$ (razão entre a massa M de um núcleo e a massa m de um elétron), a posição do CM está sobre o núcleo e, portanto, uma solução da forma:

$$|\varphi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle = |\varphi_{CM}(\mathbf{R})\rangle \otimes |\varphi_{rel}(\mathbf{r})\rangle, \quad (2.19)$$

ou seja, uma solução desacoplada, é conveniente. Com isso, somos capazes de obter:

$$-\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 |\varphi_{CM}(\mathbf{R})\rangle = E_{CM} |\varphi_{CM}(\mathbf{R})\rangle, \quad (2.20a)$$

e:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right] |\varphi_{rel}(\mathbf{r})\rangle = E_{rel} |\varphi_{rel}(\mathbf{r})\rangle, \quad (2.20b)$$

onde (2.20a) indica que o CM do sistema se move como uma partícula livre. Resolvendo (2.20a), obtemos a seguinte EDO:

$$\frac{d^2}{dR^2} \underbrace{|\varphi_{CM}(\mathbf{R})\rangle}_{f(\mathbf{R})} + \frac{2ME_{CM}}{\hbar^2} \underbrace{|\varphi_{CM}(\mathbf{R})\rangle}_{f(\mathbf{R})} = 0, \quad (2.21)$$

cuja solução é dada na forma de um pacote de ondas, descrito pela transformada de Fourier:

$$|\varphi_{CM}(\mathbf{R})\rangle = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \int_{-\infty}^{+\infty} F(\mathbf{k}) \cdot e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} d^3k, \quad (2.22)$$

sendo \mathbf{k} o vetor de onda associado ao pacote de ondas. A energia do CM fica expressa em termos de \mathbf{k} , de forma que:

$$E_{CM} = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k}|^2}{2M}, \quad (2.23)$$

conduzindo à interpretação de que o movimento do CM pode ser visto como o movimento de um pacote de ondas planas com velocidade de grupo igual a velocidade do CM.

Para o movimento relativo da partícula fictícia em relação ao CM (que, dada a nossa aproximação, pode ser compreendido como o movimento do elétron em relação ao CM, uma vez que o CM pode estar centrado e em repouso relativo na origem), temos em (2.20b) que:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right] |\varphi(\mathbf{r})\rangle = E |\varphi(\mathbf{r})\rangle. \quad (2.24)$$

Realizando uma mudança de variável espacial, através de um parâmetro adimensional λ , da forma:

$$\mathbf{r} = \lambda \mathbf{r}', \quad (2.25)$$

temos em (2.24) que:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m\lambda^2} \nabla'^2 - \frac{1}{4\pi\epsilon_0\lambda} \frac{e^2}{r'} \right] |\varphi(\mathbf{r}')\rangle = E|\varphi(\mathbf{r}')\rangle. \quad (2.26)$$

A energia do estado fundamental do átomo de Hidrogênio, E_1 , é dada por:

$$E_1 = -\frac{\hbar^2}{2m\lambda^2}, \quad (2.27)$$

e ainda, pelo teorema do virial, temos que:

$$2\langle\hat{T}\rangle = -\langle\hat{V}\rangle \equiv E_a, \quad (2.28)$$

onde E_a representa a unidade atômica de energia, chamada de Hartree. Portanto, por (2.28), temos:

$$\lambda = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{me^2} \equiv a_0, \quad (2.29)$$

onde a_0 é o raio de Bohr, cuja unidade atômica é o Bohr. Logo, em (2.26), segue que:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla'^2 - \frac{1}{r'} \right] |\varphi(\mathbf{r}')\rangle = E'|\varphi(\mathbf{r}')\rangle, \quad (2.30)$$

que é a equação de Schrödinger para o átomo de Hidrogênio, em unidades atômicas, com $E' = E/E_a$ e com autofunções dadas na forma:

$$|\varphi(\mathbf{r}')\rangle = |R(r')\rangle \otimes |\Upsilon(\theta', \phi')\rangle, \quad (2.31)$$

sendo $|R(r')\rangle$ correspondente à solução radial da função de onda e $|\Upsilon(\theta', \phi')\rangle$ correspondente aos harmônicos esféricos normalizados, associados à solução angular da função de onda. Em questão de autoenergias temos, por (2.27) que, para o estado ligado do átomo de Hidrogênio:

$$E'_1 = -0,5E_a. \quad (2.32)$$

Observe então que, nesse sistema de unidades, as constantes fundamentais ficam definidas pela unidade. Isto é:

$$\underbrace{m}_{(\text{massa do elétron})} = \underbrace{e}_{(\text{carga do elétron})} = \underbrace{\hbar}_{(\text{constante de Planck})} = \underbrace{4\pi\epsilon_0}_{(\text{constante de Coulomb})} = 1, \quad (2.33)$$

e, portanto, para um sistema constituído por M núcleos e N elétrons, a equação de Schrödinger independente do tempo (2.16) pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} & \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} \right) |\varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\})\rangle \\ & + \left(-\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha}^M \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \right) |\varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\})\rangle = E|\varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\})\rangle, \end{aligned} \quad (2.34)$$

que ainda é um problema analiticamente insolúvel.

2.1.3 Método Variacional e o Átomo de Hélio

Na natureza, os sistemas físicos tendem a minimizar sua energia, seguindo o Princípio de Hamilton. No contexto da Mecânica Quântica, a energia de um sistema em um dado estado $|\psi_n\rangle$ (não normalizado) pode ser expressa como o valor esperado do operador Hamiltoniano, sendo escrita como um funcional do estado quântico. Assim, a energia do sistema, expressa como:

$$E[\psi_n] = \frac{\langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle}{\langle \psi_n | \psi_n \rangle} \quad (2.35)$$

deve ser mínima e obedecer a condição:

$$\delta E[\psi_n] = 0. \quad (2.36)$$

Com isso, podemos estabelecer que, para qualquer estado não fundamental $|\psi_n\rangle$, a energia do sistema deve ser maior ou igual à energia fundamental, E_0 :

$$\frac{\langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle}{\langle \psi_n | \psi_n \rangle} \geq E_0, \quad (2.37)$$

onde a igualdade ocorre para o estado que conduz à energia mínima do sistema, $|\psi_0\rangle$. Supondo que possamos expressar o estado não fundamental $|\psi_n\rangle$ em termos de um parâmetro variacional ζ , i.e., $|\psi_n\rangle = |\psi(\zeta)\rangle$, e que esse parâmetro, para um certo valor $\zeta = \zeta_0$, aproxime $|\psi_n\rangle$ ao estado fundamental, $|\psi(\zeta_0)\rangle \approx |\psi_0\rangle$, então o valor $\zeta = \zeta_0$ que tende a minimizar a energia do sistema satisfaz a condição:

$$\left. \frac{dE}{d\zeta} \right|_{\zeta=\zeta_0} \approx 0. \quad (2.38)$$

Como consequência, podemos escrever que:

$$\frac{\langle \psi(\zeta_0) | \hat{H} | \psi(\zeta_0) \rangle}{\langle \psi(\zeta_0) | \psi(\zeta_0) \rangle} \approx E_0, \quad (2.39)$$

o que nos fornece uma aproximação para o estado fundamental do sistema. Essa técnica, apesar de limitada, é particularmente útil, como mostraremos, quando não podemos resolver o problema de Schrödinger de forma analítica, como em alguns sistemas de muitos corpos.

Uma das imediatas aplicações para um sistema de muitos corpos, além da solução do átomo de Hidrogênio, é o átomo de Hélio, o qual é constituído por um núcleo atômico e por dois elétrons. O problema, apesar de não possuir solução analítica, é matematicamente solúvel através de métodos numéricos ou aproximativos, como o método variacional. Para demonstrar tal aplicação, vamos reescrever (2.34) como:

$$\left[-\frac{1}{2} (\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2) - \frac{1}{2M} \nabla_R^2 + \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} - \frac{2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}|} - \frac{2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{R}|} \right] |\varphi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle$$

$$= E|\varphi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle, \quad (2.40)$$

onde a separação da forma:

$$|\varphi(\mathbf{R}, \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle = |\varphi_{CM}(\mathbf{R})\rangle \otimes |\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle, \quad (2.41)$$

em acordo com (2.18), conduz a:

$$-\frac{1}{2M} \nabla_{\mathbf{R}}^2 \underbrace{|\varphi_{CM}(\mathbf{R})\rangle}_{f(\mathbf{R})} = E_{CM} \underbrace{|\varphi_{CM}(\mathbf{R})\rangle}_{f(\mathbf{R})}, \quad (2.42a)$$

cujos soluções são dadas por (2.22), e a:

$$\left[-\frac{1}{2} (\nabla_{r_1}^2 + \nabla_{r_2}^2) - \frac{2}{|\mathbf{r}_1|} - \frac{2}{|\mathbf{r}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \right] |\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle = E_{r_1, r_2} |\varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)\rangle. \quad (2.42b)$$

Pode-se observar que o último termo em colchetes de (2.42b),

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}, \quad (2.43)$$

é o termo de interação multieletrônica, o qual impede a separação das contribuições eletrônicas individuais, gerando assim equações diferenciais acopladas na solução de (2.42b).

Vamos estimar o estado fundamental do átomo de Hélio, solução fundamental de (2.42b), através do método variacional (LEVINE, 2008). Ao propor uma solução tentativa $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$, introduzindo um parâmetro variacional ζ , na forma:

$$f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{1}{\pi} \zeta^3 e^{-\zeta r_1} e^{-\zeta r_2}, \quad (2.44)$$

onde $f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ é o produto de duas autofunções fundamentais de átomos hidrogenóides¹, solução fundamental de (2.30) e ζ é a carga nuclear efetiva que um dos elétrons sente devido a blindagem parcial provocada pelo outro elétron ($1 < \zeta < 2$). Reescrevendo o Hamiltoniano de (2.42b), em termos da carga nuclear efetiva ζ , temos que:

$$\hat{H} = \left[-\frac{1}{2} \nabla_{r_1}^2 - \frac{\zeta}{|\mathbf{r}_1|} - \frac{1}{2} \nabla_{r_2}^2 - \frac{\zeta}{|\mathbf{r}_2|} \right] + \frac{(\zeta - 2)}{|\mathbf{r}_1|} + \frac{(\zeta - 2)}{|\mathbf{r}_2|} + \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}, \quad (2.45)$$

onde os termos entre colchetes correspondem à soma de dois Hamiltonianos hidrogenóides com carga nuclear ζ . Logo, podemos escrever:

$$\langle \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \hat{H} | \varphi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle = 2\zeta^2 E_{1,H} + (\zeta - 2) \langle f(\mathbf{r}_1) | \frac{1}{|\mathbf{r}_1|} | f(\mathbf{r}_1) \rangle + (\zeta - 2) \langle f(\mathbf{r}_2) | \frac{1}{|\mathbf{r}_2|} | f(\mathbf{r}_2) \rangle$$

¹ A solução de estado fundamental para átomos hidrogenóides ($Z \neq 1$) é da forma:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{Z^3}{\sqrt{\pi}} e^{-Zr}, \text{ com } E_{1,Z} = Z^2 E_{1,H},$$

que é solução fundamental para (2.30) quando $Z = 1$ (átomo de Hidrogênio).

$$\begin{aligned}
+\langle f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} | f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle &= 2\zeta^2 E_{1,H} + 2(\zeta - 2) \langle f(\mathbf{r}) | \frac{1}{|\mathbf{r}|} | f(\mathbf{r}) \rangle \\
&+ \langle f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} | f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle,
\end{aligned} \tag{2.46}$$

onde:

$$\langle f(\mathbf{r}) | \frac{1}{|\mathbf{r}|} | f(\mathbf{r}) \rangle = \frac{\zeta^3}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-2\zeta r}}{r} d^3r = -2\zeta E_{1,H}, \tag{2.47a}$$

e:

$$\langle f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) | \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} | f(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rangle = \frac{\zeta^6}{\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-2\zeta(r_1+r_2)}}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3r_1 d^3r_2 = -\frac{5\zeta}{4} E_{1,H}. \tag{2.47b}$$

Portanto, levando (2.47a) e (2.47b) em (2.46), temos que:

$$E = 2\zeta^2 E_{1,H} - 4\zeta(\zeta - 2) E_{1,H} - \frac{5\zeta}{4} E_{1,H}, \tag{2.48}$$

onde, ao minimizar, podemos obter:

$$\left. \frac{dE}{d\zeta} \right|_{\zeta=\zeta_0} = 0 \rightarrow -4\zeta_0 + \frac{27}{4} = 0 \rightarrow \underbrace{\zeta_0 = 1,6875}_{\text{(carga nuclear efetiva)}}, \tag{2.49}$$

mostrando o efeito de blindagem devido a presença do outro elétron. Estimando E através do primeiro termo de (2.48), temos que:

$$E \approx 2\zeta_0^2 E_{1,H} = 2(1,6875)^2 E_{1,H} \approx 5,7 E_{1,H} \rightarrow E \approx -2,85 \text{ Hartree}, \tag{2.50}$$

o que resulta em um erro de cerca de 1,7% comparado ao valor de $-2,90$ Hartree (KINOSHITA, 1957). Além de ser surpreendente, esse resultado evidencia a necessidade de abordagens aproximativas para estimar as propriedades de um sistema aparentemente simples, como o átomo de Hélio, bem como suas propriedades de estado fundamental. Nas próximas seções, abordaremos algumas das técnicas e aproximações empregadas no estudo de sistemas multieletrônicos.

2.1.4 Aproximação de Born-Oppenheimer

Dado o fato de que a massa de um núcleo atômico é muito maior que a massa de um elétron, explicitado na seção (2.1.2), temos que os núcleos se movem bem mais lentamente que os elétrons. Consequentemente, podemos conjecturar que as funções de onda eletrônicas se ajustam adiabaticamente ao movimento nuclear e que os elétrons se movem em um campo de núcleos fixos. Com isso, podemos desacoplar o movimento eletrônico e o movimento nuclear. É o que chamamos de aproximação de Born-Oppenheimer (BORN; OPPENHEIMER, 1927).

Vamos reescrever o Hamiltoniano de (2.34) como:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n, \tag{2.51}$$

onde \hat{H}_e é o Hamiltoniano eletrônico e \hat{H}_n é o Hamiltoniano nuclear. No referencial eletrônico, $\hat{T}_n = 0$ e $\hat{V}_{nn} = \text{cte}$. Portanto, neste referencial,

$$\begin{aligned}\hat{H}_e &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha^p|} \\ &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \equiv \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}},\end{aligned}\quad (2.52)$$

sendo $\{\mathbf{R}_\alpha^p\}$ a dependência paramétrica da função de onda eletrônica em relação às coordenadas nucleares e:

$$\hat{V}_{\text{ext}} = - \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha^p|}, \quad (2.53)$$

que é o potencial externo (nuclear) que atua sobre os N elétrons do sistema. No referencial nuclear, $\langle \hat{H}_e \rangle = \text{cte}$. Portanto:

$$\hat{H}_n = -\frac{1}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\beta \neq \alpha}^M \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \quad (2.54)$$

o que nos permite escrever (2.34) como:

$$\underbrace{(\hat{H}_e + \hat{H}_n)}_{(\hat{H})} |\varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\})\rangle = \underbrace{(E_e + E_n)}_{(E)} |\varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\})\rangle, \quad (2.55)$$

onde a separação da forma:

$$|\varphi(\{\mathbf{R}_\alpha\}, \{\mathbf{r}_i\})\rangle = \underbrace{|\psi(\{\mathbf{R}_\alpha^p\}, \{\mathbf{r}_i\})\rangle}_{(\text{eletrônica})} \otimes \underbrace{|\psi(\{\mathbf{R}_\alpha\})\rangle}_{(\text{nuclear})} \quad (2.56)$$

nos permite obter equações eletrônicas e nucleares, isto é:

$$\hat{H}_e |\psi(\{\mathbf{R}_\alpha^p\}, \{\mathbf{r}_i\})\rangle = E_e |\psi(\{\mathbf{R}_\alpha^p\}, \{\mathbf{r}_i\})\rangle, \quad (2.57a)$$

e:

$$\hat{H}_n |\psi(\{\mathbf{R}_\alpha\})\rangle = E_n |\psi(\{\mathbf{R}_\alpha\})\rangle, \quad (2.57b)$$

onde a equação (2.57a) constitui o que chamamos de problema de estrutura eletrônica.

Já que os elétrons são os responsáveis pelas interações químicas que descrevem as propriedades físico-químicas de interesse, resolver a parte eletrônica é de suma relevância em nossa pesquisa. É importante notar que isso envolve um problema multieletrônico com $3N$ variáveis espaciais, relacionadas às coordenadas eletrônicas (quando a variável de *spin* não é considerada). Nesse contexto, surge o conceito de densidade eletrônica.

2.1.5 Densidade Eletrônica

Quando analisamos um sistema quântico em um determinado autoestado $|\varphi\rangle$, o valor associado a uma quantidade física experimentalmente mensurável é igual ao valor esperado do operador correspondente calculado com relação a esse estado. Isto é,

$$O = \langle \hat{O} \rangle = \langle \varphi | \hat{O} | \varphi \rangle = \int \varphi^* \hat{O} \varphi d^3 r, \quad (2.58)$$

com:

$$\underbrace{\langle \varphi | \varphi \rangle = \int \varphi^* \varphi d^3 r = 1.}_{\text{(normalizado)}} \quad (2.59)$$

Ao definirmos o operador densidade eletrônica, $\hat{n}(\mathbf{r})$, como:

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (2.60)$$

temos que a densidade eletrônica (observável) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}) &= \langle \psi(\{\mathbf{r}_i\}) | \hat{n}(\mathbf{r}) | \psi(\{\mathbf{r}_i\}) \rangle = \iint \cdots \int \psi^*(\{\mathbf{r}_i\}) \left(\sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right) \psi(\{\mathbf{r}_i\}) \prod_{i=1}^N d^3 r_i \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\iint \cdots \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d^3 r_N \dots d^3 r_3 d^3 r_2 \right), \end{aligned}$$

ou seja:

$$n(\mathbf{r}) = N \underbrace{\iint \cdots \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d^3 r_N \dots d^3 r_3 d^3 r_2}_{\text{(dimensões de 1/volume)}}. \quad (2.61)$$

Por (2.61) podemos estabelecer o vínculo:

$$\int n(\mathbf{r}) d^3 r = N \underbrace{\iint \cdots \int |\psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d^3 r_N \dots d^3 r_3 d^3 r_2 d^3 r}_{\langle \varphi | \varphi \rangle = 1},$$

isto é,

$$N = \int n(\mathbf{r}) d^3 r, \quad (2.62)$$

sob o qual é possível obter diretamente o número de partículas no sistema.

No estado fundamental de um sistema multieletrônico, representado por $|\psi_0\rangle = |\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\rangle$, podemos escrever:

$$E_0 = \langle \psi_0 | \hat{H}_e | \psi_0 \rangle = \langle \psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V}_{\text{ext}} | \psi_0 \rangle, \quad (2.63)$$

onde o potencial externo \hat{V}_{ext} pode ser representado por:

$$\hat{V}_{\text{ext}} = \sum_{i=1}^N v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i), \quad (2.64)$$

e o valor esperado $\langle \hat{V}_{\text{ext}} \rangle$ pode então ser representado por:

$$\begin{aligned} \langle \hat{V}_{\text{ext}} \rangle &= \langle \psi_0 | \hat{V}_{\text{ext}} | \psi_0 \rangle = \int \cdots \int \psi_0^* \left(\sum_{i=1}^N v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right) \psi_0 d^3 r_1 \dots d^3 r_N \\ &= \sum_{i=1}^N \left(\int \cdots \iint \psi_0^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d^3 r_1 d^3 r_2 \dots d^3 r_N \right) \\ &= N \int \cdots \iint |\psi_0|^2 v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3 r d^3 r_2 \dots d^3 r_N = \int n_0(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3 r. \end{aligned} \quad (2.65)$$

Logo, levando (2.65) em (2.63), temos que:

$$E_0 = \int n_0(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3 r + \langle \psi_0 | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi_0 \rangle, \quad (2.66)$$

ou seja, podemos escrever a energia do estado fundamental como um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental, e a descrição do problema eletrônico, que é um problema de $3N$ variáveis espaciais, pode ser substituído por um problema de três variáveis espaciais, uma vez que a densidade eletrônica n é uma função apenas de \mathbf{r} (quando não consideramos variável de *spin*). Posteriormente, iremos generalizar esse resultado.

2.2 Métodos Baseados na Função de Onda

2.2.1 Aproximação de Hartree

Um dos primeiros métodos empregados na descrição de sistemas multieletrônicos foi o método de Hartree (HARTREE, 1928a). Ele assume que cada elétron se move em um potencial médio criado pelos outros elétrons no sistema, em vez de considerar as interações multieletrônicas individuais. Nesse contexto, Hartree propõe que a função de onda multieletrônica, $|\psi\rangle = |\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\rangle$, seja desacoplada em um produto de funções (orbitais) de partícula única, isto é,

$$|\psi_H(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\rangle = |\psi_1(\mathbf{r}_1)\rangle \otimes |\psi_2(\mathbf{r}_2)\rangle \otimes |\psi_3(\mathbf{r}_3)\rangle \otimes \cdots \otimes |\psi_N(\mathbf{r}_N)\rangle, \quad (2.67)$$

tratando o problema multieletrônico como um problema de N partículas independentes. Então, a energia do sistema multieletrônico, na descrição de Hartree (E_H), pode ser representada como:

$$E_H = \langle \psi_H | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{\text{ext}} | \psi_H \rangle = \langle \psi_H | \hat{H}_e | \psi_H \rangle, \quad (2.68)$$

com:

$$\hat{H}_e = \sum_{i=1}^N \hat{h}_i = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 + \hat{h}_3 + \cdots + \hat{h}_N, \quad (2.69)$$

onde \hat{h}_i corresponde ao Hamiltoniano da i -ésima partícula do sistema. Reescrevendo (2.68), temos uma forma para E_H :

$$E_H = \langle \psi_H | \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_{i=1}^N \iint \frac{|\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3 r_j d^3 r_i + \sum_{i=1}^N v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right) | \psi_H \rangle$$

$$\begin{aligned}
&= \sum_{i=1}^N \left[\langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \iint \frac{|\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3 r_j d^3 r_i + \langle \psi_i | v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) | \psi_i \rangle \right] \\
&= \sum_{i=1}^N \left[\int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}_i) \right) d^3 r_i + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \int \left(\int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3 r_j \right) |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 d^3 r_i \right] \\
&\quad + \sum_{i=1}^N \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_i) d^3 r_i, \tag{2.70}
\end{aligned}$$

a qual é mínima para o estado fundamental. De fato, ao preservar a condição de normalização dos orbitais monoelétrônicos (condição de vínculo),

$$\langle \psi_i | \psi_i \rangle = \int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_i) d^3 r_i = 1, \tag{2.71}$$

obtemos, utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange², que:

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}_i)} [E_{\text{H}} - \epsilon_i (\langle \psi_i | \psi_i \rangle - 1)] = 0, \tag{2.72}$$

onde segue, levando (2.70) e (2.71) em (2.72), que:

$$\begin{aligned}
&\frac{\delta}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}_i)} \left[E_{\text{H}} - \epsilon_i \left(\int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_i) d^3 r_i - 1 \right) \right] \\
&= -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \psi_i(\mathbf{r}_i) + \left(\sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3 r_j \right) \psi_i(\mathbf{r}_i) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_i) - \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i) = 0, \tag{2.73}
\end{aligned}$$

o que nos permite escrever:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3 r_j + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i), \tag{2.74}$$

que é a equação de partícula única de Hartree, na representação de Schrödinger. O potencial Coulombiano presente na equação (2.74) é conhecido como potencial de Hartree e é combinado com o potencial externo para formar o potencial efetivo $v_{\text{eff}}^{\text{H}}(\mathbf{r}_i)$, que influencia o comportamento da i -ésima partícula do sistema. Isto é,

$$v_{\text{eff}}^{\text{H}}(\mathbf{r}_i) = v_{\text{H}}(\mathbf{r}_i) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \equiv \sum_{j \neq i}^N \int \frac{|\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3 r_j + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i). \tag{2.75}$$

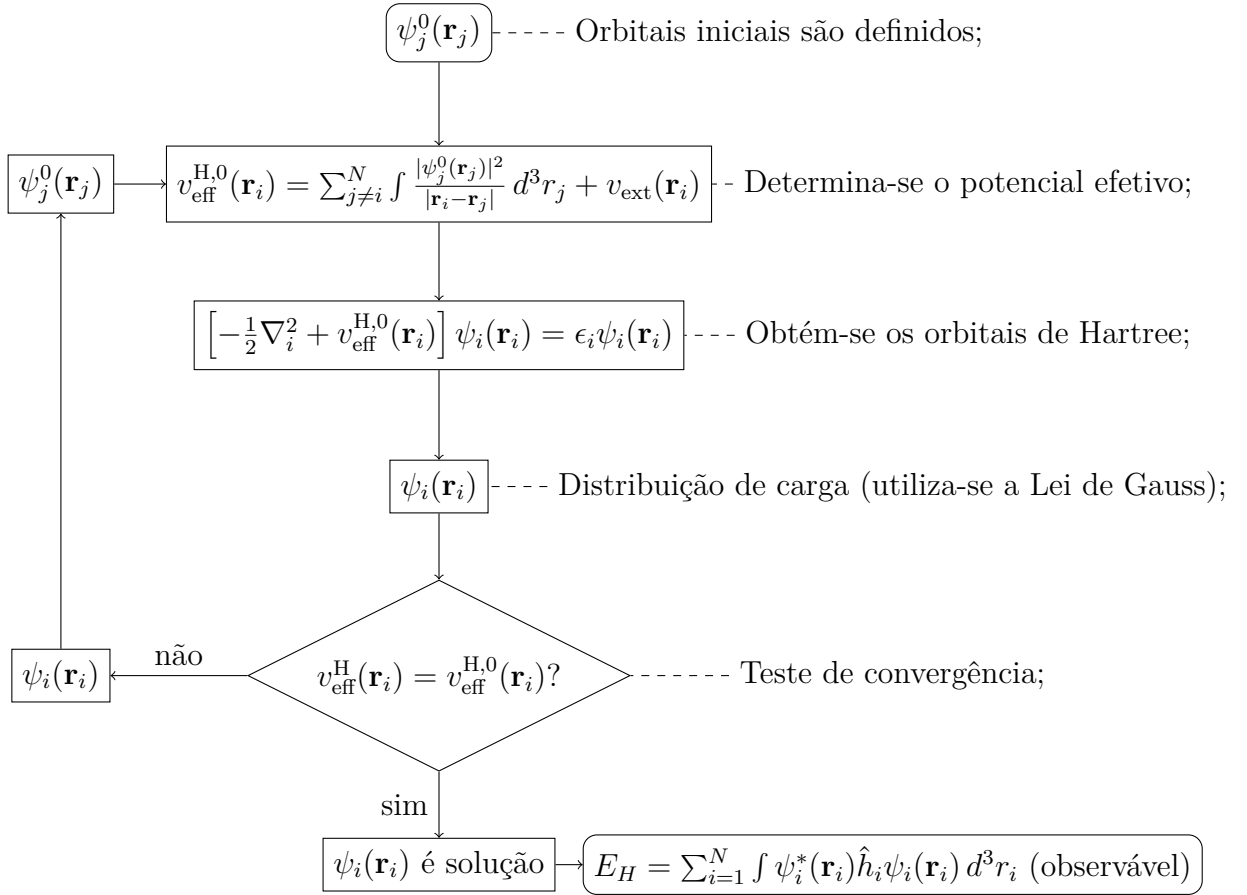
Portanto, a equação de Hartree pode ser reescrita como:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}^{\text{H}}(\mathbf{r}_i) \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}_i), \tag{2.76}$$

que é uma equação de partícula única, cuja solução geral é obtida de forma autoconsistente (HARTREE, 1928b), uma vez que $v_{\text{eff}}^{\text{H}}$ necessita do conhecimento prévio dos orbitais de Hartree (EISBERG; RESNICK, 1974).

² O método dos multiplicadores de Lagrange é uma técnica utilizada em cálculo variacional para encontrar os valores extremos de uma função sujeita a restrições. Esse método envolve a introdução de um parâmetro variacional, conhecido como multiplicador de Lagrange, para incorporar as restrições na formulação da função a ser otimizada.

Figura 3 – Representação ilustrativa do método autoconsistente baseado na teoria de Hartree.



A aproximação de Hartree, apesar de ter sido a primeira metodologia a introduzir a ideia de cálculos autoconsistentes para resolver o problema de estrutura eletrônica (conforme ilustrado na Figura 3), é reconhecida por apresentar várias limitações físicas. Essa abordagem não leva em conta a natureza fermiônica (indistinguibilidade) dos elétrons, nem as características antissimétricas das funções de onda que os descrevem, as quais surgem a partir da estatística de Fermi-Dirac. O desacoplamento da função de onda multieletrônica em um produto de funções de partícula única negligencia os efeitos das interações de troca, que estão associadas à antissimetria da função de onda, bem como os efeitos da correlação multieletrônica, que descreve como a mudança no comportamento de um elétron afeta cada um dos outros elétrons do sistema.

2.2.2 Método de Hartree-Fock

Para contornar tal problema, Fock (FOCK, 1930) corrige os orbitais de Hartree, substituindo o produto de várias funções de partícula única por um determinante de Slater,

de forma que a função de onda multieletrônica, $|\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\rangle$, seja antissimétrica:

$$|\psi_{\text{HF}}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\mathbf{r}_1) & \psi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_1) \\ \psi_1(\mathbf{r}_2) & \psi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(\mathbf{r}_N) & \psi_2(\mathbf{r}_N) & \cdots & \psi_N(\mathbf{r}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.77)$$

onde o fator $1/\sqrt{N!}$ garante a condição de normalização. Aqui, a contribuição de *spin* nos orbitais de Hartree-Fock (HF), chamados de *spin*-orbitais, está na constituição dos orbitais monoelétrônicos $\psi_i(\mathbf{r}_j)$, que podem ser escritos como um produto de funções monoelétrônicas espaciais por autofunções de *spin*, na forma:

$$\psi_i(\mathbf{r}_j) = \sum_{\sigma} \psi_{\sigma,i}(\mathbf{r}_j) \cdot \chi(\sigma), \quad (2.78)$$

onde $\sigma = \pm 1/2$ correspondem a configurações de *spin up* (\uparrow) ou *spin down* (\downarrow) dos elétrons do sistema, preservando a condição de ortonormalização:

$$\langle \chi(\sigma_i) | \chi(\sigma_j) \rangle = \delta_{ij} \equiv \begin{cases} 0, & \text{se } i \neq j \\ 1, & \text{se } i = j \end{cases}. \quad (2.79)$$

A energia é, então, determinada por:

$$\begin{aligned} E_{\text{HF}} &= \langle \psi_{\text{HF}} | \hat{H}_e | \psi_{\text{HF}} \rangle = \sum_{i=1}^N \left[\langle \psi_i | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \psi_i \rangle + \langle \psi_i | v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) | \psi_i \rangle \right] \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \left[\iint \frac{|\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2 |\psi_j(\mathbf{r}_j)|^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3 r_j d^3 r_i - \iint \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}_j) \psi_j^*(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3 r_j d^3 r_i \right] \\ &= E_{\text{H}} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \iint \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}_j) \psi_j^*(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3 r_j d^3 r_i, \end{aligned} \quad (2.80)$$

onde o termo integral na última igualdade de (2.80) é o termo de Fock, proveniente da antisimetria da função de onda. Novamente, podemos utilizar o método dos multiplicadores de Lagrange, com a condição de normalização (vínculo) da equação (2.71), e escrever que:

$$\frac{\delta}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}_i)} \left[E_{\text{HF}} - \epsilon_i \left(\int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_i) d^3 \mathbf{r}_i - 1 \right) \right] = 0. \quad (2.81)$$

Portanto, por (2.78), podemos escrever que:

$$\begin{aligned} &\frac{\delta}{\delta \psi_i^*(\mathbf{r}_i)} \left[E_{\text{H}} - \epsilon_i \left(\int \psi_i^*(\mathbf{r}_i) \psi_i(\mathbf{r}_i) d^3 r_i - 1 \right) \right] \\ &- \frac{\delta}{\delta \psi_j^*(\mathbf{r}_i)} \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \iint \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}_j) \psi_j^*(\mathbf{r}_i) \psi_j(\mathbf{r}_j) \psi_i(\mathbf{r}_i)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3 r_j d^3 r_i \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= -\frac{1}{2}\nabla_i^2\psi_i(\mathbf{r}_i) + \left[v_{\text{H}}(\mathbf{r}_i) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) - \underbrace{\sum_{j \neq i}^N \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}_j)\psi_j(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3r_j}_{\text{(associado ao termo de Fock)}} \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) - \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_i) \\
&= -\frac{1}{2}\nabla_i^2\psi_i(\mathbf{r}_i) + [v_{\text{HF}}(\mathbf{r}_i) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i)] \psi_i(\mathbf{r}_i) - \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_i) = 0, \tag{2.82}
\end{aligned}$$

resultando em:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{\text{HF}}(\mathbf{r}_i) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_i), \tag{2.83}$$

que é a equação de orbitais monoelétrônicos de Hartree-Fock (ou apenas equação de Hartree-Fock) na representação de Schrödinger. Observe que o potencial de Hartree-Fock,

$$v_{\text{HF}}(\mathbf{r}_i) = v_{\text{H}}(\mathbf{r}_i) - \sum_{j \neq i}^N \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}_j)\psi_j(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3r_j, \tag{2.84}$$

busca corrigir o problema de auto-interação eletrônica. O potencial efetivo, $v_{\text{eff}}^{\text{HF}}(\mathbf{r}_i)$, pode ser expresso como:

$$v_{\text{eff}}^{\text{HF}}(\mathbf{r}_i) = v_{\text{HF}}(\mathbf{r}_i) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i) = v_{\text{H}}(\mathbf{r}_i) - \sum_{j \neq i}^N \int \frac{\psi_i^*(\mathbf{r}_j)\psi_j(\mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} d^3r_j + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}_i). \tag{2.85}$$

Nessas considerações, a equação (2.83) pode ser reescrita na forma:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + v_{\text{eff}}^{\text{HF}}(\mathbf{r}_i) \right] \psi_i(\mathbf{r}_i) = \epsilon_i\psi_i(\mathbf{r}_i), \tag{2.86}$$

que, novamente, é uma equação de partícula única para os *spin*-orbitais de Hartree-Fock, e que deve ser resolvida de forma autoconsistente, assim como no método de Hartree (Figura 3). Apesar dos orbitais de Hartree e de Hartree-Fock possuírem interpretação física de orbitais de partícula única, os respectivos autovalores associados ϵ_i , em geral, não possuem interpretação física restrita. Porém, no limite para um sistema isolado, é possível mostrar, a partir do Teorema de Koopmans³, que o maior autovalor ϵ_N corresponde ao negativo do potencial de ionização, I , de um sistema molecular (Koopmans, 1934). Isto é:

$$I = -\epsilon_N, \tag{2.87}$$

teorema que será demonstrado abaixo de forma breve.

³ O Teorema de Koopmans é uma importante ferramenta teórica na área de estrutura eletrônica que permite calcular as energias de ionização de um sistema molecular a partir das energias dos estados eletrônicos ocupados (SZABO; OSTLUND, 1996).

Teorema de Koopmans

Teorema: “O potencial de ionização de um sistema é igual a energia do orbital molecular mais alto ocupado *HOMO* (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*). A remoção de um elétron do sistema ocorre a partir do *HOMO* e o potencial de ionização é igual à energia necessária para remover esse elétron.”

Demonstração: Vamos supor que a energia de um sistema multieletrônico, neutro, seja dada em termos dos autovalores individuais, ϵ_i , na forma:

$$E = \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \langle \hat{K} \rangle, \quad (2.88)$$

onde $\langle \hat{K} \rangle$ representa os outros termos de contribuição na energia total do sistema. Para um sistema ionizado, a energia pode ser escrita como:

$$E' = \sum_{i=1}^{N-1} \epsilon_i + \langle \hat{K} \rangle. \quad (2.89)$$

Por sua vez, o potencial de ionização I , que é definido por:

$$I = E' - E, \quad (2.90)$$

pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} I &= \sum_{i=1}^{N-1} \epsilon_i - \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \underbrace{\langle \hat{K} \rangle - \langle \hat{K} \rangle}_{\text{(se anulam)}} \\ &= \sum_{i=1}^{N-1} \epsilon_i - \left(\epsilon_N + \sum_{i=1}^{N-1} \epsilon_i \right) = -\epsilon_N \equiv \epsilon_{HOMO}, \end{aligned} \quad (2.91)$$

ou seja:

$$I \equiv \epsilon_{HOMO}, \quad (2.92)$$

que é a energia associada ao orbital mais alto ocupado, como queríamos demonstrar.

Apesar de descrever com precisão adequada propriedades de sistemas moleculares simples, o método de Hartree-Fock apresenta limitações que o torna inadequado para descrever sistemas mais complexos como, por exemplo, sistemas envolvendo metais de transição. Um dos principais problemas do método é o fato de não levar em conta a correlação multieletrônica.

Existem vários métodos pós-Hartree-Fock, que foram desenvolvidos na tentativa de superar essas limitações e melhorar a descrição da correlação eletrônica em sistemas moleculares mais complexos. Dois exemplos de métodos pós-Hartree-Fock são os Métodos de Interação de Configurações, CI (sigla em inglês de *Configuration Interaction*) (SLATER,

1929), que combina as diversas possibilidades de distribuição dos elétrons nos orbitais atômicos e o Método de Moller-Plesset de Segunda Ordem (MP2), o qual inclui as interações de pares não consideradas por Hartree-Fock através de teoria de perturbação (MØLLER; PLESSET, 1934).

Outros métodos, como os baseados no conceito de densidade eletrônica, surgiram devido a dificuldades computacionais no cálculo de funções de onda multieletrônicas em sistemas moleculares mais complexos (KOHN; BECKE; PARR, 1996). Ao invés de considerar funções de onda multieletrônicas na descrição de propriedades físico-químicas de sistemas moleculares, esses métodos se concentram na densidade eletrônica como variável-chave, uma vez que a densidade é uma propriedade mais facilmente calculável e preserva informações sobre a distribuição de elétrons desses sistemas, descrevendo suas propriedades físico-químicas que são de interesse. Com o advento e evolução desses métodos de densidade eletrônica, se tornou possível e viável a realização de cálculos de estrutura eletrônica em sistemas mais complexos do que os sistemas descritos através de métodos tradicionais, como os discutidos nesta seção.

2.3 Métodos Baseados na Densidade Eletrônica

2.3.1 Método de Thomas-Fermi

Ainda entre os anos de 1926 e 1928, Thomas e Fermi (THOMAS, 1927; FERMI, 1927), de maneira independente, desenvolveram uma alternativa para a descrição quântica de sistemas complexos a partir da densidade eletrônica, através de modelos baseados na Estatística de Fermi-Dirac.

2.3.1.1 Estatística de Fermi-Dirac

No modelo de gás de elétrons livres (não interagentes), o espectro de energia para cada elétron é dado, em unidades atômicas, por:

$$\varepsilon = \frac{k^2}{2}, \quad (2.93)$$

onde k é o módulo do vetor de onda associado à i -ésima partícula. No formalismo grande canônico, no limite termodinâmico, a grande função de partição canônica, Ξ , para esse sistema, pode ser representada por:

$$\ln \Xi = \frac{2V}{8\pi^3} \int \ln \left[1 + e^{-\left(\frac{k^2}{2} - \mu\right)/k_B T} \right] d^3 k, \quad (2.94)$$

onde V é o volume ocupado pelas N partículas do sistema, μ é o potencial químico, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura do sistema. Aqui, a degenerescência de *spin*

é levada em consideração, contribuindo com um fator 2 que aparece na equação (2.94). O número de partículas, N , definido por:

$$N = -k_B T \frac{\partial(\ln \Xi)}{\partial \mu}, \quad (2.95)$$

pode ser escrito utilizando (2.93) como:

$$N = \frac{2V}{\sqrt{2\pi^4}} \int \varepsilon^{1/2} f(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (2.96)$$

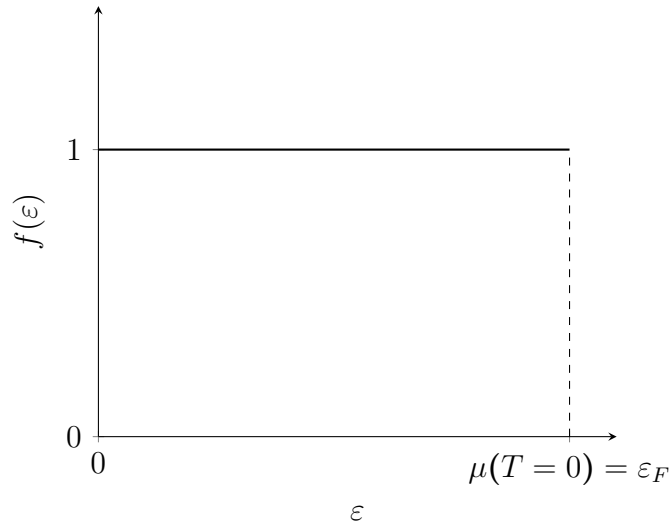
onde $f(\varepsilon)$ é a distribuição de ocupação de estados, dada por:

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/k_B T} + 1}, \quad (2.97)$$

que é a chamada distribuição de Fermi-Dirac. A densidade de partículas, $n = dN/dV$, fica então determinada por (2.96), de forma que:

$$n = \frac{2}{\sqrt{2\pi^4}} \int \varepsilon^{1/2} f(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2.98)$$

Figura 4 – Distribuição de Fermi-Dirac para o gás de férmions completamente degenerado. O potencial químico à temperatura nula corresponde à energia de Fermi.



Fonte: Adaptado de (REIF, 1965).

No estado fundamental, à temperatura T nula, a distribuição de Fermi-Dirac assume a forma:

$$f(\varepsilon) = \begin{cases} 1, & \text{se } \varepsilon \leq \varepsilon_F, \\ 0, & \text{se } \varepsilon > \varepsilon_F \end{cases}, \quad (2.99)$$

representada na Figura 4, onde ε_F é a energia de Fermi. Ou seja, todos os orbitais cujas autoenergias são inferiores ou iguais à ε_F estão preenchidos, ao passo que não há preenchimento dos autoestados que possuam autoenergias superiores à de Fermi.

Nesse contexto, a densidade de partículas em (2.98) toma a forma:

$$n = \frac{2}{\sqrt{2\pi^4}} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon = \frac{1}{3\pi^2} (2\varepsilon_F)^{3/2}, \quad (2.100)$$

o que implica na relação:

$$\varepsilon_F = \frac{1}{2} (3\pi^2 n)^{2/3}, \quad (2.101)$$

permitindo que a energia total do sistema seja escrita como um funcional da densidade, de forma que:

$$E[n] = \varepsilon_F[n] + v_{\text{eff}}^H(\mathbf{r}), \quad (2.102)$$

onde $v_{\text{eff}}^H(\mathbf{r})$ é o potencial efetivo de Hartree, dado por:

$$v_{\text{eff}}^H(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \equiv \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}), \quad (2.103)$$

com a densidade eletrônica definida em termos dos orbitais de Hartree,

$$n(\mathbf{r}') \equiv \sum_{j=1}^N |\psi_j(\mathbf{r}')|^2, \quad (2.104)$$

e a coordenada \mathbf{r}' correspondente à distribuição de cargas do sistema.

A energia total E , dada pela equação (2.102), pode ser reescrita através de (2.101) como:

$$E[n(\mathbf{r}')] = \frac{1}{2} [3\pi^2 n(\mathbf{r}')]^{2/3} + v_{\text{eff}}^H(\mathbf{r}), \quad (2.105)$$

o que nos permite reescrever a densidade eletrônica na forma:

$$n(\mathbf{r}') = \frac{1}{3\pi^2} \left\{ 2 \left\{ E[n(\mathbf{r}')] - v_{\text{eff}}^H(\mathbf{r}) \right\} \right\}^{2/3}, \quad (2.106)$$

que pode ser relacionada ao potencial efetivo $v_{\text{eff}}^H(\mathbf{r})$ também através da equação de Poisson,

$$\nabla^2 v_{\text{eff}}^H(\mathbf{r}) = 4\pi n(\mathbf{r}'), \quad (2.107)$$

uma vez que os termos de Hartree constituem potenciais eletrostáticos. Uma solução autoconsistente entre as equações (2.106) e (2.107) permite a obtenção da distribuição de cargas do sistema, simplificando assim o problema multieletrônico.

2.3.2 Aproximação de Densidade Local

Considerando um sistema não interagente, temos que toda contribuição de energia do sistema é de natureza cinética. Portanto, a densidade de energia cinética, que é dada por:

$$t_s = \frac{1}{8\pi^3} \int \left[1 + e^{-\left(\frac{k^2}{2} - \mu\right)/k_B T} \right]^{-1} d^3k, \quad (2.108)$$

pode ser reescrita através de (2.93) e (2.101), considerando o modelo de gás de férmions completamente degenerado, como:

$$t_s = \frac{2}{\sqrt{2\pi^4}} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{3/2} d\varepsilon = \frac{3}{10} [3\pi^2]^{2/3} n^{5/3}, \quad (2.109)$$

ou, ainda:

$$t_s = c_F n^{5/3}, \quad (2.110)$$

sendo $c_F = \frac{3}{10} [3\pi^2]^{2/3}$ a constante de Fermi. Essa densidade de energia cinética, tratada de forma local, somada em todo volume, deve nos fornecer uma estimativa da energia cinética total de um sistema não homogêneo, na forma:

$$\langle \hat{T}_s^{\text{LDA}} \rangle \approx c_F \int [n(\mathbf{r})]^{5/3} d^3r, \quad (2.111)$$

que é a Aproximação de Thomas-Fermi ou Aproximação de Densidade Local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*), onde a energia cinética de um sistema não homogêneo pode ser expressa como a soma das contribuições cinéticas provenientes dos elementos individuais de densidade local $n(\mathbf{r})$.

Nestas circunstâncias, a energia de um sistema multieletrônico pode ser representada como um funcional da densidade eletrônica, na forma:

$$\begin{aligned} E_{\text{TF}}[n(\mathbf{r})] &= \langle \hat{T}_s^{\text{LDA}}[n(\mathbf{r})] \rangle + \langle \hat{V}_{\text{H}}[n(\mathbf{r})] \rangle + \langle \hat{V}_{\text{ext}}[n(\mathbf{r})] \rangle \\ &= c_F \int n(\mathbf{r})^{5/3} d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int n(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r, \end{aligned} \quad (2.112)$$

onde, a partir do método de minimização (como o princípio variacional), pode-se obter a densidade eletrônica $n_0(\mathbf{r})$ a qual torna mínima a energia do sistema. A aproximação de Thomas-Fermi é considerada inadequada, pois fornece uma descrição imprecisa da energia cinética, que é uma parte significativa da energia. Além disso, essa abordagem simplifica a interação entre os elétrons do sistema, ignorando as interações de troca e correlação existentes entre eles.

2.3.3 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, sigla em inglês de *Density Functional Theory*) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) é uma teoria fundamental e exata da Mecânica Quântica que descreve as principais propriedades de sistemas através da densidade eletrônica, em vez da função de onda multieletrônica. Essa descrição torna a DFT uma alternativa mais simples e computacionalmente eficiente a métodos antecessores, como os métodos de Hartree e Hartree-Fock para sistemas de muitos elétrons. O método de Thomas-Fermi, precursor da DFT, foi pioneiro no uso da densidade eletrônica como variável fundamental, como discutido anteriormente. Porém, esse método só é capaz de descrever sistemas suficientemente comportados, ou seja, sistemas com densidade eletrônica suficientemente homogênea.

2.3.3.1 Teoremas de Hohenberg e Kohn

A DFT se estabeleceu a partir dos trabalhos de Hohenberg e Kohn (HOHENBERG; KOHN, 1964) e de Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965). Hohenberg e Kohn enunciam dois teoremas fundamentais para o desenvolvimento da DFT, os quais estabelecem uma relação unívoca entre o potencial externo $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ e a densidade eletrônica do estado fundamental do sistema, $n_0(\mathbf{r})$, e estabelecem uma relação, baseada no princípio variacional, entre a energia do sistema E e $n_0(\mathbf{r})$, de forma que:

$$E [n_0(\mathbf{r})] \equiv E_0, \quad (2.113)$$

ou seja, a energia do sistema é mínima para a densidade do estado fundamental.

Primeiro Teorema

Teorema: “Existe uma correspondência unívoca entre a densidade do estado fundamental $n_0(\mathbf{r})$ de um sistema multieletrônico e o potencial externo $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$. Dessa forma, a energia do estado fundamental é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental.”

Demonstração: Suponha dois potenciais externos $v_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r})$ e $v_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})$, correspondentes aos respectivos Hamiltonianos $\hat{H}^{(1)}$ e $\hat{H}^{(2)}$ e estados fundamentais $|\psi^{(1)}\rangle$ e $|\psi^{(2)}\rangle$. Queremos mostrar que esses dois potenciais não podem levar à mesma densidade $n(\mathbf{r})$ para o estado fundamental. Para isso, vamos usar *reductio ad absurdum*, isto é, vamos tentar mostrar que esses dois potenciais, $v_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r})$ e $v_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})$, levam à mesma densidade $n(\mathbf{r})$ para o estado fundamental.

Como $|\psi^{(2)}\rangle$ não é autoestado fundamental de $\hat{H}^{(1)}$, podemos escrever que:

$$E_0^{(1)} = \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle < \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle, \quad (2.114)$$

onde o lado direito da desigualdade pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle &= \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle + \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} - \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle \\ &= E_0^{(2)} + \int [n^{(2)}(\mathbf{r})v_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - n^{(2)}(\mathbf{r})v_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})] d^3r, \end{aligned} \quad (2.115)$$

ou seja, evidenciando $n^{(2)}(\mathbf{r})$, temos que:

$$\langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(2)} \rangle = E_0^{(2)} + \int n^{(2)}(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - v_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})] d^3r. \quad (2.116)$$

Portanto, a desigualdade (2.114) pode ser reescrita como:

$$E_0^{(1)} < E_0^{(2)} + \int n^{(2)}(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - v_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})] d^3r. \quad (2.117)$$

Da mesma forma, para $\hat{H}^{(2)}$, temos que:

$$E_0^{(2)} = \langle \psi^{(2)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(2)} \rangle < \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(1)} \rangle, \quad (2.118)$$

onde o lado direito da desigualdade pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(1)} \rangle &= \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle + \langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} - \hat{H}^{(1)} | \psi^{(1)} \rangle \\ &= E_0^{(1)} - \int [n^{(1)}(\mathbf{r})v_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - n^{(1)}(\mathbf{r})v_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})] d^3r, \end{aligned} \quad (2.119)$$

ou seja, evidenciando $n^{(1)}(\mathbf{r})$, temos que:

$$\langle \psi^{(1)} | \hat{H}^{(2)} | \psi^{(1)} \rangle = E_0^{(1)} - \int n^{(1)}(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - v_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})] d^3r. \quad (2.120)$$

Portanto, a desigualdade (2.118) pode ser reescrita como:

$$E_0^{(2)} < E_0^{(1)} - \int n^{(1)}(\mathbf{r}) [v_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - v_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})] d^3r. \quad (2.121)$$

Somando as expressões (2.117) e (2.121), temos que:

$$E_0^{(1)} + E_0^{(2)} < E_0^{(2)} + E_0^{(1)} + \int \{ [n^{(2)}(\mathbf{r}) - n^{(1)}(\mathbf{r})] [v_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r}) - v_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})] \} d^3r, \quad (2.122)$$

portanto, se $v_{\text{ext}}^{(1)}(\mathbf{r})$ e $v_{\text{ext}}^{(2)}(\mathbf{r})$ conduzem as densidades às do estado fundamental, $n^{(1)}(\mathbf{r}) = n^{(2)}(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$, a desigualdade (2.117) se torna:

$$E_0^{(1)} + E_0^{(2)} < E_0^{(2)} + E_0^{(1)}, \quad (2.123)$$

o que é um absurdo. Logo, dois potenciais externos não podem corresponder a uma mesma densidade. Isto é, existe uma correspondência unívoca entre a densidade $n_0(\mathbf{r})$ do estado fundamental e o potencial externo $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, como queríamos demonstrar.

Como mencionado anteriormente na subseção (2.1.5), o número de partículas N é determinado pela soma de $n(\mathbf{r})$ em todo o volume. Consequentemente, o Hamiltoniano \hat{H} do sistema multieletrônico e todas as propriedades determinadas por \hat{H} também são determinadas por $n(\mathbf{r})$.

Podemos definir, para um potencial $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, a energia do sistema multieletrônico como um funcional da densidade eletrônica, na forma:

$$E_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r})d^3r + \langle \psi[n(\mathbf{r})] | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi[n(\mathbf{r})] \rangle, \quad (2.124)$$

uma vez que a função de onda ψ claramente é um funcional de $n(\mathbf{r})$. O segundo termo de (2.124) constitui um funcional universal $F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$,

$$F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] = \langle \psi[n(\mathbf{r})] | \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} | \psi[n(\mathbf{r})] \rangle, \quad (2.125)$$

o qual é o mesmo para todos os sistemas, uma vez que a diferença entre eles está no potencial externo $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$.

Segundo Teorema

Teorema: “A energia do estado fundamental obedece ao princípio variacional e é mínima para a densidade correta.”

Demonstração: O princípio de mínima energia é:

$$E [n(\mathbf{r})] \geq E [n_0(\mathbf{r})] \equiv E_0. \quad (2.126)$$

De fato, podemos escrever a energia associada a uma dada densidade $n(\mathbf{r})$ como:

$$E [n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r})d^3r + F_{\text{HK}} [n(\mathbf{r})], \quad (2.127)$$

enquanto, por sua vez, a energia do estado fundamental é:

$$E [n_0(\mathbf{r})] = \int n_0(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r})d^3r + F_{\text{HK}} [n_0(\mathbf{r})]. \quad (2.128)$$

Como $F_{\text{HK}} [n(\mathbf{r})] = F_{\text{HK}} [n_0(\mathbf{r})]$, uma vez que F é um funcional universal, temos, ao subtrair (2.128) de (2.127):

$$E [n(\mathbf{r})] - E [n_0(\mathbf{r})] = \int [n(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) - n_0(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r})] d^3r \geq 0, \quad (2.129)$$

ou seja,

$$E [n(\mathbf{r})] \geq E [n_0(\mathbf{r})] \equiv E_0, \quad (2.130)$$

sendo válida a igualdade em (2.130) somente se $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$, como queríamos demonstrar.

Ao extrair de $F_{\text{HK}} [n(\mathbf{r})]$ suas maiores e mais elementares contribuições, podemos escrever que:

$$F_{\text{HK}} [n(\mathbf{r})] = \langle \hat{T}_S [n(\mathbf{r})] \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{xc}} [n(\mathbf{r})], \quad (2.131)$$

onde $\langle \hat{T}_S [n(\mathbf{r})] \rangle$ é a energia cinética de um sistema multieletrônico não-interagente com densidade $n(\mathbf{r})$. O termo integral representa a interação Coulombiana (clássica) e $E_{\text{xc}} [n(\mathbf{r})]$ é a energia de troca e correlação, onde são inseridos os termos com menores (porém significativas) contribuições, termos esses associados à energia de troca do sistema e à correlação multieletrônica. Ainda, $E_{\text{xc}} [n(\mathbf{r})]$ contabiliza a parte da energia cinética que resulta da diferença entre a energia cinética de um sistema interagente e a energia cinética de um sistema não interagente, além de fornecer uma correção para a autointeração. Com isto, levando (2.131) em (2.124), temos que:

$$E_{\text{HK}} [n(\mathbf{r})] = \langle \hat{T}_S [n(\mathbf{r})] \rangle + \int n(\mathbf{r})v_{\text{ext}}(\mathbf{r})d^3r + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{xc}} [n(\mathbf{r})]. \quad (2.132)$$

Por mais que, em teoria, seja possível determinar todos os observáveis de sistemas multieletrônicos a partir dos teoremas de Hohenberg e Kohn, eles não apresentam uma forma prática de se obter a densidade do estado fundamental. Além disso, não apresentam uma forma explícita para a energia cinética e para a energia de troca e correlação em (2.132).

2.3.3.2 Equações de Kohn-Sham

Uma forma prática de se obter a densidade do estado fundamental é apresentada por Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965), onde é proposto um conjunto de equações autoconsistentes que permitem essa determinação. Esse conjunto de equações, chamadas equações de Kohn-Sham, introduzem orbitais fictícios de partícula única para um gás de elétrons não interagentes e mostram uma forma de mapear a densidade eletrônica real de um sistema multieletrônico a partir desses orbitais fictícios.

A obtenção destas equações se baseia na minimização de (2.132) para cada um dos orbitais de Kohn-Sham, uma vez que a densidade correta $n_0(\mathbf{r})$, relacionada a esses orbitais, deve conduzir o sistema multieletrônico ao seu mínimo de energia. Novamente, através do método dos multiplicadores de Lagrange, podemos minimizar (2.132), preservando o vínculo (neste caso, o número total de elétrons):

$$\int n(\mathbf{r}) d^3r - N = 0. \quad (2.133)$$

Ao definirmos a densidade $n(\mathbf{r})$ em termos dos orbitais de Kohn-Sham, na forma:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n_{\sigma}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^{N^{\sigma}} \sum_{\sigma} |\varphi_j^{(\sigma)}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.134)$$

com $\sigma = \uparrow$ ou \downarrow representando a dependência/polarização de *spin* do sistema multieletrônico e N^{σ} representando o número de elétrons com *spin* σ , somos capazes de obter a expressão:

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_j^{(\sigma)*}(\mathbf{r})} \left[E[\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}] - \sum_{\sigma} \epsilon_j^{(\sigma)} \left(\int n_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r - N^{\sigma} \right) \right] = 0, \quad (2.135)$$

onde $\epsilon_j^{(\sigma)}$ são os multiplicadores de Lagrange. Portanto, temos que:

$$\begin{aligned} & \frac{\delta}{\delta \varphi_j^{(\sigma)*}(\mathbf{r})} \left[E[\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}] - \sum_{\sigma} \epsilon_j^{(\sigma)} \left(\int n_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r - N^{\sigma} \right) \right] \\ &= \frac{\delta \langle \hat{T}_S[\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}] \rangle}{\delta \varphi_j^{(\sigma)*}(\mathbf{r})} + \frac{\delta}{\delta \varphi_j^{(\sigma)*}(\mathbf{r})} \sum_{\sigma} \left[\frac{1}{2} \sum_{\sigma'} \iint \frac{n_{\sigma}(\mathbf{r}) n_{\sigma'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int n_{\sigma}(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r \right] \\ & \quad + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}]}{\delta \varphi_j^{(\sigma)*}(\mathbf{r})} - \frac{\delta}{\delta \varphi_j^{(\sigma)*}(\mathbf{r})} \sum_{\sigma} \left[\epsilon_j^{(\sigma)} \left(\int n_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r - N^{\sigma} \right) \right] \\ &= \frac{\delta}{\delta \varphi_j^{(\sigma)*}(\mathbf{r})} \sum_{\sigma, j} \int \varphi_j^{(\sigma)*}(\mathbf{r}) t_S(\mathbf{r}) \varphi_j^{(\sigma)}(\mathbf{r}) d^3r + \frac{\delta}{\delta \varphi_j^{(\sigma)*}(\mathbf{r})} \sum_{\sigma, \sigma'} \frac{1}{2} \iint \frac{n_{\sigma}(\mathbf{r}) n_{\sigma'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{\delta}{\delta\varphi_j^{(\sigma)*}(\mathbf{r})} \sum_{\sigma} \int n_{\sigma}(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}]}{\delta\varphi_j^{(\sigma)*}(\mathbf{r})} - \frac{\delta}{\delta\varphi_j^{(\sigma)*}(\mathbf{r})} \sum_{\sigma} \left[\epsilon_j^{(\sigma)} \left(\int n_{\sigma}(\mathbf{r}) d^3r - N^{\sigma} \right) \right] \\
& = t_S(\mathbf{r}) \varphi_j^{(\sigma)}(\mathbf{r}) + \left\{ \sum_{\sigma'} \int \frac{n_{\sigma'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}^{(\sigma)}[\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}] \right\} \varphi_j^{(\sigma)}(\mathbf{r}) - \epsilon_j^{(\sigma)} \varphi_j^{(\sigma)}(\mathbf{r}) \\
& = -\frac{1}{2} \nabla^2 \varphi_j^{(\sigma)}(\mathbf{r}) + \left\{ v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}^{(\sigma)}[\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}] \right\} \varphi_j^{(\sigma)}(\mathbf{r}) - \epsilon_j^{(\sigma)} \varphi_j^{(\sigma)}(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.136)
\end{aligned}$$

o que conduz à equação de Kohn-Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{KS}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}) \right] \varphi_j^{(\sigma)}(\mathbf{r}) = \epsilon_j^{(\sigma)} \varphi_j^{(\sigma)}(\mathbf{r}), \quad (2.137)$$

que é semelhante à equação de Schrödinger de partícula única. As soluções dessa equação para cada elétron de Kohn-Sham (partícula fictícia não interagente) fornece os orbitais de Kohn-Sham que, por sua vez, mapeiam a densidade eletrônica do sistema multieletrônico real. O potencial efetivo de Kohn-Sham, $v_{\text{KS}}^{(\sigma)}(\mathbf{r})$, é expresso por:

$$\begin{aligned}
v_{\text{KS}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}) & = v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}^{(\sigma)}[\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}] \\
& = \sum_{\sigma} \int \frac{n_{\sigma'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})}, \quad (2.138)
\end{aligned}$$

onde a interação de troca e correlação do sistema multieletrônico de densidade total $n(\mathbf{r})$ é contabilizada, por meio do potencial de troca e correlação, $V_{\text{xc}}^{(\sigma)}[\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}]$, que pode ser expresso por:

$$V_{\text{xc}}^{(\sigma)}[\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}] = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}]}{\delta n_{\sigma}(\mathbf{r})}. \quad (2.139)$$

As equações (2.134), (2.137) e (2.139) constituem o conjunto de equações de Kohn-Sham, as quais são resolvidas de forma autoconsistente, uma vez que a descrição do potencial efetivo $v_{\text{KS}}^{(\sigma)}(\mathbf{r})$ necessita do conhecimento prévio da densidade eletrônica do sistema multieletrônico.

Uma vez obtida, de forma autoconsistente, a densidade eletrônica total $n(\mathbf{r})$ correta, a energia do estado fundamental pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
E & = \langle \hat{T}_S [\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}] \rangle + \sum_{\sigma} \int n_{\sigma}(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d^3r + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \iint \frac{n_{\sigma}(\mathbf{r}) n_{\sigma'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + E_{\text{xc}} [\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}] \\
& = \langle \hat{T}_S [\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}] \rangle + \sum_{\sigma} \int n_{\sigma}(\mathbf{r}) \left\{ v_{\text{KS}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}) - v_{\text{H}}(\mathbf{r}) - V_{\text{xc}}^{(\sigma)}[\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}] \right\} d^3r + E_{\text{xc}} [\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}] \\
& + \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \iint \frac{n_{\sigma}(\mathbf{r}) n_{\sigma'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' = \sum_{\sigma, j} \int \varphi_j^{(\sigma)*}(\mathbf{r}) t_S(\mathbf{r}) \varphi_j^{(\sigma)}(\mathbf{r}) d^3r + \sum_{\sigma} \int n_{\sigma}(\mathbf{r}) v_{\text{KS}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}) d^3r \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \iint \frac{n_{\sigma}(\mathbf{r}) n_{\sigma'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' - \sum_{\sigma} \int n_{\sigma}(\mathbf{r}) V_{\text{xc}}^{(\sigma)}[\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}] d^3r + E_{\text{xc}} [\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}] \\
& = \sum_{\sigma, j} \epsilon_j^{(\sigma)} - \frac{1}{2} \sum_{\sigma, \sigma'} \iint \frac{n_{\sigma}(\mathbf{r}) n_{\sigma'}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' - \sum_{\sigma} \int n_{\sigma}(\mathbf{r}) V_{\text{xc}}^{(\sigma)}[\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}] d^3r + E_{\text{xc}} [\{n_{\sigma}(\mathbf{r})\}], \quad (2.140)
\end{aligned}$$

onde, na equação (2.140), o primeiro termo do lado direito realiza uma soma sobre todos os estados ocupados.

As equações de Kohn-Sham podem ou não serem tratadas relativisticamente, podendo inclusive receber tratamento escalar-relativístico, de maneira que não sejam incorporadas nelas a descrição relativisticamente completa. No entanto, para sistemas metálicos de grande carga nuclear, como metais pesados, o que inclui metais de transição do final do grupo d e metais do grupo f , os efeitos relativísticos se tornam mais relevantes. Isso ocorre devido a alta blindagem à carga nuclear que os elétrons ocupantes de orbitais d e f propiciam aos elétrons de valência, de forma que esses elétrons de valência sejam mais energéticos e se movam com velocidades relativísticas. Para esses casos, correções relativísticas, como o acoplamento *spin*-órbita (SOC, do inglês *Spin-Orbit Coupling*) (BLUME; WATSON; PEIERLS, 1962) devem ser implementadas para uma melhor descrição das propriedades desses sistemas.

2.3.4 Funcionais de Troca e Correlação

Por ser uma teoria exata, a DFT deve fornecer a energia exata do estado fundamental de qualquer sistema multieletrônico. Para isso, o termo de troca e correlação exato deve ser conhecido. Podemos reescrever o funcional de troca e correlação, ao tratarmos de um potencial local, como:

$$E_{xc}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] = \sum_\sigma \int n_\sigma(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] d^3r, \quad (2.141)$$

onde $\epsilon_{xc}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}]$ é a densidade de energia de troca e correlação local exata, de um gás não homogêneo com densidades $\{n_\sigma(\mathbf{r})\}$, a qual pode ser dividida ainda em dois fatores, na forma:

$$\epsilon_{xc}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] = \epsilon_x[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] + \epsilon_c[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}], \quad (2.142)$$

constituindo respectivamente os termos de densidade de troca e de correlação exatos do sistema, de forma que:

$$E_{xc}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] = \sum_\sigma \left\{ \int n_\sigma(\mathbf{r}) \epsilon_x[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] d^3r + \int n_\sigma(\mathbf{r}) \epsilon_c[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] d^3r \right\}. \quad (2.143)$$

Definimos também, para um sistema multieletrônico, a polarização de *spin* fracionária, na forma:

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{n_\uparrow(\mathbf{r}) - n_\downarrow(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}, \quad (2.144)$$

a qual indica o grau de alinhamento de *spin* e, portanto, fornece uma medida do desequilíbrio na população de estados de *spin* no sistema.

2.3.4.1 Aproximação de Densidade Local de *Spin*

Um dos principais desafios da DFT está no estabelecimento de um termo funcional para a energia de troca e correlação, que não pode ser explicitamente escrita em sua

forma exata. Neste contexto, aproximações são necessárias para tentar descrevê-la com maior precisão. Uma primeira aproximação simples a ser aplicada é a Aproximação de Densidade Local de *Spin* (LSDA, do inglês *Local-Spin Density Approximation*) (PERDEW; ZUNGER, 1981). Nesta aproximação, cada pequena região espacial de um sistema não homogêneo é tratada localmente como sendo a de um gás de elétrons homogêneo, com densidade (aproximadamente) constante.

Portanto, a energia de troca e correlação desse sistema pode ser substituída localmente pela energia de troca e correlação de um gás de elétrons homogêneo com as mesmas densidades $\{n_\sigma(\mathbf{r})\}$, de forma que:

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\text{LSDA}}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] &= \sum_\sigma \int n_\sigma(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] d^3r \\ &= \sum_\sigma \left\{ \int n_\sigma(\mathbf{r}) \epsilon_x^{\text{hom}}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] d^3r + \int n_\sigma(\mathbf{r}) \epsilon_c^{\text{hom}}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] d^3r \right\}, \end{aligned} \quad (2.145)$$

onde $\epsilon_x^{\text{hom}}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}]$ e $\epsilon_c^{\text{hom}}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}]$ constituem as densidades de energia de troca e de correlação local de um gás homogêneo com densidades $\{n_\sigma(\mathbf{r})\}$. Nessa aproximação, o potencial de troca e correlação, $V_{xc}^{(\sigma)\text{LSDA}}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}]$, pode ser escrito como:

$$\begin{aligned} V_{xc}^{(\sigma)\text{LSDA}}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] &= \frac{\delta}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} \sum_\sigma \int n_\sigma(\mathbf{r}) \left\{ \epsilon_x^{\text{hom}}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] + \epsilon_c^{\text{hom}}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] \right\} d^3r \\ &= \underbrace{\epsilon_x^{\text{hom}}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] + n_\sigma(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_x^{\text{hom}}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})}}_{\text{(termo de troca)}} + \underbrace{\epsilon_c^{\text{hom}}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] + n_\sigma(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_c^{\text{hom}}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}]}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})}}_{\text{(termo de correlação)}}, \end{aligned} \quad (2.146)$$

restando apenas a determinação aproximada da densidade de troca e correlação. Através da simplificação do modelo de Hartree-Fock para elétrons livres (SLATER, 1951), temos que a densidade de energia de um gás de elétrons pode ser escrita na forma:

$$\epsilon_{\text{HF}} = \underbrace{\epsilon_{\text{TF}}}_{\text{(gás de Fermi)}} + \underbrace{\epsilon_x^{\text{hom}}}_{\text{(termo de troca)}} = \frac{3}{10} \sum_\sigma k_\sigma^2 - \frac{3}{4\pi} \sum_\sigma k_\sigma, \quad (2.147)$$

onde k_σ é o módulo do vetor de onda associado a partículas com *spin* σ . Podemos considerar a polarização de *spin* em (2.94), de forma que:

$$\ln \Xi = \sum_\sigma \frac{V}{8\pi^3} \int \ln \left[1 + e^{-\left(\frac{k_\sigma^2}{2} - \mu\right)/k_B T} \right] d^3k, \quad (2.148)$$

que nos permite escrever a densidade eletrônica de um gás de elétrons completamente degenerado e com polarização de *spin* como:

$$n = \sum_\sigma n_\sigma = -\frac{k_B T}{V} \frac{\partial(\ln \Xi)}{\partial \mu} = \frac{1}{\sqrt{2\pi^4}} \sum_\sigma \int_0^{E_F^{(\sigma)}} E^{1/2} dE, \quad (2.149)$$

o que implica que a densidade de elétrons com um dado *spin* σ é:

$$n_\sigma = \frac{1}{6\pi^2} \left[2E_F^{(\sigma)} \right]^{3/2}, \quad (2.150)$$

assim, resultando em um número de onda associado, na forma:

$$k_\sigma = [6\pi^2 n_\sigma(\mathbf{r})]^{1/3}. \quad (2.151)$$

Portanto, levando (2.151) em (2.147), finalmente obtemos o termo de troca (OVERHAUSER, 1962):

$$\epsilon_x^{\text{hom}} [\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] = -\frac{3}{4} \sum_\sigma \left\{ \frac{6}{\pi} n_\sigma(\mathbf{r}) \right\}^{1/3}, \quad (2.152)$$

constituindo assim a parte de troca em (2.145). Por sua vez, a correlação não possui uma forma exata. Porém, a partir de 1980, simulações de Monte Carlo Quântico (CEPERLEY; ALDER, 1980) começaram a ser utilizadas, devido sua capacidade de fornecer excelentes aproximações para o termo de correlação de um gás de elétrons homogêneo. Uma expressão para a correlação, proposta por Vosko, Wilk e Nusair (VOSKO; WILK; NUSAIR, 1980), é largamente utilizada, e tem a forma:

$$\begin{aligned} \epsilon_c^{\text{hom}} = & \frac{A}{2} \left\{ \ln \left[\frac{x^2}{X(x)} \right] + \frac{2b}{Q} \arctan \left(\frac{Q}{2x+b} \right) \right\} \\ & - \frac{A}{2} \frac{bx_0}{X(x_0)} \left\{ \ln \left[\frac{(x-x_0)^2}{X(x)} \right] + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \arctan \left(\frac{Q}{2x+b} \right) \right\}, \end{aligned} \quad (2.153)$$

onde os parâmetros ajustados correspondem a $x = (3\pi n(\mathbf{r})/4)^{1/6}$, $X(x) = x^2 + bx + c$, $Q = \sqrt{4c - b^2}$, $A = 0,0621814$, $x_0 = -0,409286$, $b = 13,0720$ e $c = 42,7198$.

2.3.4.2 Aproximação por Gradiente Generalizado

Além da LSDA, que trata a densidade eletrônica de maneira local, existem aproximações que buscam considerar a não localidade do funcional de troca e correlação, como a expansão de gradiente (GE, do inglês *Gradient Expansion*) (PERDEW; LANGRETH, 1977), que é uma expansão em primeira e segunda ordem da densidade eletrônica local, e a aproximação por gradiente generalizado (GGA, do inglês *Generalized-Gradient Approximation*) (PERDEW et al., 1992), ambas aproximações semilocais. Aqui, focaremos em descrever com mais detalhes funcionais baseados na GGA.

Nesta aproximação, o funcional de troca e correlação pode ser escrito como:

$$E_{xc}^{\text{GGA}} [\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] = \int f(\{n_\sigma(\mathbf{r})\}, \{\nabla n_\sigma(\mathbf{r})\}) d^3r, \quad (2.154)$$

com o potencial associado na forma:

$$V_{xc}^{(\sigma) \text{GGA}} [\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] = \frac{\delta f}{\delta n_\sigma(\mathbf{r})} - \nabla \left[\frac{\delta f}{\delta \nabla n_\sigma(\mathbf{r})} \right], \quad (2.155)$$

onde $\{\nabla n_\sigma(\mathbf{r})\}$ corresponde aos gradientes das densidades eletrônicas $\{n_\sigma(\mathbf{r})\}$. Existem diversas proposições para a função f , que não é única, visando uma aproximação mais adequada para o funcional. A GGA pode ser entendida como uma aproximação de segunda

ordem de uma série de Taylor, onde a LSDA constitui o termo de primeira ordem, e os funcionais baseados na GGA podem, em geral, ser expressos em termos de um fator de intensificação (“*enhancement factor*”), F_{xc} , que é composto por funções analíticas usadas para descrever efeitos de não homogeneidade e destacar a contribuição dos gradientes da densidade. Dessa forma, podemos escrever (2.154) como:

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\{n(\mathbf{r})\}] = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2)^{1/3} \int [n(\mathbf{r})]^{4/3} F_{xc}(s) d^3r, \quad (2.156)$$

onde $n(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica de um sistema multieletrônico não polarizado em *spin* e s é definido como o gradiente reduzido da densidade, na forma:

$$s = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2(3\pi^2)^{1/3} [n(\mathbf{r})]^{4/3}} \equiv \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_F n(\mathbf{r})}, \quad (2.157)$$

sendo k_F o módulo do vetor de onda de Fermi.

Uma das mais bem estabelecidas aproximações foi proposta em 1996 por Perdew, Burke e Ernzerhof. Com o funcional PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), a energia de troca pode ser escrita na forma:

$$E_x^{\text{PBE}}[\{n_\sigma(\mathbf{r})\}] = \frac{1}{2} \sum_\sigma E_x[2n_\sigma(\mathbf{r})], \quad (2.158)$$

onde:

$$E_x[n(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4\pi}(3\pi^2)^{1/3} \int [n(\mathbf{r})]^{4/3} F_x(s) d^3r, \quad (2.159)$$

que corresponde a troca de um gás homogêneo não polarizado. Nesta conjectura, o fator de *enhancement* é expresso, independentemente de parâmetros empíricos, na forma:

$$F_x(s) = 1 + a - \frac{a^2}{a + \mu s^2}, \quad (2.160)$$

com $a = 0,804$ e $\mu = 0,21951$ e s definido por (2.157). Por sua vez, o termo de correlação pode ser expresso na forma:

$$E_c[n(\mathbf{r})] = \int n(\mathbf{r}) \left\{ \epsilon_c^{\text{hom}}[n(\mathbf{r})] + H_0^{\text{PBE}}(r_s, t, \zeta) \right\} d^3r, \quad (2.161)$$

onde $\epsilon_c^{\text{hom}}[n(\mathbf{r})]$ é a correlação homogênea, definida em (2.153), e $H_0^{\text{PBE}}(r_s, t, \zeta)$ é uma função que depende de r_s , que é o raio de Wigner-Seitz (raio de uma esfera ocupada por, aproximadamente, um elétron), de t , que é chamado de “*screening*” e representa um gradiente de densidade adimensional, na forma:

$$t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_s n(\mathbf{r})}, \quad (2.162)$$

com $k_s = \sqrt{4k_F/\pi}$ e de ζ , definida em (2.144). Wang e Perdew, com o PW91 (WANG; PERDEW, 1991), já haviam considerado uma função de polarização de *spin*, expressa por:

$$g(\zeta) = \frac{[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}]}{2}, \quad (2.163)$$

e então Perdew, Burke e Ernzerhof, em mãos desse resultado, consideraram $H_0^{\text{PBE}}(r_s, t, \zeta)$, em termos de $g(\zeta) = g$, na forma (PERDEW et al., 1992):

$$H_0^{\text{PBE}}(r_s, t, \zeta) = g^3 \frac{\beta_0^2}{2\alpha_0} \ln \left[1 + \frac{2\alpha_0}{\beta_0} \frac{t^2 + At^4}{1 + At^2 + A^2t^4} \right], \quad (2.164)$$

com $\alpha_0 = 0,09$, $\beta_0 = \nu C_0(0)$, $\nu = 15,75592$, $C_0(0) = 0,004235$ e A determinado por:

$$A = \frac{2\alpha_0/\beta_0}{e^{-2\epsilon_c^{\text{hom}}\alpha_0/\beta_0g^3} - 1}, \quad (2.165)$$

assim, estabelecendo e tornando prático o funcional DFT-PBE.

2.4 Correção de Dispersão de London (DFT+D3)

O método DFT+D3 (GRIMME, 2010) é utilizado em cálculos de estrutura eletrônica envolvendo a descrição de propriedades de sistemas moleculares (MOELLMANN; GRIMME, 2014). Cálculos de DFT-PBE (GGA) tendem, em geral, a subestimar valores de energia de ligação (ROPO; KOKKO; VITOS, 2008), principalmente em sistemas materiais governados por forças de London (interações de dispersão).

Além da correção DFT+D3, existem várias outras correções disponíveis para a descrição das interações de dispersão em cálculos de estrutura eletrônica baseados em DFT, tais como a DFT+D (GRIMME, 2004), DFT+D2 (GRIMME, 2006), DFT+D3(BJ) (GRIMME; EHRLICH; GOERIGK, 2011), MBD (sigla em inglês de *many-body dispersion*) (AMBROSETTI et al., 2014), TS (TKATCHENKO; SCHEFFLER, 2009) e TS-SCS (TKATCHENKO et al., 2012) (sigla em inglês de *self-consistent screening*), entre outras. Porém, a literatura sugere que, entre essas famílias de correções, a correção DFT+D3 é a mais adequada para sistemas como NC metálicos (GUEDES-SOBRINHO et al., 2022; PIOTROWSKI et al., 2022).

Nesse contexto, a correção DFT+D3 fornece a inclusão de interações fracas e de longo alcance, que são da família de correções de van der Waals (vdW). A correção é baseada em um modelo semi-empírico, e atua como uma correção categórica para a energia de ligação dos 94 primeiros elementos da tabela periódica (GOERIGK, 2017).

2.4.1 Parâmetros de Correção

Nesta aproximação, a energia total corrigida, considerando as interações de dispersão de van der Waals, $E_{\text{DFT+D3}}$, é dada por:

$$E_{\text{DFT+D3}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}}^{\text{D3}}, \quad (2.166)$$

onde E_{DFT} é a energia total obtida através da solução das equações de Kohn-Sham (neste caso, utilizando o funcional DFT-PBE) e $E_{\text{disp}}^{\text{D3}}$ é descrita por:

$$E_{\text{disp}}^{\text{D3}} = -\frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \sum_{n=6;8} s_n \frac{C_n^{ij}}{R_{ij}^n} f_{\text{damp},n}^{\text{D3}}(R_{ij}), \quad (2.167)$$

onde $E_{\text{disp}}^{\text{D3}}$ representa a contribuição total de dispersão, N representa o número total de átomos no sistema, C_n^{ij} representam os coeficientes de dispersão interatômica, R_{ij} é a distância entre os átomos, s_n representa parâmetros de dimensionamento, dependentes do funcional utilizado e $f_{\text{damp},n}^{\text{D3}}(R_{ij})$ representa o fator de amortecimento (*damping*) associado, utilizado para determinar o alcance da correção de dispersão. Portanto, realizando a soma sobre os termos de 6^a e 8^a ordem, escrevemos:

$$E_{\text{DFT+D3}} = E_{\text{DFT}} - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \left[s_6 \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{damp},6}^{\text{D3}}(R_{ij}) + s_8 \frac{C_8^{ij}}{R_{ij}^8} f_{\text{damp},8}^{\text{D3}}(R_{ij}) \right], \quad (2.168)$$

com a função de *damping* $f_{\text{damp},n}^{\text{D3}}(R_{ij})$ expressa por:

$$f_{\text{damp},n}^{\text{D3}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + 6 \left(R_{ij} / s_{r,n} R_0^{ij} \right)^{-\alpha_n}}, \quad (2.169)$$

onde o parâmetro $s_{r,n}$ é o fator de dimensionamento dependente da ordem dos raios de corte R_0^{ij} , que são valores críticos de distância além das quais a interação de dispersão dos pares é considerada negligenciável, R_{ij} tem dimensões da ordem dos valores típicos de comprimentos de ligações covalentes e α_n controla a inclinação das funções de *damping*.

O coeficiente $s_{r,6}$ é otimizado (ao valor de 1,217) por meio de mínimos quadrados e $s_{r,8}$ é fixado em 1 (GRIMME, 2010). Portanto, para o termo de 6^a ordem (de longo alcance), temos que a função $f_{\text{damp},6}^{\text{D3}}(R_{ij})$ pode ser expressa na forma:

$$f_{\text{damp},6}^{\text{D3}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + 6 \left(R_{ij} / s_{r,6} R_0^{ij} \right)^{-\alpha_6}}, \quad (2.170)$$

e, por sua vez, o termo de 8^a ordem é expressa da forma:

$$f_{\text{damp},8}^{\text{D3}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + 6 \left(R_{ij} / R_0^{ij} \right)^{-(\alpha_6+2)}}, \quad (2.171)$$

onde $\alpha_8 = \alpha_6 + 2$ e $\alpha_6 = 14$ (GRIMME, 2010). Os parâmetros de inclinação são ajustados manualmente, até que as correções de dispersão sejam menores que 1% do valor máximo da dispersão, considerando valores típicos de comprimentos de ligações covalentes. Os coeficientes C_8^{ij} são calculados baseados na relação recursiva:

$$C_8^{ij} = 3C_6^{ij} \sqrt{Q_i Q_j}, \quad (2.172)$$

onde os termos Q_i são dados na forma:

$$Q_i = \frac{1}{2} Z_i \frac{\langle r^4 \rangle_i}{\langle r^2 \rangle_i}, \quad (2.173)$$

sendo Z a carga nuclear, $\langle r^4 \rangle_i$ os valores esperados de ordem quadrupolar e $\langle r^2 \rangle_i$ os valores esperados na ordem de momento dipolar, derivados por meio das densidades atômicas e tabelados para alguns sistemas (STARKSCHALL; GORDON, 1972).

Para um sistema molecular, por exemplo, a literatura (MAVROYANNIS; STEPHEN, 1962) sugere uma descrição do coeficiente C_6^{ij} em termos das polarizabilidades eletrônicas p_i e p_j e dos potenciais de ionização I_i e I_j , na forma:

$$C_6^{ij} = \frac{3}{2} \langle p_i \rangle \langle p_j \rangle \frac{I_i I_j}{I_i + I_j}, \quad (2.174)$$

onde $\langle p_i \rangle$ e $\langle p_j \rangle$ correspondem à polarizabilidade eletrônica média de cada par interagente. Ainda, os coeficientes s_6 e s_8 são otimizados para 0,75 (GRIMME, 2006) e 0,722 (GRIMME, 2010), respectivamente.

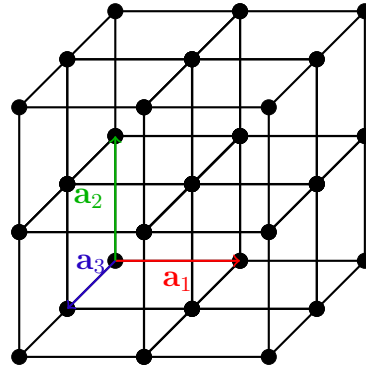
2.5 Sistemas Periódicos e Não Periódicos

As resoluções de problemas envolvendo sistemas periódicos e não periódicos são tópicos fundamentais na Física do Estado Sólido. Os sistemas ditos periódicos são caracterizados por estruturas cristalinas que exibem padrões regulares de repetição de átomos em uma rede tridimensional, como as redes de Bravais⁴. Essas repetições periódicas resultam em propriedades específicas para esses sistemas, como padrões distintos de difração de raios-X e formação de bandas de energia eletrônica bem definidas (KITTEL, 2004). Em contraste, sistemas não periódicos são aqueles em que a estrutura não apresenta um padrão regular de repetição, como é o caso dos sistemas finitos aqui estudados. Embora esses materiais possam apresentar estruturas não bem ordenadas, a proporção significativa entre o número de átomos de superfície e o número de átomos internos ao volume possibilita uma interação mais ativa com o ambiente.

Um sistema cristalino pode ser compreendido como uma replicação periódica, infinita e tridimensional de uma célula unitária. Esta consideração é coerente com o fato de que uma célula unitária é composta por uma pequena quantidade de átomos, quando comparada a um cristal, que possui uma quantidade de átomos da ordem do número de Avogadro (cerca de $\approx 10^{23}$ átomos) por cm^3 (ASHCROFT; MERMIN, 1976). A partir desta consideração, as soluções das equações de Kohn-Sham se tornam mais simples de serem obtidas, uma vez que o problema multieletrônico infinito é reduzido substancialmente para um problema multieletrônico mais simples, envolvendo uma quantidade menor de átomos. Qualquer estrutura cristalina e periódica pode ser representada a partir de uma rede de Bravais, como mostra a Figura 5.

⁴ As redes de Bravais formam um conceito importante na descrição de estruturas cristalinas em Física do Estado Sólido. Elas são usadas para descrever a disposição geométrica de átomos em um cristal em termos de uma célula unitária primitiva (menor unidade de repetição capaz de representar a estrutura cristalina) que se repete no espaço para formar a estrutura cristalina completa (KITTEL, 2004; ASHCROFT; MERMIN, 1976).

Figura 5 – Representação de uma rede de Bravais cúbica simples. Os vetores da célula primitiva são representados por \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 .



Fonte: Adaptado de (KITTEL, 2004).

Com isto, podemos considerar, para o sistema cristalino, um potencial (externo) periódico $V(\mathbf{r})$, que tem a seguinte propriedade (exemplificada na Figura 6):

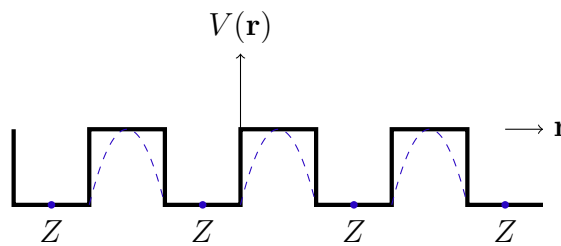
$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}), \quad (2.175)$$

onde \mathbf{R} é o vetor de translação da rede primitiva formada pela combinação linear dos vetores de base \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 e \mathbf{a}_3 , e é representado por:

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3, \quad (2.176)$$

onde n_1 , n_2 e n_3 são inteiros e representam a periodicidade direcional da rede.

Figura 6 – Representação simplificada de um potencial periódico. O potencial em um sistema cristalino pode ser visto como periódico (em azul). Os pontos marcados em Z representam cada sítio atômico.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Por ser periódico, o potencial pode ser escrito por meio de uma série de Fourier, em termos dos vetores de onda \mathbf{k} , que são os vetores da rede recíproca e formam um subconjunto dos vetores do espaço recíproco, na forma:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} V_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.177)$$

onde $V_{\mathbf{k}}$ são os coeficientes de Fourier, dados por:

$$V_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\nu} \int V(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} d^3r, \quad (2.178)$$

sendo a integração realizada sobre o volume da célula unitária real, ν . Desta forma, estabelecemos uma relação mútua entre o espaço real e o espaço recíproco. Definimos, portanto, o vetor de translação da rede recíproca, \mathbf{G} , que é escrito em termos dos vetores da rede recíproca, \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 , na forma:

$$\mathbf{G} = n_1\mathbf{b}_1 + n_2\mathbf{b}_2 + n_3\mathbf{b}_3, \quad (2.179)$$

e se relaciona com a rede real através da relação:

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij}. \quad (2.180)$$

Assim, como no espaço real, o volume da célula unitária da rede recíproca, $\Omega = (2\pi)^3/\nu$, que é chamada 1ª zona de Brillouin, encerra todo o conteúdo não equivalente.

2.5.1 Teorema de Bloch

O operador Hamiltoniano \hat{H} é um invariante translacional, quando tratado em uma rede periódica. Com isto, todas as propriedades determinadas através de \hat{H} também possuem invariância translacional nesta rede. Através do Teorema de Bloch (BLOCH, 1928), reduzimos o problema em determinar infinitas funções de onda, em uma base infinita, em um problema de determinar um número finito de funções de onda, com infinitos pontos \mathbf{k} dentro da 1ª zona de Brillouin.

Teorema de Bloch

Teorema (ASHCROFT; MERMIN, 1976): “Os autoestados $\psi_n^{(\sigma)}(\mathbf{r})$ de um elétron sob um potencial periódico, na forma $V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r})$, podem ser descritos em termos de uma onda plana e de uma função com a periodicidade da rede de Bravais, na forma:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}), \quad (2.181)$$

onde \mathbf{k} é o vetor de onda na 1ª zona de Brillouin,

$$u_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}), \quad (2.182)$$

e \mathbf{R} é o vetor de translação da rede de Bravais.”

Demonstração: Qualquer função de onda que satisfaça a condição periódica de contorno (condição de Born-von-Karman) pode ser expandida em termos de ondas planas que satisfaçam as mesmas condições. Portanto, temos que:

$$\psi_n^{(\sigma)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{q}} c_{n,\mathbf{q}}^{(\sigma)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.183)$$

com coeficientes $c_{n,\mathbf{q}}^{(\sigma)}$ e normalizada na região da primeira zona de Brillouin, Ω .

Levando na equação de Schrödinger unidimensional, obtemos:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2\psi_n^{(\sigma)}(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi_n^{(\sigma)}(\mathbf{r}) = \varepsilon_n^{(\sigma)}\psi_n^{(\sigma)}(\mathbf{r}), \quad (2.184)$$

ou, ainda:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{q}} \left(\frac{q^2}{2} - \varepsilon_n^{(\sigma)} \right) c_{n,\mathbf{q}}^{(\sigma)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} + \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{q}} \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{q}}^{(\sigma)} e^{i(-\mathbf{G}+\mathbf{q})\cdot\mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} \left[\frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2} - \varepsilon_n^{(\sigma)} \right] c_{(n,\mathbf{k},\mathbf{G})}^{(\sigma)} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} + \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} c_{(n,\mathbf{k},\mathbf{G})}^{(\sigma)} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} e^{i(\mathbf{G}-\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{k}} c_{(n,\mathbf{k},\mathbf{G})}^{(\sigma)} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \left\{ \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2} - \varepsilon_n^{(\sigma)} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right\} = 0, \end{aligned} \quad (2.185)$$

que pode ser vista como a representação de uma equação de Schrödinger no espaço de momento e implica que, se:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{(n,\mathbf{k},\mathbf{G})}^{(\sigma)} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.186)$$

considerando o fato que a soma em \mathbf{k} ou em \mathbf{G} não difere, então:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}) = \frac{e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{(n,\mathbf{k},\mathbf{G})}^{(\sigma)} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.187)$$

onde a soma descreve a função periódica $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, na forma:

$$u_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{(n,\mathbf{k},\mathbf{G})}^{(\sigma)} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.188)$$

e, portanto, a função de onda que descreve o autoestado monoelétrônico pode ser escrita como:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}). \quad (2.189)$$

Note então que, pela periodicidade de $u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, podemos escrever:

$$\begin{aligned} \psi_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} u_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}) \\ \therefore \psi_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) &= e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \psi_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (2.190)$$

encerrando assim o que buscávamos demonstrar.

Com isto, para um sistema periódico, a densidade de probabilidade se preserva mediante a uma translação na rede, de forma que:

$$|\psi_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r} + \mathbf{R})|^2 = |\psi_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.191)$$

o que permite que as condições de contorno periódicas sejam devidamente aplicadas. Para sistemas não periódicos, como clusters e moléculas, tais condições ainda podem ser

utilizadas, desde que agora uma supercélula seja utilizada e englobe todas as características não equivalentes desses sistemas. Além disso, a supercélula deve dispor de regiões de vácuo em tamanho suficiente para que não haja interação entre o conteúdo não periódico e sua imagem periódica replicada tridimensionalmente.

Observe que, por (2.185), obtemos uma equação para os coeficientes $c_{(n,\mathbf{k},\mathbf{G})}^{(\sigma)}$, que pode ser expressa por:

$$\left\{ \frac{(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2}{2} + \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \right\} c_{(n,\mathbf{k},\mathbf{G})}^{(\sigma)} = \varepsilon_n c_{(n,\mathbf{k},\mathbf{G})}^{(\sigma)}, \quad (2.192)$$

cuja minimização deve fornecer a energia mínima do sistema. Na prática, expandimos as funções de Bloch em um conjunto base. Neste caso, as funções de base são ondas planas (ASHCROFT; MERMIN, 1976) e, portanto, podemos expandir as funções de Bloch na forma (2.186):

$$\psi_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_{(n,\mathbf{k},\mathbf{G})}^{(\sigma)} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.193)$$

através de uma soma infinita no espaço recíproco. A depender da precisão requerida, podemos reduzir a soma infinita a uma soma finita de termos, truncando a soma em um dado valor de corte. Neste caso, apenas funções de onda com energias cinéticas abaixo de um valor de corte são consideradas e, portanto, a soma em (2.193) pode ser reescrita como:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G} < \mathbf{G}_c} c_{(n,\mathbf{k},\mathbf{G})}^{(\sigma)} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.194)$$

onde os vetores recíprocos de corte se relacionam com a energia de corte (E_c) por:

$$E_c = \frac{|\mathbf{k} + \mathbf{G}_c|^2}{2}. \quad (2.195)$$

Quanto maior o número de ondas planas, maior a energia de corte e, conseqüentemente, maior a precisão obtida para os cálculos dos orbitais de Kohn-Sham.

As somas sobre os estados que definem quantidades físicas importantes como a densidade eletrônica, energia total, entre outras, correspondem à integrais sobre a zona de Brillouin. Nesse contexto, a densidade eletrônica é determinada por:

$$n(\mathbf{r}) = \frac{1}{\Omega_{ZB}} \sum_{n,\sigma} \int_{ZB} f_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)} |\psi_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r})|^2 d^3k, \quad (2.196)$$

onde $f_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}$ correspondem ao número de ocupação dos estados n, \mathbf{k}, σ . A depender da simetria da célula (ou supercélula), a integração pode ser realizada em uma região menor que a zona de Brillouin, desde que carregue toda a informação de simetria do sistema; essa região é a chamada zona de Brillouin irredutível.

Se considerarmos o fato de que funções de onda para pontos \mathbf{k} próximos são idênticas, podemos representar funções sobre uma dada região do espaço recíproco por

funções em um único ponto \mathbf{k} desta região. Com isto, a integral em (2.196) pode ser escrita como uma soma discreta:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} \sum_{n,\sigma} \omega_{\mathbf{k}} f_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)} |\psi_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.197)$$

onde $\omega_{\mathbf{k}}$ são os pesos para cada ponto \mathbf{k} especial. Nesse contexto, se torna importante notar que, a depender do tamanho da célula unitária, maior ou menor o volume da zona de Brillouin e, conseqüentemente, mais ou menos pontos \mathbf{k} se tornam necessários (lembrando que quão maior é a célula unitária no espaço real, menor se torna a sua projeção no espaço recíproco).

Uma técnica utilizando pontos \mathbf{k} especiais foi proposta por Monkhorst e Pack (MONKHORST; PACK, 1976), sistematizando a escolha de pontos dentro da zona de Brillouin, de forma a reescrever a soma (2.196) como uma soma discreta de pontos \mathbf{k} especiais (2.197). Nesta conjectura, a malha de pontos igualmente espaçados é escrita em termos do vetor de onda $\mathbf{k}_{p,r,s}$, que é construído como:

$$\mathbf{k}_{p,r,s} = u_p \mathbf{b}_1 + u_r \mathbf{b}_2 + u_s \mathbf{b}_3, \quad (2.198)$$

onde \mathbf{b}_1 , \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 são os vetores da rede recíproca, os valores de u_p , u_r e u_s são dados analogamente por:

$$u_r = \frac{2r - q_r - 1}{2q_r}, \text{ com } r = 1, 2, 3, \dots, q_r, \quad (2.199)$$

e q_r representa o número de pontos \mathbf{k} especiais na direção de \mathbf{r} .

2.6 Projetor de Ondas Aumentadas

Os orbitais multieletrônicos podem ser obtidos de forma numérica para sistemas moleculares e de poucos átomos (BECKE, 1982; BECKE, 1983), como exemplificado na subseção 2.1.3. Para sistemas maiores, a tentativa numérica se torna inviável, porém, se tratando de sistemas periódicos, os orbitais de Kohn-Sham podem ser expandidos em uma base, assim como em (2.193), de forma generalizada:

$$\psi_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{(n,\mathbf{k},\mathbf{G})}^{(\sigma)} \varphi_{(n,\mathbf{k},\mathbf{G})}^{(\sigma)}(\mathbf{r}), \quad (2.200)$$

onde $\{\varphi_{(n,\mathbf{k},\mathbf{G})}^{(\sigma)}\}$ forma o conjunto base dos orbitais de Kohn-Sham.

2.6.1 Pseudopotenciais e Pseudofunções

O comportamento diferenciado dos elétrons próximos a região nuclear (também chamada região de caroço ou *core*) em relação aos elétrons da região intersticial pode ser considerado neste contexto. Os elétrons de valência estão mais fracamente sujeitos ao

potencial nuclear em relação aos elétrons mais próximos aos núcleos. Consequentemente, eles são os principais responsáveis pelas interações químicas e, por sua vez, pela formação de sólidos e sistemas moleculares em geral. Os elétrons de valência, além de sujeitos a um potencial atrativo devido aos núcleos atômicos, estão submetidos a um potencial repulsivo em relação aos elétrons de caroço. Essa separação resulta em um potencial efetivo mais bem comportado e suave para os elétrons de valência e, a esse potencial efetivo, damos o nome de pseudopotencial.

A teoria de pseudopotenciais (PICKETT, 1989; PAYNE et al., 1992) simplifica a descrição física de sistemas multieletrônicos e os cálculos envolvendo estrutura eletrônica. Neste contexto, apenas os elétrons de valência são considerados explicitamente, reduzindo um problema de N elétrons em um problema de um pequeno número de elétrons de valência para diferentes ambientes químicos. Além disso, a região do caroço é aproximada como congelada, ou seja, o caroço não é afetado de forma significativa pelo rearranjo eletrônico da camada de valência. Com isto, podemos concluir que a função de onda real $|\psi\rangle$, também conhecida como função *all-electrons*, apresenta um comportamento diferenciado na região atômica (de caroço) em relação a região intersticial, de forma que podemos associar a essa função uma pseudofunção $|\tilde{\psi}\rangle$. A pseudofunção associada, que é combinada de forma exata na região intersticial, é aproximada de forma suave na região atômica, como mostra a Figura 7.

Para corrigir o erro da pseudofunção na região atômica, expande-se, para cada átomo, uma função de onda centrada $|\tilde{\psi}^1\rangle$. Com esta função, obtém-se a expansão da função real centrada $|\psi^1\rangle$, assim recuperando a função de onda real

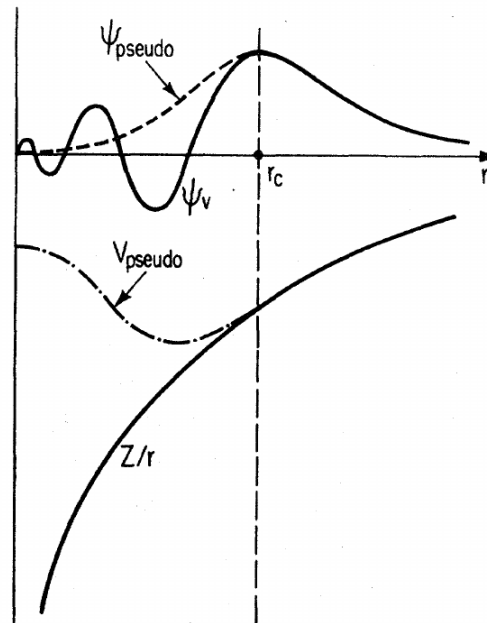
$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + (|\psi^1\rangle - |\tilde{\psi}^1\rangle), \quad (2.201)$$

para cada átomo, em cada orbital e, consequentemente, para a densidade eletrônica. Na Figura 8 é representada, de forma esquemática, a contribuição para a função de onda total a partir da pseudofunção, das funções parciais e da função de cancelamento, representado em (2.196).

Existem diversos pseudopotenciais na literatura. Dentre os mais utilizados, estão os pseudopotenciais de Bachelet (BACHELET; HAMANN; SCHLUTER, 1982), Kleinman (KLEINMAN; BYLANDER, 1982), Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) e o de Troullier (TROULLIER; MARTINS, 1991). Esses não são os únicos pseudopotenciais, e não existe uma forma única para que esses pseudopotenciais sejam gerados.

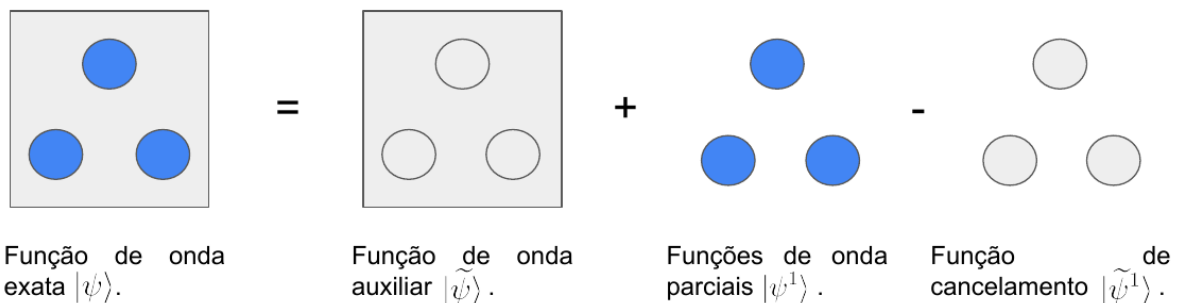
Um pseudopotencial ideal deve reproduzir, a partir do raio de corte, o potencial Coulombiano correto e, como dito anteriormente, apresentar um comportamento suave na região de caroço. Por sua vez, a função exata, que apresenta grandes oscilações na região atômica, deve ser substituída por uma pseudofunção, que é bem comportada (e sem regiões nodais) na região de caroço e idêntica a função real na região de valência.

Figura 7 – Esquema comparativo entre o pseudopotencial e o potencial real (*full-potential*), além do comparativo entre a pseudofunção e a função real (*all-electrons*). Na região atômica ($r < r_c$, onde r_c é o raio de corte da região de caroço) o pseudopotencial é suave e a pseudofunção é bem comportada. Já, na região intersticial ($r \geq r_c$), eles se combinam de forma exata.



Fonte: Adaptado de (PAYNE et al., 1992).

Figura 8 – Esquema representativo das contribuições para a função de onda real (*all-electrons*). A função de onda auxiliar descreve perfeitamente a região intersticial, porém, suaviza a região atômica. As funções de onda parciais, por sua vez, descrevem estritamente a região atômica. A função de cancelamento anula a suavização inicialmente feita para a região atômica, recuperando assim a função de onda *all-electrons*.



Fonte: Adaptado de (PIOTROWSKI, 2012).

A simplificação feita na região do caroço não é arbitrária; ao contrário, é fundamentada em condições que devem ser rigorosamente respeitadas, como a conservação da norma da carga.

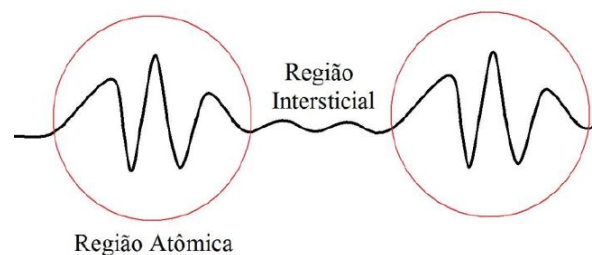
Uma das questões relevantes de pseudopotenciais está na descrição física de sistemas não isolados como, por exemplo, sistemas em ambientes químicos. Isso se deve ao fato de que os pseudopotenciais são calculados para átomos isolados e esses, quando em ambientes químicos diferentes, podem apresentar diferentes configurações eletrônicas. Outro problema dos pseudopotenciais está na aproximação de caroço congelado, a qual anula efeitos de relaxação eletrônica na região de caroço e limites (região de semicarço).

2.6.2 Ondas Planas Aumentadas

O método PAW (sigla em inglês de *Projector Augmented Wave*) (BLÖCHL, 1994) se baseia no método de ondas planas aumentadas (APW, do inglês *Augmented Plane Waves*) (SLATER, 1951) e na teoria de pseudopotenciais. Como visto, podemos dividir o átomo em duas regiões: a região de caroço (região atômica) e de valência (região intersticial).

Nas regiões de caroço, os elétrons possuem altas energias cinéticas, o que resulta em funções de onda que oscilam muito rapidamente e que quase não se alteram com a modificação do ambiente químico. Essas regiões podem ser representadas a partir de ondas parciais, que descrevem as características nodais das funções eletrônicas. Além disso, as funções de onda nas regiões atômicas apresentam comportamentos muito similares a funções de átomos livres, com simetrias quase esféricas. Já, na região de valência, os elétrons possuem baixas energias cinéticas e, conseqüentemente, funções de onda suaves. Como os elétrons de valência são os principais responsáveis pelas interações químicas, sendo altamente sensíveis ao ambiente químico, o conjunto base de ondas planas utilizado para descrever as funções eletrônicas nesta região deve ser o mais completo possível. Desta forma, a combinação das funções de onda na região atômica e intersticial, representada na Figura 9, deve descrever, adequadamente, o comportamento eletrônico no sistema.

Figura 9 – Representação esquemática do comportamento eletrônico em um sistema de dois átomos. Na região atômica, a função de onda eletrônica oscila muito rapidamente. Por sua vez, na região de valência (intersticial), a função de onda eletrônica é suave.



Fonte: Adaptado de (PIOTROWSKI, 2012).

Assim, os orbitais de Kohn-Sham podem ser expandidos como:

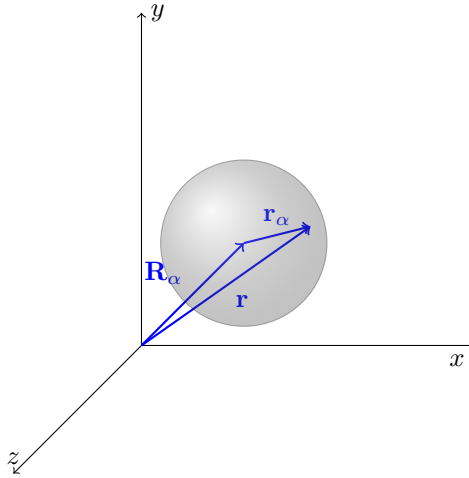
$$\psi_{n,\mathbf{k}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G} < \mathbf{G}_c} c_{(n,\mathbf{k},\mathbf{G})}^{(\sigma)} \varphi_{(n,\mathbf{k},\mathbf{G})}^{(\sigma)apw}(\mathbf{r}), \quad (2.202)$$

e as funções de base divididas na forma:

$$\varphi_{(n,\mathbf{k},\mathbf{G})}^{(\sigma)apw}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, & \text{se } |\mathbf{r}| > r_c \\ \sum_{\alpha} \sum_{l,m} A_{l,m,\mathbf{k},\mathbf{G}}^{\alpha} u_l^{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}) Y_{l,m}(\mathbf{r}_{\alpha}), & \text{se } |\mathbf{r}_{\alpha}| \leq r_c \end{cases}, \quad (2.203)$$

onde $A_{l,m,\mathbf{k},\mathbf{G}}^{\alpha}$ são os coeficientes da expansão e $\mathbf{r}_{\alpha} = \mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}$. A coordenada \mathbf{r}_{α} corresponde à posição eletrônica em relação a esfera centrada em \mathbf{R}_{α} (sítio atômico), como mostra a Figura 10. $Y_{l,m}(\mathbf{r}_{\alpha})$ são os harmônicos esféricos e $u_l^{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha})$ é a solução da equação radial de Schrödinger (equação de Bessel esférica) dentro da região esférica de raio r_c (raio de corte). As soluções devem coincidir na região de corte e, portanto, as ondas aumentadas devem se combinar com as ondas planas no limite da região de caroço.

Figura 10 – Representação esquemática das regiões limite das funções de base em (2.203). Na região de caroço, as funções de base têm formas semelhantes a de átomos livres. Na região intersticial, apresentam formas de ondas planas.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

2.6.3 O Método PAW

As funções de base para a região interna ao caroço dependem de autovalores de energia (a dependência decorre da solução da parte radial das funções de base), os quais devem ser iguais às autoenergias de Kohn-Sham para cada ponto na zona de Brillouin. Com isto, o método APW se torna altamente custoso do ponto de vista computacional. Em contrapartida, o método PAW mapeia a verdadeira função de onda, além de suas características, a partir das funções auxiliares, que são mais convenientes, sendo assim um método menos custoso em termos de simulação computacional. Com o método PAW,

o trabalho se torna obter funções auxiliares que atinjam rápida convergência quando expandidas em ondas planas e, a partir de uma transformação, recuperar a função de onda exata. As pseudofunções devem ser construídas separadamente para cada orbital, para cada ponto \mathbf{k} e para cada componente de *spin* σ .

Seja $\mathcal{T} : \widetilde{\mathcal{H}} \rightarrow \mathcal{H}$ uma transformação que leva funções, do espaço de pseudofunções de Hilbert, $\widetilde{\mathcal{H}}$, ao espaço de Hilbert das funções exatas, \mathcal{H} , representada por:

$$|\psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}\rangle, \quad (2.204)$$

onde $|\tilde{\psi}\rangle$ é uma pseudofunção e $|\psi\rangle$ representa a função exata. Para um dado operador \hat{A} , a transformação deve preservar seu valor esperado, de forma que:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \langle \tilde{\psi} | \hat{A}^\dagger | \tilde{\psi} \rangle = \langle \hat{A}^\dagger \rangle, \quad (2.205)$$

para estados e pseudoestados normalizados e para \hat{A}^\dagger definido na forma:

$$\hat{A}^\dagger = \mathcal{T}^\dagger \hat{A} \mathcal{T}. \quad (2.206)$$

Na equação de Schrödinger (ou de Kohn-Sham),

$$\hat{H}|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle, \quad (2.207)$$

podemos substituir (2.204), aplicando \mathcal{T}^\dagger em ambos os lados:

$$\mathcal{T}^\dagger \hat{H} \mathcal{T} |\tilde{\psi}\rangle = \varepsilon \mathcal{T}^\dagger \mathcal{T} |\tilde{\psi}\rangle, \quad (2.208)$$

que ainda pode ser reescrito como:

$$\hat{H}^\dagger |\tilde{\psi}\rangle = \varepsilon \mathcal{T}^\dagger \mathcal{T} |\tilde{\psi}\rangle, \quad (2.209)$$

onde o novo Hamiltoniano possui autovalores na forma $\varepsilon \mathcal{T}^\dagger \mathcal{T}$, suaves autoestados $|\tilde{\psi}\rangle$ e valor esperado na forma:

$$\langle E \rangle = \langle \tilde{\psi} | \hat{H}^\dagger | \tilde{\psi} \rangle = \varepsilon \langle \tilde{\psi} | \mathcal{T}^\dagger \mathcal{T} | \tilde{\psi} \rangle = \int \varepsilon \tilde{\psi}^* \mathcal{T}^\dagger \mathcal{T} \tilde{\psi} d^3r, \quad (2.210)$$

o que implica que:

$$\frac{\delta \langle E [\mathcal{T}^\dagger \tilde{\psi}] \rangle}{\delta \tilde{\psi}^*} = \varepsilon \mathcal{T}^\dagger \mathcal{T} \tilde{\psi}. \quad (2.211)$$

Além de descrever o operador Hamiltoniano, as autofunções e os autovalores de energia, devemos descrever devidamente a transformação \mathcal{T} .

A transformação \mathcal{T} atua em cada sítio atômico, de forma a alterar a função auxiliar nessas regiões, obtendo assim a função real com a devida estrutura nodal. Desta forma, a transformação difere da identidade (I) pela contribuição em cada sítio local, ou seja,

$$\mathcal{T} = I + \sum_R \mathcal{T}_R, \quad (2.212)$$

onde R é um índice que representa cada sítio atômico. Cada contribuição local \mathcal{T}_R atua apenas na R -ésima região aumentada Ω_R . Isso implica que a função *all-electrons* e a pseudofunção de onda coincidem fora da região Ω_R , a qual corresponde à região de caroço na teoria de pseudopotenciais.

As contribuições locais \mathcal{T}_R são definidas de forma individual para cada região Ω_R e são determinadas através do conjunto de ondas parciais $\{|\varphi_i\rangle\}$, que advém de soluções da equação de Schrödinger para átomos individuais. Ainda, nessa região, as funções de onda podem ser expressas como uma superposição de ondas parciais, na forma:

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\varphi_i\rangle, \text{ para } r \in \Omega_R, \quad (2.213)$$

onde o índice i corresponde ao sítio atômico R , com momento angular l , magnético m , além de uma diferenciação n a respeito de ondas parciais com mesmos autovalores de momento para o mesmo sítio. Ainda, em (2.213), temos que:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\varphi}_i\rangle, \text{ para } r \in \Omega_R, \quad (2.214)$$

que é a função auxiliar correspondente. Desta forma, podemos escrever:

$$|\varphi_i\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\varphi}_i\rangle = (I + \mathcal{T}_R)|\tilde{\varphi}_i\rangle,$$

ou seja,

$$\mathcal{T}_R|\tilde{\varphi}_i\rangle = |\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle, \text{ para } r \in \Omega_R, \quad (2.215)$$

constituindo o termo de atuação local.

A função de onda *all-electrons* pode ser expressa por:

$$|\psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}\rangle = \left(I + \sum_R \mathcal{T}_R \right) |\tilde{\psi}\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_{R,i} c_i (\mathcal{T}_R|\tilde{\varphi}_i\rangle),$$

ou seja,

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_{R,i} c_i |\varphi_i\rangle - \sum_{R,i} c_i |\tilde{\varphi}_i\rangle. \quad (2.216)$$

Os coeficientes c_i são determinados pelo produto interno:

$$c_i = \langle \tilde{p}_i | \psi \rangle, \quad (2.217)$$

onde $|\tilde{p}_i\rangle$ é uma função de projeção que se relaciona com as pseudofunções de base por:

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\varphi}_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (2.218)$$

e δ_{ij} é a delta de Kronecker. Portanto,

$$|\psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_{R,i} c_i (|\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle) = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_{R,i} (|\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle$$

$$= |\tilde{\psi}\rangle + \sum_{R,i} (|\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle = \left(I + \sum_{R,i} (|\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \right) |\tilde{\psi}\rangle, \quad (2.219)$$

o que implica que a transformação \mathcal{T} pode ser expressa como:

$$\mathcal{T} = I + \sum_{R,i} (|\varphi_i\rangle - |\tilde{\varphi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i |. \quad (2.220)$$

Ainda, na região aumentada, temos que:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_i c_i |\tilde{\varphi}_i\rangle = \sum_i |\tilde{\varphi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.221)$$

o que implica, diretamente, na identidade:

$$\sum_i |\tilde{\varphi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | = I. \quad (2.222)$$

Podemos, então, reescrever (2.219) na forma:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_{R,i} |\varphi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle - \sum_{R,i} |\tilde{\varphi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.223)$$

onde definimos:

$$|\psi_R^1\rangle = \sum_i |\varphi_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle \text{ e } |\tilde{\psi}_R^1\rangle = \sum_i |\tilde{\varphi}_i\rangle \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi} \rangle, \quad (2.224)$$

e, portanto:

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_R |\psi_R^1\rangle - \sum_R |\tilde{\psi}_R^1\rangle, \quad (2.225)$$

que corresponde ao esquema representado na Figura 8.

Para uma região externa a Ω_R , as ondas parciais e pseudofunções de tornam idênticas, isto é:

$$|\psi_R^1\rangle = |\tilde{\psi}_R^1\rangle \rightarrow |\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle, \text{ para } r \notin \Omega_R. \quad (2.226)$$

Já, na região atômica, a função de onda verdadeira é:

$$|\psi\rangle = |\psi_R^1\rangle, \text{ para } r \in \Omega_R, \quad (2.227)$$

a qual é construída através das ondas parciais, como em (2.224), com as devidas características e estrutura nodal. Essas três contribuições e os limites de contorno associados são essenciais para o método PAW.

Para a região de caroço, utilizamos a aproximação de caroço congelado, de forma que as funções de onda nesta região reproduzam autofunções de átomos isolados. A transformação \mathcal{T} produz apenas funções de onda ortogonais às funções dos elétrons da região de caroço. Portanto, o conjunto de ondas parciais $\{|\varphi_i\rangle\}$ consiste, exclusivamente, em estados de valência que são ortogonais às funções de onda dos elétrons de caroço. Os orbitais de Kohn-Sham para elétrons na região de caroço possuem uma estrutura semelhante aos orbitais de valência, na forma:

$$|\psi_i^c\rangle = |\tilde{\psi}_i^c\rangle + |\varphi_i^c\rangle - |\tilde{\varphi}_i^c\rangle, \quad (2.228)$$

onde i corresponde aos estados eletrônicos de caroço. Em relação aos valores esperados, para um operador \hat{A} , temos por (2.205) que:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \sum_i f_i \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_i \rangle + \sum_i^{N_c} \langle \varphi_i^c | \hat{A} | \varphi_i^c \rangle, \quad (2.229)$$

onde f_i corresponde à ocupação dos estados de valência, i corresponde à banda, pontos \mathbf{k} e variável de *spin*, σ ; N_c é o número de estados de caroço. Portanto, para o operador \hat{A} , temos o valor esperado:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \langle \tilde{\psi} + \sum_R (\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1) | \hat{A} | \tilde{\psi} + \sum_{R'} (\psi_{R'}^1 - \tilde{\psi}_{R'}^1) \rangle \\ &= \langle \tilde{\psi} | \hat{A} | \tilde{\psi} \rangle + \sum_R (\langle \psi_R^1 | \hat{A} | \psi_R^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_R^1 | \hat{A} | \tilde{\psi}_R^1 \rangle) + \sum_R \langle \psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1 | \hat{A} | \tilde{\psi} - \tilde{\psi}_R^1 \rangle \\ &\quad + \sum_R \langle \tilde{\psi} - \tilde{\psi}_R^1 | \hat{A} | \psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1 \rangle + \sum_{R \neq R'} \sum_{R'} \langle \psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1 | \hat{A} | \psi_{R'}^1 - \tilde{\psi}_{R'}^1 \rangle, \end{aligned} \quad (2.230)$$

o qual pode ser aproximado, quando consideramos operadores locais, para:

$$\langle \hat{A} \rangle \approx \langle \tilde{\psi} | \hat{A} | \tilde{\psi} \rangle + \sum_R (\langle \psi_R^1 | \hat{A} | \psi_R^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_R^1 | \hat{A} | \tilde{\psi}_R^1 \rangle), \quad (2.231)$$

uma vez que os termos remanescentes vão a zero tão rapidamente quanto o tempo no qual as ondas parciais levam para convergir. De fato, na região Ω_R , os termos que incluem $\tilde{\psi} - \tilde{\psi}_R^1$ são sempre nulos, uma vez que a pseudofunção nesta região se equivale à expansão em ondas parciais, desde que estas estejam suficientemente convergidas. Por sua vez, os termos que incluem $\psi_R^1 - \tilde{\psi}_R^1$ se anulam em todos os pontos fora da região Ω_R , uma vez que ambas funções descrevem apenas esta região. Com isto, os termos remanescentes entre (2.230) e (2.231) são sempre nulos.

Podemos reescrever este valor esperado na forma (2.229), em termos da matriz de densidade de um centro, D_{ij} , como:

$$\begin{aligned} \langle \hat{A} \rangle &= \sum_i f_i (\langle \tilde{\psi}_i | \hat{A} | \tilde{\psi}_i \rangle + \langle \psi_i^1 | \hat{A} | \psi_i^1 \rangle - \langle \tilde{\psi}_i^1 | \hat{A} | \tilde{\psi}_i^1 \rangle) + \sum_i^{N_c} \langle \varphi_i^c | \hat{A} | \varphi_i^c \rangle \\ &= \sum_i f_i \langle \tilde{\psi}_i | \hat{A} | \tilde{\psi}_i \rangle + \sum_i^{N_c} \langle \varphi_i^c | \hat{A} | \varphi_i^c \rangle + \sum_R \left(\sum_{i,j \in R} D_{ij} \langle \varphi_j | \hat{A} | \varphi_i \rangle + \sum_{i \in R}^{N_{c,R}} \langle \varphi_i^c | \hat{A} | \varphi_i^c \rangle \right) \\ &\quad - \sum_R \left(\sum_{i,j \in R} D_{ij} \langle \tilde{\varphi}_j | \hat{A} | \tilde{\varphi}_i \rangle + \sum_{i \in R}^{N_{c,R}} \langle \tilde{\varphi}_i^c | \hat{A} | \tilde{\varphi}_i^c \rangle \right), \end{aligned} \quad (2.232)$$

onde a matriz D_{ij} é dada por:

$$D_{lm} = \sum_i f_i \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{p}_m \rangle \langle \tilde{p}_l | \tilde{\psi}_i \rangle = \sum_i \langle \tilde{p}_l | \tilde{\psi}_i \rangle f_i \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{p}_m \rangle, \quad (2.233)$$

e $|\tilde{p}_l\rangle$ é uma função projetora. Os estados de caroço auxiliares, $\tilde{\varphi}_i^c$, têm a função de incorporar as caudas das funções de caroço na região das ondas planas. Dessa forma, eles

garantem que a contribuição das ondas parciais seja cancelada além de Ω_R . Nas regiões de cauda, os estados $\tilde{\varphi}_i^c$ são equivalentes aos estados reais de caroço, os quais apresentam uma continuidade suave dentro de Ω_R .

De posse das funções de onda e funções auxiliares, podemos descrever a densidade eletrônica total de um sistema multieletrônico. De fato, a densidade pode ser escrita em três partes, na forma:

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) + \sum_R n_R^1(\mathbf{r}) - \sum_R \tilde{n}_R^1(\mathbf{r}), \quad (2.234)$$

onde os termos são, de forma detalhada, escritos como:

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\tilde{\psi}_i(\mathbf{r})|^2 + \tilde{n}_c, \quad (2.235)$$

$$n_R^1(\mathbf{r}) = \sum_{i,j \in R} D_{ij} \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) + n_R^c \text{ e } \tilde{n}_R^1(\mathbf{r}) = \sum_{i,j \in R} D_{ij} \tilde{\varphi}_j^*(\mathbf{r}) \tilde{\varphi}_i(\mathbf{r}) + \tilde{n}_R^c. \quad (2.236)$$

Observe que a densidade n_R^c corresponde à densidade eletrônica na região de caroço e a densidade \tilde{n}_R^c corresponde a densidade auxiliar nesta mesma região. Assim como as pseudofunções, a densidade auxiliar \tilde{n}_R^c se comporta de maneira idêntica à densidade de caroço fora da região Ω_R , enquanto é suave nessa região, diferenciando-se de n_R^c .

Com isso, podemos obter a energia total de um sistema multieletrônico. De fato, a energia total pode ser escrita como:

$$E = \tilde{E} + \sum_R E_R^1 - \sum_R \tilde{E}_R^1, \quad (2.237)$$

onde \tilde{E} é um funcional das pseudofunções (e, conseqüentemente, pseudodensidade), avaliada em um *grid* igualmente espaçado no espaço real e espaço recíproco, e tem a forma geral:

$$\begin{aligned} \tilde{E} = & \sum_i \langle \tilde{\psi}_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\psi}_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{[\tilde{n}(\mathbf{r}) + \tilde{Z}(\mathbf{r})][\tilde{n}(\mathbf{r}') + \tilde{Z}(\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \\ & + \int \tilde{n}(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}[\tilde{n}(\mathbf{r})] d^3r + \int \tilde{n}(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d^3r, \end{aligned} \quad (2.238)$$

onde $\tilde{Z}(\mathbf{r})$ representa uma dependência angular da densidade eletrônica em Ω_R e os dois últimos termos são correções centradas nas regiões aumentadas (atômicas). Os termos remanescentes em (2.237) são escritos na forma:

$$\begin{aligned} E_R^1 = & \sum_{i,j \in R} D_{ij} \langle \varphi_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle + \sum_{i \in R} \langle \varphi_i^c | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i^c \rangle \\ & + \frac{1}{2} \iint \frac{[n^1(\mathbf{r}) + Z(\mathbf{r})][n^1(\mathbf{r}') + Z(\mathbf{r}')]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int n^1(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^1[n^1(\mathbf{r})] d^3r, \end{aligned} \quad (2.239)$$

e

$$\tilde{E}_R^1 = \sum_{i,j \in R} D_{ij} \langle \tilde{\varphi}_j | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\varphi}_i \rangle + \sum_{i \in R} \langle \tilde{\varphi}_i^c | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\varphi}_i^c \rangle$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{2} \iint \frac{[\tilde{n}^1(\mathbf{r}) + \tilde{Z}(\mathbf{r})][\tilde{n}^1(\mathbf{r}') + \tilde{Z}(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' + \int \tilde{n}^1(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^1[\tilde{n}^1(\mathbf{r})] d^3r \\
& + \int \tilde{n}^1(\mathbf{r}) \tilde{v}(\mathbf{r}) d^3r, \tag{2.240}
\end{aligned}$$

onde a densidade de cargas nucleares, $Z(\mathbf{r})$, é definida como a soma sobre os núcleos atômicos, na forma:

$$Z(\mathbf{r}) = \sum_R Z_R \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}), \tag{2.241}$$

e Z_R é o número atômico do R -ésimo sítio nuclear. Incluímos os potenciais $v(\mathbf{r})$ e $\tilde{v}(\mathbf{r})$, os quais auxiliam na convergência das ondas planas, sem alterar os resultados gerais. Esta inclusão se baseia no fato de que o potencial autoconsistente, resultante das ondas planas, não é necessariamente suave.

O método PAW é altamente vantajoso para a solução das equações de Kohn-Sham quando aplicado em sistemas multieletrônicos. O método permite a reconstrução da função *all-electrons* através de funções auxiliares (pseudofunções), resultando no completo tratamento das regiões atômicas (nuclear e intersticial), fornecendo resultados precisamente satisfatórios. Uma vez determinado o funcional de energia total, além de outros parâmetros importantes, somos capazes de determinar todas as propriedades físico-químicas relevantes para caracterizar os sistemas estudados. As aproximações incorporadas no método PAW, como a convergência das ondas planas e controle de erros de forma sistemática, garantem eficiência, fácil implementação e consolidam o método como uma ferramenta poderosa para a compreensão das propriedades de sistemas complexos.

2.7 Força Atômica

O teorema de Hellmann-Feynman (FEYNMAN, 1939) estabelece que a derivada da energia de um sistema quântico, com respeito à um parâmetro λ , pode ser representada em termos do valor esperado da derivada do operador Hamiltoniano associado com respeito a λ , estabelecendo uma correspondência entre a Mecânica Clássica e a Mecânica Quântica. Esse teorema, demonstrado no Apêndice A, possibilita a determinação de estados de mínimos locais, uma vez que buscamos determinar as configurações de equilíbrio para um dado sistema. A força sobre um átomo α pode ser representada por:

$$\mathbf{F}_\alpha = -\nabla_\alpha E, \tag{2.242}$$

que pode ser reescrita como:

$$\mathbf{F}_\alpha = -\nabla_\alpha \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = -\langle \psi | \nabla_\alpha \hat{H} | \psi \rangle, \tag{2.243}$$

de modo que, ao manter $|\psi\rangle$ no estado fundamental, a diferenciação em termos das coordenadas nucleares é suficiente para determinar a configuração de mínimo do sistema.

Cada átomo α sente uma força resultante \mathbf{F}_α , de forma a se mover em direção a esta força, estabelecendo uma configuração de equilíbrio.

Os cálculos de primeiros princípios podem conduzir a valores de densidade eletrônica incorretos devido a diversos fatores (LEJAEGERE et al., 2014). Entre eles, podemos citar a descrição através de funções de base incompletas, além de funções de onda que independem das coordenadas nucleares, as quais podem conduzir a resultados imprecisos. Assim, correções são implementadas no sentido de compreendermos como E varia ao deslocarmos um átomo em uma quantidade $\delta\mathbf{R}_\alpha$ (PULAY, 1969). Com esta correção, a força de Hellmann-Feynman assume a forma:

$$\mathbf{F}_\alpha = \left[-Z_\alpha \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|^2} \hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta} + Z_\alpha \sum_{\sigma} \left(\int \frac{n_\sigma(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}|^3} d^3r \right) (\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}) \right] - \sum_{\sigma} \left(\sum_i \nabla_{\alpha} \epsilon_i^{(\sigma)} - \int n_\sigma(\mathbf{r}) \nabla_{\alpha} v_{\text{KS}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}) d^3r \right), \quad (2.244)$$

onde $\epsilon_i^{(\sigma)}$ são os autovalores e $v_{\text{KS}}^{(\sigma)}(\mathbf{r})$ o potencial efetivo de Kohn-Sham. Observe que os termos entre colchetes constituem interações de natureza puramente Coulombiana, enquanto os termos entre parênteses constituem termos quânticos e estão relacionados com a forma em que a solução das equações de Kohn-Sham são obtidas.

Considerando o método PAW, temos duas soluções associadas: uma às regiões de caroço e outra à região intersticial. Para a região intersticial são utilizadas ondas planas, as quais independem das coordenadas nucleares e conduzem à uma correção nula na força de Hellmann-Feynman. Por sua vez, nas regiões de caroço, descritas através de ondas parciais, surgem termos adicionais correspondentes às correções na expressão de força (BLÖCHL, 1994; KRESSE; JOUBERT, 1999).

Em essência, devemos considerar a relaxação do sistema através da minimização da energia do sistema. Isto é feito quando tomamos a condição:

$$\nabla_{\alpha} E = \mathbf{0}, \quad (2.245)$$

ou seja, quando:

$$\mathbf{F}_\alpha = \mathbf{0}. \quad (2.246)$$

Na prática, introduzimos tolerâncias (critérios de convergência) para que os nossos resultados atinjam uma convergência sem tornar os cálculos infinitamente custosos em termos computacionais. Então, reescrevemos (2.245) e (2.246) como:

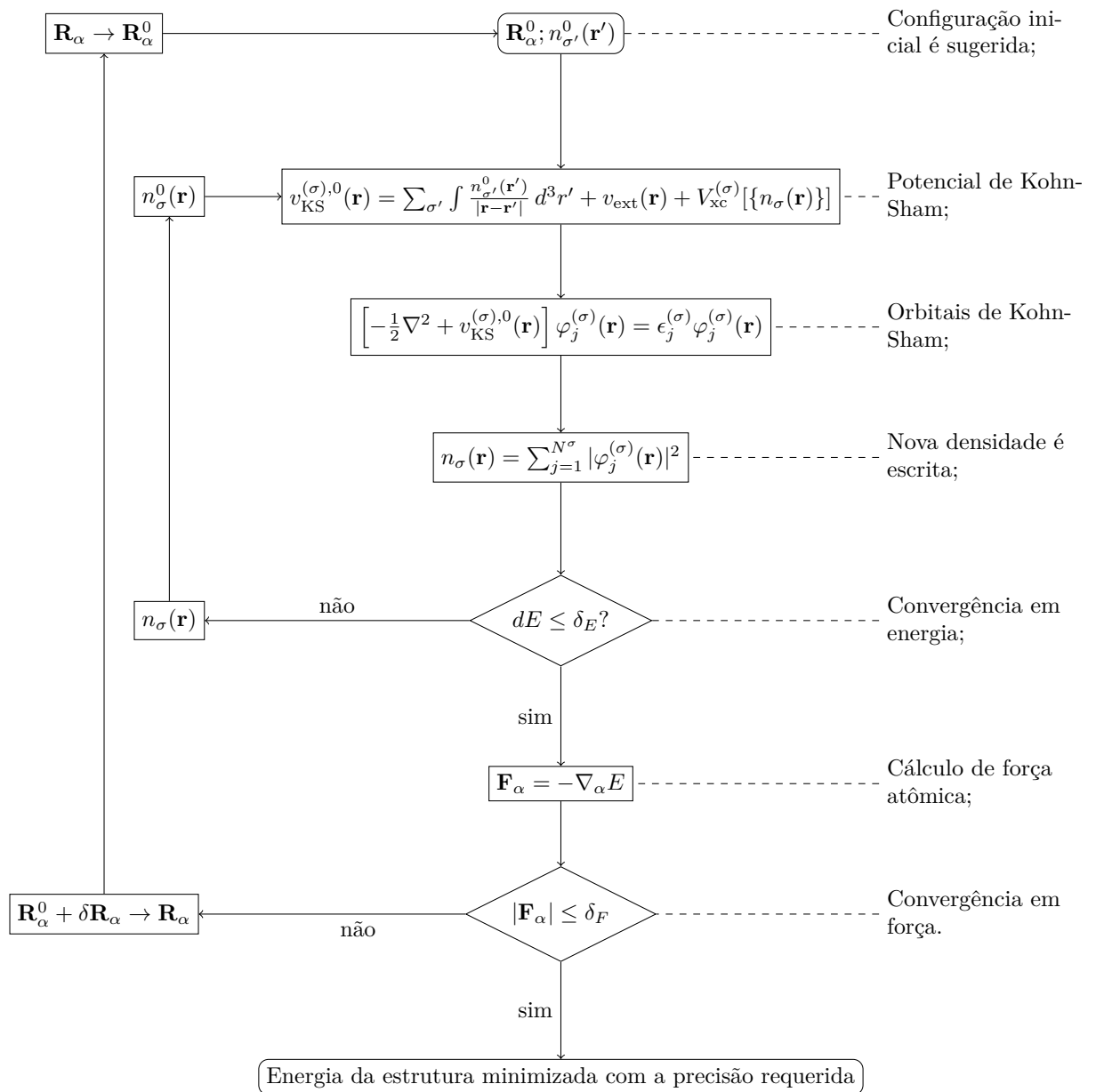
$$dE \leq \delta_E \text{ (convergência em energia)}, \quad (2.247)$$

e:

$$|\mathbf{F}_\alpha| \leq \delta_F \text{ (convergência em força)}. \quad (2.248)$$

Um fluxograma é representado na Figura 11, a fim de abranger a relaxação (otimização) atômica do sistema em questão, de forma que, para cada configuração do sistema (com coordenadas atômicas $\{\mathbf{R}_\alpha\}$), valores de energia sejam determinados, dentro do critério δ_E . Uma vez que o critério de convergência em energia é atingido, um pequeno deslocamento $\delta\mathbf{R}_\alpha$, em cada uma das posições atômicas, é realizado, o que chamamos de *ionic steps* (passos iônicos), possibilitando a minimização de \mathbf{F}_α . Esse processo se repete até que o sistema atinja a minimização estrutural requerida, dentro do critério de convergência em força, δ_F .

Figura 11 – Representação ilustrativa do método autoconsistente envolvendo o processo de minimização energética e otimização estrutural (ciclo iônico).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

2.8 Dinâmica Molecular *Ab Initio*

A Dinâmica Molecular é uma técnica de simulação computacional, utilizada na obtenção e na descrição de propriedades de sistemas de muitos corpos predominantemente rígidos pelas leis da Mecânica Clássica. Nas simulações, os campos de força são descritos através de potenciais-modelo (como, por exemplo, o potencial de Lennard-Jones), que buscam simular potenciais interatômicos, sem levar em conta os efeitos quânticos (menos predominantes) provenientes dessas interações, através da relação:

$$M_\alpha \ddot{\mathbf{R}}_\alpha = -\nabla_\alpha E, \quad (2.249)$$

onde E é a energia total, M_α e \mathbf{R}_α representam a massa e a posição da α -ésima partícula do sistema, respectivamente.

Em um contexto geral, em sistemas onde há movimento de translação de átomos leves (como átomos de He), movimentos de translação e de rotação de moléculas leves (como moléculas de H_2 e D_2), ou vibrações com frequências ω da ordem de $\hbar\omega > k_B T$, como é o caso dos nossos sistemas, devem ser observados efeitos quânticos substancialmente significativos. Desta forma, situações experimentais reais (como condições iniciais de temperatura e pressão) podem ser implementadas através das equações de movimento.

De forma prática, a simulação deve ser factível com o experimento. Em outras palavras, uma amostra do sistema estudado deve ser preparada de acordo com as condições iniciais, onde há a calibração dos instrumentos de medição das grandezas observáveis, como termômetros e manômetros, por exemplo, para garantir uma correspondência precisa entre a simulação e o experimento. O sistema evolui temporalmente de acordo com as leis de Newton, levando um intervalo de tempo para atingir as condições de equilíbrio. Posteriormente, são coletadas estatísticas a partir da simulação, aprimorando a estimativa das grandezas medidas, tornando-as comparáveis aos resultados obtidos em experimentos reais. Escrevemos as grandezas observáveis aferíveis através da simulação em função de quantidades dinâmicas como as posições e velocidades. Por exemplo, através do teorema da equipartição da energia, podemos escrever a temperatura do sistema em função das velocidades das partículas, de forma que:

$$\frac{1}{2} \sum_\alpha M_\alpha \langle \dot{\mathbf{R}}_\alpha^2 \rangle = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (2.250)$$

onde $\dot{\mathbf{R}}_\alpha$ corresponde a velocidade da α -ésima partícula e N ao número total de partículas do sistema.

Uma forma prática de resolução das equações diferenciais associadas às equações de movimento envolve a discretização em diferenças finitas, de forma que a trajetória seja dada em intervalos de tempo δt e evoluída em instantes $t + \delta t$. Um algoritmo que realiza essa discretização é o algoritmo de Verlet (VERLET, 1967), onde as velocidades e

acelerações são escritas, através de uma expansão em Taylor, como:

$$\dot{\mathbf{R}}_{\alpha}(t) \approx \frac{\mathbf{R}_{\alpha}(t + \delta t) - \mathbf{R}_{\alpha}(t - \delta t)}{2\delta t}, \quad (2.251)$$

e:

$$\ddot{\mathbf{R}}_{\alpha}(t) \approx \frac{\mathbf{R}_{\alpha}(t + \delta t) - 2\mathbf{R}_{\alpha}(t) + \mathbf{R}_{\alpha}(t - \delta t)}{\delta t^2}, \quad (2.252)$$

tornando prática a obtenção das equações de movimento. Desta forma, através do teorema de Hellmann-Feynman, podemos utilizar a energia total do sistema como potencial modelo e, com isto, realizar uma dinâmica molecular *ab initio* (AIMD, do inglês *Ab Initio Molecular Dynamics*). Assim, a aceleração de um núcleo atômico α pode ser determinada por:

$$\begin{aligned} \ddot{\mathbf{R}}_{\alpha} = \frac{1}{M_{\alpha}} \left[-Z_{\alpha} \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|^2} \hat{\mathbf{R}}_{\alpha\beta} + Z_{\alpha} \sum_{\sigma} \left(\int \frac{n_{\sigma}(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|^3} d^3r \right) (\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}) \right] \\ - \frac{1}{M_{\alpha}} \sum_{\sigma} \left(\sum_i \nabla_{\alpha} \epsilon_i^{(\sigma)} - \int n_{\sigma}(\mathbf{r}) \nabla_{\alpha} v_{\text{KS}}^{(\sigma)}(\mathbf{r}) d^3r \right), \end{aligned} \quad (2.253)$$

onde os termos em colchetes representam a solução da parte nuclear, que é obtida de forma clássica, e os termos entre parênteses representam a parte eletrônica, com contribuições estritamente quânticas. Utilizamos uma implementação dinâmica que divide o problema desacoplando os movimentos nucleares e eletrônicos, obtendo as soluções para a parte nuclear, bem como as soluções das equações de Kohn-Sham para a parte eletrônica. Essa implementação é conhecida como dinâmica molecular de Born-Oppenheimer (SUN; HASE, 2003). Outra implementação bastante conhecida na literatura é a dinâmica molecular de Car-Parrinello (CAR; PARRINELLO, 1985), onde as dinâmicas nucleares e o problema de estrutura eletrônica são resolvidos no mesmo algoritmo, com a necessidade de utilização de dois termostatos para descrever sistemas metálicos.

2.8.1 Dinâmica no *Ensemble* Canônico

Até aqui, as nossas quantidades reproduzem situações onde o número de partículas, o volume e a energia total do sistema são preservados, constituindo assim um *ensemble* microcanônico (NVE). No entanto, em situações reais, existem interações que resultam em flutuações nos valores de energia. Ainda, em situações reais, devemos considerar quantidades como a temperatura na descrição estatística das propriedades dos nossos sistemas. Com isto, realizamos uma simulação no *ensemble* canônico (NVT), onde as partículas estão sujeitas a um reservatório térmico de temperatura T , conduzindo assim a simulação de maneira mais realística.

2.8.1.1 Termostato de Nosé-Hoover

A temperatura T está diretamente relacionada à energia cinética média do sistema, através do teorema da equipartição da energia (2.250). Desta forma, a temperatura do

sistema pode ser controlada reescalando os valores de velocidade das partículas. Para isto, há a necessidade de um termostato, que poderia ser obtido (na mais simples forma) por:

$$\dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^{\text{escalada}} = \sqrt{\frac{T^{\text{desejada}}}{T}} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}, \quad (2.254)$$

aplicado ao longo de cada passo (de tempo) da simulação, ajustando a velocidade das partículas. Dos diversos termostatos presentes na literatura, o mais bem-sucedido e aceito é o termostato de Nosé-Hoover (NOSE, 1984; HOOVER, 1985).

O termostato de Nosé-Hoover é um método estendido para controle de temperatura de um sistema real. No trabalho de Nosé (NOSE, 1984), considera-se um banho térmico a uma temperatura T_0 , bem como um grau de liberdade adicional s , que atua como um agente externo. A interação entre o sistema real e o grau de liberdade s é dada a partir da escalada das velocidades das partículas, na forma:

$$\mathbf{v}_{\alpha} = s \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}, \quad (2.255)$$

onde \mathbf{v}_{α} é considerada a velocidade real da α -ésima partícula. Isso pode ser interpretado como a troca de calor entre o sistema físico real e o reservatório térmico. A Lagrangiana desse sistema estendido é escrita como:

$$L = \frac{1}{2} \left(\sum_{\alpha} M_{\alpha} s^2 \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 \right) - V(\mathbf{R}) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - (f+1)k_B T_0 \ln s, \quad (2.256)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, $V(\mathbf{R})$ é o potencial total do sistema físico real, f é o número de graus de liberdade e o termo cinético associado a Q (determina a escala de tempo das flutuações de temperatura, com unidades de energia \cdot tempo²) é introduzido com a finalidade de construir uma equação dinâmica para s . As equações de movimento são dadas, portanto, através das equações de Lagrange, por:

$$\ddot{\mathbf{R}}_{\alpha} = -\frac{1}{M_{\alpha} s^2} \frac{\partial V(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} - \frac{2\dot{s}}{s} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}, \quad Q\ddot{s} = \sum_{\alpha} M_{\alpha} s \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2 - \frac{(f+1)k_B T_0}{s}, \quad (2.257)$$

com os momentos conjugados dados por:

$$\mathbf{P}_{\alpha} = \frac{\partial L}{\partial \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}} = M_{\alpha} s^2 \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}, \quad p_s = \frac{\partial L}{\partial \dot{s}} = Q\dot{s}. \quad (2.258)$$

Com isto, o Hamiltoniano do sistema estendido pode ser escrito como:

$$H = \sum_{\alpha} \left(\frac{\mathbf{P}_{\alpha}^2}{2M_{\alpha} s^2} \right) + V(\mathbf{R}) + \frac{p_s^2}{2Q} + (f+1)k_B T_0 \ln s, \quad (2.259)$$

e é uma constante de movimento. No trabalho de Hoover (HOOVER, 1985), considera-se um coeficiente de fricção termodinâmico, ζ , o qual é definido pela razão:

$$\zeta \equiv \frac{p_s}{Q}. \quad (2.260)$$

O Hamiltoniano (2.259) conduz às relações:

$$\dot{\mathbf{P}}_\alpha = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{R}_\alpha} = -\frac{\partial V(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_\alpha}, \quad \dot{p}_s = -\frac{\partial H}{\partial s} = \sum_\alpha \frac{\mathbf{P}_\alpha^2}{M_\alpha s^3} - \frac{(f+1)k_B T_0}{s}, \quad (2.261)$$

e:

$$\dot{\mathbf{R}}_\alpha = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{P}_\alpha} = \frac{\mathbf{P}_\alpha}{M_\alpha s^2}, \quad \dot{s} = \frac{\partial H}{\partial p_s} = \frac{p_s}{Q}. \quad (2.262)$$

Essas equações descrevem um *ensemble* microcanônico no sistema estendido. No entanto, a energia do sistema real não permanece constante. Conforme são observadas flutuações em s , há uma troca de calor entre o reservatório térmico e o sistema físico real, o que desempenha um papel importante no controle da temperatura do sistema. Com isto, podemos mostrar que essas equações descrevem um *ensemble* canônico no sistema físico real.

Os intervalos de tempo são reescalados, de forma que a nova escala é reduzida em s , ou ainda, que $dt \equiv s dt'$ (nova escala). Com isto, as equações (2.261) e (2.262) podem ser reescritas na forma:

$$\dot{\mathbf{P}}_\alpha = -s \frac{\partial V(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_\alpha}, \quad \dot{p}_s = \sum_\alpha \frac{\mathbf{P}_\alpha^2}{M_\alpha s^2} - (f+1)k_B T_0, \quad (2.263)$$

e:

$$\dot{\mathbf{R}}_\alpha = \frac{\mathbf{P}_\alpha}{M_\alpha s}, \quad \dot{s} = \frac{s p_s}{Q}. \quad (2.264)$$

Devemos escrever as equações de movimento em termos das coordenadas do sistema físico real (\mathbf{R}_α , $\dot{\mathbf{R}}_\alpha$ e $\ddot{\mathbf{R}}_\alpha$), eliminando a variável s . Derivando (2.264), obtemos:

$$\ddot{\mathbf{R}}_\alpha = \frac{\dot{\mathbf{P}}_\alpha}{M_\alpha s} - \left(\frac{\mathbf{P}_\alpha}{M_\alpha s} \right) \frac{\dot{s}}{s} = -\frac{1}{M_\alpha} \frac{\partial V(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_\alpha} - \zeta \dot{\mathbf{R}}_\alpha. \quad (2.265)$$

Com ζ variando no tempo, temos que:

$$\dot{\zeta} = \left[\sum_\alpha M_\alpha \dot{\mathbf{R}}_\alpha^2 - (f+1)k_B T_0 \right] / Q, \quad (2.266)$$

onde, com a substituição, reduzimos o grau de liberdade s . Com isso, o termo $f+1$ se reduz à f . Redefinindo também $\dot{\mathbf{R}}_\alpha = \mathbf{P}_\alpha / M_\alpha$, obtemos:

$$\dot{\zeta} = \left[\sum_\alpha \frac{\mathbf{P}_\alpha^2}{M_\alpha} - f k_B T_0 \right] / Q, \quad (2.267)$$

onde o termo cinético está relacionado à $T(t)$, que é a temperatura no instante t da simulação. Desta forma,

$$\dot{\zeta} = \frac{f k_B}{Q} [T(t) - T_0], \quad (2.268)$$

onde T_0 é a temperatura do reservatório térmico, constituindo assim uma equação de evolução canônica em termos das quantidades do sistema físico real. No entanto, se faz necessário realizar modificações nas condições da simulação como, por exemplo, modificações

nas temperaturas, a fim de verificar o comportamento dos sistemas de acordo com essas alterações. Quando necessário, utilizamos a técnica de *Simulated Annealing* (recozimento simulado) (KIRKPATRICK; GELATT; VECCHI, 1983), na solução do problema de otimização global, resultante de um processo de redução de temperatura, de forma lenta o suficiente para que a estrutura atinja seu estado de mais baixa energia. Cabe ressaltar que a técnica de *Simulated Annealing*, associada à dinâmica molecular, é sensível à superfície de energia potencial. Em outras palavras, para um sistema com um grande número de átomos, existe um maior número de mínimos locais, o que exige a exploração de toda a superfície de potencial na busca por mínimos globais.

2.9 Detalhes Computacionais

Uma vez que determinamos as quantidades capazes de descrever o problema de otimização estrutural através de cálculos quantum-mecânicos, baseados no formalismo de Kohn-Sham, nosso problema subsequente é determinar os valores associados aos critérios de convergência (como convergência em energia de corte, em número de pontos \mathbf{k} na zona de Brillouin, em energia e em força).

Na próxima seção, abordaremos as propriedades fundamentais que orientam a definição dos parâmetros computacionais em nossas simulações. Também discutiremos os resultados dos testes de convergência e estabeleceremos os parâmetros finais a serem adotados.

2.9.1 Parâmetros Simulacionais

Para definirmos os parâmetros simulacionais precisamos, de antemão, definir algumas quantidades estruturais e eletrônicas que nos servirão de base para a conformidade dos nossos cálculos. A primeira quantidade que definiremos é o comprimento médio de ligação, d_{av} (*average bond length*, em inglês). O d_{av} é definido como a média dos comprimentos de ligação entre os i -ésimos e todos os j -ésimos átomos, na forma (HOPPE, 1979):

$$d_{av} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N d_{av}^i, \quad (2.269)$$

onde N é o número total de átomos do sistema e d_{av}^i é definido como:

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}, \quad (2.270)$$

obtido de forma autoconsistente, limitada a uma tolerância na ordem de $\delta_{d_{av}^i} < 0,0010 \text{ \AA}$. As iterações se iniciam com um valor de comprimento associado ao menor comprimento

de ligação entre o i -ésimo átomo e os j -ésimos átomos, d_{\min}^i , até que, depois de algumas iterações, obtemos um valor para d_{av}^i .

A segunda quantidade que definiremos é o número de coordenação efetivo, ECN (*effective coordination number*, em inglês) (HOPPE, 1970). O ECN é uma quantidade diretamente correlacionada ao d_{av} e representa uma medida da quantidade de átomos vizinhos a diferentes distâncias de um i -ésimo átomo, diferentemente do número de coordenação, CN (*coordination number*, em inglês), que fornece uma medida de primeiros vizinhos de um i -ésimo átomo, limitada a um comprimento de ligação de corte. Quando consideramos um comprimento de ligação de corte, limitamos a descrição de vizinhos a átomos em estruturas bem comportadas, desconsiderando estruturas mais distorcidas. Ao considerarmos o ECN, consideramos átomos em estruturas mais complexas, permitindo uma descrição de pequenas alterações na coordenação de sistemas atômicos.

O ECN pode ser escrito como uma média da coordenação efetiva dos i -ésimos átomos:

$$\text{ECN} = \frac{1}{N} \sum_i \text{ECN}_i, \quad (2.271)$$

onde ECN_i é a coordenação do i -ésimo átomo, escrita na forma (HOPPE, 1979):

$$\text{ECN}_i = \sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{\text{av}}^i} \right)^6 \right], \quad (2.272)$$

e d_{av}^i é definido em (2.270).

Definimos a energia total relativa (ΔE_{tot}) como a diferença entre a energia de uma configuração em relação à configuração de mais baixa energia, na forma:

$$\Delta E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}} - E_{\text{tot}}^0, \quad (2.273)$$

onde E_{tot}^0 é a energia associada à configuração de mais baixa energia. A energia total não possui significado físico em termos comparativos e, no contexto de simulação, depende amplamente da forma com que as equações de Kohn-Sham são resolvidas. Porém, a energia total relativa deve ser correspondente, independente da forma com que as soluções das equações de Kohn-Sham sejam obtidas e do pacote computacional implementado (LEJAEGHERE et al., 2014).

O momento magnético total pode ser representado em termos da polarização de *spin* fracionária (2.144). De fato, a polarização de *spin* fracionária,

$$\zeta = \frac{n_{\uparrow} - n_{\downarrow}}{n}, \quad (2.274)$$

onde n é a densidade eletrônica total do sistema, pode ser escrita na forma:

$$n = n_{\uparrow} + n_{\downarrow}, \quad (2.275)$$

sendo n_{\uparrow} a densidade de elétrons com *spin up* e n_{\downarrow} a densidade de elétrons com *spin down*. A densidade de elétrons com *spin up* pode ser escrita como:

$$n_{\uparrow} = \frac{(1 + \zeta)}{2}n, \quad (2.276)$$

enquanto a densidade de elétrons com *spin down* é:

$$n_{\downarrow} = \frac{(1 - \zeta)}{2}n. \quad (2.277)$$

O momento magnético total m_{T} do sistema pode ser escrito como a contribuição dos momentos magnéticos de *spin* individuais, além dos momentos magnéticos orbitais (EISBERG; RESNICK, 1974), na forma:

$$m_{\text{T}} = \sum_{i=1}^{n_{\uparrow}} m_{\uparrow} + \sum_{i=n_{\uparrow}+1}^{n_{\downarrow}} m_{\downarrow} = \left[\frac{(1 + \zeta)}{2}m_{\uparrow} + \frac{(1 - \zeta)}{2}m_{\downarrow} \right] n, \quad (2.278)$$

onde m_{\uparrow} é a componente z do momento magnético de um elétron com *spin up*, m_{\downarrow} a componente z do momento magnético de um elétron com *spin down* e m_{σ} são escritos em termos das matrizes de Pauli,

$$\sigma_x = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{bmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \sigma_z = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix}. \quad (2.279)$$

Utilizamos o pacote computacional VASP (sigla em inglês de *Vienna Ab initio Simulation Package*) (KRESSE; FURTHMULLER, 1996), que é um código computacional de cálculos quantum-mecânicos *ab initio*, para a realização das nossas simulações. Empregamos a implementação do funcional de troca e correlação DFT-PBE (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996), com correções DFT+D3 (GRIMME, 2010), que são correções de dispersão da família de van der Waals, levando em consideração interações fracas e de longo alcance. Para a solução das equações de Kohn-Sham, foi utilizado o método PAW (BLÖCHL, 1994).

2.10 Testes de Convergência

Escolhemos para exemplificação dos testes de convergência os sistemas de Ag_6 e NO/Ag_6 , que fazem parte do conjunto estrutural estudado. Realizamos os testes de convergência para esses sistemas, a fim de determinar os parâmetros simulacionais a serem utilizados nos cálculos deste trabalho. A motivação da escolha de Ag_6 e NO/Ag_6 ficará evidente ao longo do texto, e é altamente baseada na similaridade dos parâmetros definidos por esses sistemas em relação aos outros sistemas aqui simulados.

Utilizamos um único ponto \mathbf{k} para realizar a integração sobre a zona de Brillouin. A escolha de um único ponto \mathbf{k} para representar um nanocluster na zona de Brillouin

(PIOTROWSKI, 2009) tem um caráter simplificador em termos computacionais, pois reduz o custo computacional e, ao mesmo tempo, captura as características mais significativas das propriedades eletrônicas do sistema. A justificativa para a escolha de um único ponto \mathbf{k} se dá pelo fato de estarmos simulando sistemas não periódicos (NC), nos quais não há dispersão dos estados eletrônicos no espaço recíproco (especificamente, na Zona de Brillouin). O ponto escolhido (Γ) é um ponto de alta simetria e corresponde ao centro da zona de Brillouin.

O primeiro teste que realizamos foi o teste de **tamanho de caixa (BOX)**, descrito na Tabela 1. Como discutido anteriormente, nanoclusters são sistemas não periódicos e, com isto, ao utilizarmos uma metodologia baseada em cálculos periódicos, precisamos garantir que o sistema, quando replicado nas três direções, não interaja com suas imagens periódicas, nos fornecendo resultados incorretos. Isto é feito a partir da aproximação de supercélula, onde inserimos o sistema dentro de uma caixa cúbica com região de vácuo suficiente para que não ocorram essas interações.

Tabela 1 – Testes de convergência para o tamanho de caixa (BOX): as energias totais relativas (ΔE_{tot}^A e ΔE_{tot}^B), os comprimentos médios de ligação dos NC (d_{av}^A e d_{av}^B), os números efetivos de coordenação para os NC (ECN^A e ECN^B) e os momentos magnéticos totais (m_{T}^A e m_{T}^B), onde $A = \text{Ag}_6$ e $B = \text{NO}/\text{Au}_6$. Os cálculos foram realizados usando energia de corte de 450 eV, com critério de convergência de $1,0 \cdot 10^{-6}$ eV (energia) e 0,01 eV/Å (força).

BOX (Å)	ΔE_{tot}^A (eV)	d_{av}^A (Å)	ECN^A	m_{T}^A (μ_B)	ΔE_{tot}^B (eV)	d_{av}^B (Å)	ECN^B	m_{T}^B (μ_B)
10	0,20940	2,7051	2,9744	0	0,35760	2,6881	2,9450	1
12	0,00524	2,7064	2,9755	0	0,02043	2,6612	2,9481	1
14	0,00310	2,7073	2,9759	0	0,00458	2,6612	2,9478	1
16	0,00159	2,7073	2,9759	0	0,00125	2,6615	2,9481	1
18	0,00070	2,7073	2,9760	0	0,00120	2,6606	2,9469	1
20	0,00024	2,7073	2,9760	0	0,00116	2,6612	2,9472	1
22	0,00007	2,7073	2,9759	0	0,00065	2,6611	2,9471	1
24	0,00000	2,7073	2,9759	0	0,00000	2,6613	2,9472	1

O segundo teste realizado, foi o teste de convergência em **energia de corte (ENCUT)**, sigla em inglês de *energy cutoff*, descrito na Tabela 2. Como discutido, podemos expandir as funções de Bloch em um conjunto de ondas planas, através de uma soma infinita no espaço recíproco. Na prática, por conta do custo computacional, reduzimos a soma infinita em uma soma finita de termos, truncando-a em um dado valor de corte. Com isto, apenas funções de Bloch com energias cinéticas abaixo de um valor de corte são consideradas.

O valor de ENCUT representa uma medida do número de ondas planas utilizadas para descrever os estados no espaço recíproco. Ou seja, quão maior o ENCUT, maior o

Tabela 2 – Testes de convergência para a energia de corte (ENCUT): as energias totais relativas (ΔE_{tot}^A e ΔE_{tot}^B), os comprimentos médios de ligação para os NC (d_{av}^A e d_{av}^B), os números efetivos de coordenação para os NC (ECN^A e ECN^B) e os momentos magnéticos totais (m_{T}^A e m_{T}^B), onde A = Ag₆ e B = NO/Au₆. Os cálculos foram realizados usando uma caixa cúbica com lado de 20 Å, com critério de convergência de $1,0 \cdot 10^{-6}$ eV (energia) e 0,01 eV/Å (força), onde ENMAX = 400 eV (recomendado pelo VASP).

ENCUT (eV)	ΔE_{tot}^A (eV)	d_{av}^A (Å)	ECN^A	m_{T}^A (μ_B)	ΔE_{tot}^B (eV)	d_{av}^B (Å)	ECN^B	m_{T}^B (μ_B)
0,750ENMAX	0,04248	2,7065	2,9758	0	0,05554	2,6606	2,9467	1
0,875ENMAX	0,00185	2,7073	2,9759	0	0,01826	2,6605	2,9460	1
1,000ENMAX	0,00109	2,7062	2,9751	0	0,01450	2,6609	2,9473	1
1,125ENMAX	0,00053	2,7073	2,9760	0	0,00236	2,6615	2,9475	1
1,250ENMAX	0,00014	2,7073	2,9758	0	0,00179	2,6614	2,9492	1
1,500ENMAX	0,00017	2,7073	2,9759	0	0,00088	2,6610	2,9474	1
1,750ENMAX	0,00011	2,7073	2,9759	0	0,00120	2,6610	2,9474	1
2,000ENMAX	0,00000	2,7072	2,9759	0	0,00000	2,6611	2,9475	1

número de ondas planas e, conseqüentemente, maior precisão para a simulação. O terceiro teste realizado foi o teste de **convergência em energia (EDIFF)**, sigla em inglês de *energy difference*, descrito na Tabela 3. O EDIFF representa condição de interrupção do *loop* autoconsistente eletrônico ou, ainda, o relaxamento dos graus de liberdade eletrônicos.

Tabela 3 – Testes de convergência para o critério de energia eletrônica (δ_E): as energias totais relativas (ΔE_{tot}^A e ΔE_{tot}^B), os comprimentos médios de ligação para os NC (d_{av}^A e d_{av}^B), os números efetivos de coordenação para os NC (ECN^A e ECN^B) e os momentos magnéticos totais (m_{T}^A e m_{T}^B), onde A = Ag₆ e B = NO/Au₆. Os cálculos são realizados usando uma caixa cúbica com lado de 20 Å, energia de corte de 450 eV e critério de convergência de 0,01 eV/Å (força).

EDIFF (eV)	ΔE_{tot}^A (eV)	d_{av}^A (Å)	ECN^A	m_{T}^A (μ_B)	ΔE_{tot}^B (eV)	d_{av}^B (Å)	ECN^B	m_{T}^B (μ_B)
$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,00030	2,7073	2,9764	0	0,00140	2,6616	2,9490	1
$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,00010	2,7070	2,9756	0	0,00138	2,6613	2,9495	1
$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,00002	2,7075	2,9760	0	0,00139	2,6616	2,9490	1
$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,00001	2,7074	2,9760	0	0,00139	2,6614	2,9492	1
$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,00000	2,7073	2,9760	0	0,00062	2,6617	2,9475	1
$1,0 \cdot 10^{-7}$	0,00000	2,7073	2,9760	0	0,00006	2,6612	2,9467	1
$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,00000	2,7073	2,9760	0	0,00000	2,6618	2,9471	1

O quarto e último teste realizado foi o teste de **convergência em força (EDIFFG)**, sigla em inglês de *energy difference gradient*, descrito na Tabela 4. O EDIFFG representa condição de interrupção do *loop* autoconsistente iônico ou, ainda, o relaxamento dos graus de liberdade estruturais, tornando mínima a força entre os átomos da estrutura.

Tabela 4 – Testes de convergência para o critério de força iônica (δ_F): as energias totais relativas (ΔE_{tot}^A e ΔE_{tot}^B), os comprimentos médios de ligação para os nanoclusters (d_{av}^A e d_{av}^B), os números efetivos de coordenação para os nanoclusters (ECN^A e ECN^B) e os momentos magnéticos totais (m_{T}^A e m_{T}^B), onde $A = \text{Ag}_6$ e $B = \text{NO}/\text{Au}_6$. Os cálculos são realizados usando uma caixa cúbica com lado de 20 Å, energia de corte de 450 eV e critério de convergência de $1,0 \cdot 10^{-6}$ eV (energia).

EDIFFG (eV/Å)	ΔE_{tot}^A (eV)	d_{av}^A (Å)	ECN^A	m_{T}^A (μ_B)	ΔE_{tot}^B (eV)	d_{av}^B (Å)	ECN^B	m_{T}^B (μ_B)
0,075	0,00008	2,7074	2,9760	0	0,00161	2,6614	2,9492	1
0,050	0,00008	2,7074	2,9760	0	0,00161	2,6614	2,9492	1
0,025	0,00008	2,7074	2,9760	0	0,00161	2,6614	2,9492	1
0,015	0,00008	2,7074	2,9760	0	0,00144	2,6610	2,9468	1
0,010	0,00006	2,7073	2,9760	0	0,00047	2,6616	2,9479	1
0,005	0,00005	2,7071	2,9758	0	0,00030	2,6618	2,9471	1
0,001	0,00000	2,7070	2,9757	0	0,00000	2,6616	2,9476	1

Com base nos testes de convergência, definimos os principais parâmetros de simulação para a investigação das principais propriedades de nossos sistemas. Todas as simulações (subnanoclusters e moléculas) foram realizadas usando uma caixa cúbica de 20 Å (com uma distância de separação mínima de cerca de 12 Å entre os sistemas e suas imagens periódicas). Para átomos livres, escolhemos uma caixa ortorrômbica de 20 Å \times 20,25 Å \times 20,50 Å, para evitar problemas de simetria. Em relação aos cálculos de otimização empregados no VASP, utilizamos a expansão dos orbitais de Kohn-Sham em ondas planas até um ENCUT de 450 eV para todas as simulações (12,5% acima do valor máximo recomendado pelo VASP nos projetores PAW), um único ponto \mathbf{k} (ponto Γ) para integração da zona de Brillouin, e foram estabelecidos critérios de convergência, nos quais quando as forças atômicas em cada átomo foram menores que 0,01 eV/Å, com convergência em energia total de $1,0 \cdot 10^{-6}$ eV para a autoconsistência eletrônica, a estrutura é considerada relaxada. Os projetores PAW utilizados foram descritos nos Apêndices B e C. Nas próximas seções, examinaremos os pormenores das principais características físico-químicas, bem como outros tópicos metodológicos relacionados aos estudos desses sistemas.

3 Propriedades Físico-Químicas e Decomposição de Energia

Um dos objetivos desse trabalho está na descrição de como algumas das principais propriedades físico-químicas de NC subnanométricos de Ag, Au e Pt (com tamanhos entre 2 e 7 átomos), tais como energia de ligação (E_b), comprimento médio de ligação (d_{av}), número de coordenação efetivo (ECN) e momento magnético total (m_T), são alteradas a partir da adsorção de espécies moleculares. Além disto, realizamos uma análise energética minuciosa, a fim de descrever os mecanismos físico-químicos da adsorção de moléculas sobre esses sistemas, dentro do que estabelece o princípio de Sabatier.

3.1 Propriedades Energéticas, Estruturais, Vibracionais e Eletrônicas

3.1.1 Energias de Ligação, de Adsorção e de Interação

Nesse contexto, definimos a primeira propriedade energética de interesse, que é a **energia de ligação** (E_b). O valor de E_b atua como um indicador da estabilidade de um sistema molecular, uma vez que seus valores traduzem o ganho energético experimentado por cada átomo dentro de um sistema composto por n átomos, quando estes se unem para formar uma estrutura coesa. Isto é, para um conjunto de n átomos de um constituinte do nanocluster, a expressão para E_b assume a forma:

$$E_b = \frac{E_{\text{tot}}^{\text{clu}} - nE_{\text{tot}}^{\text{Ag/Au/Pt}}}{n}, \quad (3.1)$$

onde $E_{\text{tot}}^{\text{clu}}$ é a energia total da estrutura de $\text{Ag}_n/\text{Au}_n/\text{Pt}_n$ (clu) e $E_{\text{tot}}^{\text{Ag/Au/Pt}}$ é a energia total de um único átomo isolado. Valores negativos de E_b indicam que os átomos do sistema se unem (ligam) para formar o aglomerado, enquanto valores positivos indicam a não coesão entre os átomos. Dessa forma, quanto mais negativos (ou ainda, quanto maior em módulo) são os valores da energia de ligação, maior é a estabilidade do sistema em análise.

Definimos, de forma análoga, a energia de ligação por átomo das espécies moleculares adsorvidas sobre os nanoclusters metálicos ($\text{XY} = \text{N}_2, \text{NO}, \text{CO}$ e O_2), que pode ser representada por:

$$E_b^{\text{mol}} = \frac{E_{\text{tot}}^{\text{mol}} - E_{\text{tot}}^{\text{X}} - E_{\text{tot}}^{\text{Y}}}{2}, \quad (3.2)$$

onde $E_{\text{tot}}^{\text{mol}}$ corresponde a energia total da molécula (mol), $E_{\text{tot}}^{\text{X}}$ é a energia total do átomo X isolado e $E_{\text{tot}}^{\text{Y}}$ é a energia total do átomo Y isolado. Para o sistema composto (mol/clu),

isto é, já adsorvido, a energia de ligação toma a forma:

$$E_{b,ads} = \frac{E_{tot}^{mol/clu} - E_{tot}^X - E_{tot}^Y - nE_{tot}^{Ag/Au}}{2 + n}, \quad (3.3)$$

onde $E_{tot}^{mol/clu}$ é a energia total do sistema adsorvido e os termos restantes correspondem as energias dos átomos constituintes isolados e a energia dos nanoclusters.

A segunda propriedade que introduzimos é a **energia de adsorção** (E_{ads}). O valor de E_{ads} também desempenha o papel de indicador de estabilidade do sistema, representando o ganho energético obtido pelo sistema ao adsorver a molécula. Essa quantidade pode ser expressa na forma:

$$E_{ads} = E_{tot}^{mol/clu} - E_{tot}^{clu} - E_{tot}^{mol}, \quad (3.4)$$

onde $E_{tot}^{mol/clu}$ é a energia total do sistema completo após a adsorção e os termos remanescentes correspondem às energias dos sistemas individuais antes da adsorção. Através desta quantidade, é possível estimar quão forte é a adsorção, permitindo analisar se a interação é favorável ou não. Dessa forma, quanto mais negativos são os valores (quanto maior o módulo) da energia de adsorção, maior é a interação de adsorção, à depender da distância de equilíbrio entre a molécula e o cluster.

A terceira propriedade que introduzimos é a **energia de interação** (ΔE_{int}). Apesar da similaridade com o conceito de energia de adsorção, a energia de interação mensura o ganho energético que o sistema tem ao interagir com a molécula sem levar em conta as modificações estruturais (distorções). Após a otimização estrutural do sistema adsorvido, determina-se a energia de cada um dos constituintes (cluster e molécula) congelados e isolados, a fim de obter uma descrição precisa sobre o quão favorável é a interação entre esses sistemas. Podemos, portanto, expressar essa quantidade na forma:

$$\Delta E_{int} = E_{tot}^{mol/clu} - E_{tot}^{clu\ cong.} - E_{tot}^{mol\ cong.}, \quad (3.5)$$

onde $E_{tot}^{clu\ cong.}$ é a energia do cluster com seus constituintes mantidos nas posições obtidas após a otimização estrutural (adsorção) e $E_{tot}^{mol\ cong.}$ é a energia da molécula, mantida na configuração de equilíbrio após a otimização (adsorção). O termo congelado (cong.) se refere ao fato de que não é permitido ao sistema relaxar estruturalmente, sendo realizado apenas um cálculo de energia total.

Além dessas quantidades, podemos definir, baseando-nos no conceito de energia de interação, a **energia de distorção** (ΔE_{dis}), quantidade associada ao grau de distorção do sistema no processo de adsorção molecular. Podemos mensurar a energia associada a distorção causada pela adsorção comparando os sistemas adsorvidos individualmente com suas respectivas configurações relaxadas, na forma:

$$\Delta E_{dis}^{clu} = \frac{E_{tot}^{clu\ cong.} - E_{tot}^{clu}}{n}, \quad (3.6)$$

para o cluster e:

$$\Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}} = E_{\text{tot}}^{\text{mol cong.}} - E_{\text{tot}}^{\text{mol}}, \quad (3.7)$$

para a molécula, representando o custo energético que cada sistema individual tem durante a otimização estrutural no processo de adsorção. Com isto, podemos reescrever a energia de ligação por átomo do sistema adsorvido ($E_{b,\text{ads}}$) em termos dessas novas quantidades, na forma:

$$\begin{aligned} E_{b,\text{ads}} &= \frac{E_{\text{tot}}^{\text{mol/clu}} - E_{\text{tot}}^{\text{X}} - E_{\text{tot}}^{\text{Y}} - nE_{\text{tot}}^{\text{Ag/Au}}}{2 + n} \\ &= \frac{2E_b^{\text{mol}} + nE_b + \Delta E_{\text{int}} + n\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}} + \Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}}{2 + n}, \end{aligned} \quad (3.8)$$

e a energia de adsorção (E_{ads}) como:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{tot}}^{\text{mol/clu}} - E_{\text{tot}}^{\text{clu}} - E_{\text{tot}}^{\text{mol}} = \Delta E_{\text{int}} + n\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}} + \Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}, \quad (3.9)$$

relações de equivalência que são demonstradas no Apêndice A.

3.1.2 Propriedades Estruturais

As análises das propriedades estruturais foram realizadas através do *software* de visualização para análises estruturais e energéticas VESTA (MOMMA; IZUMI, 2008) (sigla em inglês de *Visualization for Electronic and Structural Analysis*), juntamente com o conceito de coordenação efetiva, a fim de extrair os valores de d_{av} , além dos valores de ECN. Para quantificar as distorções estruturais induzidas pela adsorção molecular nos nanoclusters, obtivemos $d_{\text{av,ads}}$ e ECN_{ads} após a remoção das moléculas das análises, calculando, assim, as alterações no d_{av} e ECN (antes da adsorção), bem como $d_{\text{av,ads}}$ e ECN_{ads} (após a adsorção) para os nanoclusters, considerando a relação:

$$\Delta \text{ECN} = \frac{(\text{ECN}_{\text{ads}} - \text{ECN}) \times 100}{\text{ECN}}, \quad (3.10)$$

que é a coordenação percentual relativa, e:

$$\Delta d_{\text{av}} = \frac{(d_{\text{av,ads}} - d_{\text{av}}) \times 100}{d_{\text{av}}}, \quad (3.11)$$

que indica o quanto o sistema comprime ou dilata percentualmente com a adsorção molecular.

Ainda, utilizando o VESTA, extraímos as distâncias de equilíbrio dos comprimentos de ligação moleculares, denotadas como d_0 , e a separação entre a molécula e o cluster, representada por $d_{\text{mol-clu}}$. Com o objetivo de avaliar a alteração no comprimento de ligação molecular durante a adsorção, calculamos $d_{0,\text{ads}}$ após eliminar o cluster das análises. Desta forma, determinamos as variações em d_0 (antes da adsorção) e $d_{0,\text{ads}}$ (após a adsorção) para as moléculas, utilizando a relação:

$$\Delta d_0 = \frac{(d_{0,\text{ads}} - d_0) \times 100}{d_0}, \quad (3.12)$$

que indica o quanto a molécula comprime ou dilata percentualmente com o processo de adsorção.

3.1.3 Propriedades Vibracionais

Além das propriedades energéticas e estruturais, podemos determinar as propriedades vibracionais de sistemas como os aqui estudados. Uma vez que determinamos um número M de átomos em um sistema, bem como suas posições de equilíbrio (SHOLL; STECKEL, 2011), podemos calcular os modos vibracionais associados, escritos em termos de derivadas de segunda ordem da energia com relação as posições atômicas $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \mathbf{R}_3, \dots, \mathbf{R}_M$.

3.1.3.1 Aproximação Harmônica

O potencial gerado pelos núcleos atômicos pode ser visto como periódico, ou harmônico. Dessa forma, o potencial é máximo em cada região atômica, enquanto decai (em módulo) nas regiões intersticiais. Para representar um potencial harmônico, vamos expandir um potencial $V(\mathbf{R})$ em uma série de Taylor em torno da configuração de equilíbrio, \mathbf{R}_0 , com deslocamentos atômicos \mathbf{u}_α :

$$V(\mathbf{R}) = V(\mathbf{R}_0) + \sum_{\alpha} \left. \frac{\partial V(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \right|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \cdot \mathbf{u}_{\alpha} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} \left. \frac{\partial^2 V(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{\alpha} \partial \mathbf{R}_{\alpha'}} \right|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \mathbf{u}_{\alpha} \cdot \mathbf{u}_{\alpha'} + \mathcal{O}(u^3), \quad (3.13)$$

onde, na configuração de equilíbrio, o termo de ordem u_α se anula. Ainda, o potencial na configuração de equilíbrio é arbitrário, o que nos permite escrever:

$$V(\mathbf{R}) = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} \left. \frac{\partial^2 V(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_{\alpha} \partial \mathbf{R}_{\alpha'}} \right|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_0} \mathbf{u}_{\alpha} \cdot \mathbf{u}_{\alpha'} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} \Phi_{\alpha, \alpha'} \mathbf{u}_{\alpha} \cdot \mathbf{u}_{\alpha'}, \quad (3.14)$$

que é um potencial harmônico, com $\Phi_{\alpha, \alpha'}$ os elementos da matriz hessiana. A lagrangiana do sistema pode então ser escrita como:

$$L = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} M_{\alpha} \dot{\mathbf{u}}_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} \Phi_{\alpha, \alpha'} \mathbf{u}_{\alpha} \cdot \mathbf{u}_{\alpha'}, \quad (3.15)$$

onde M_{α} é a massa do α -ésimo núcleo atômico. Absorvendo as massas atômicas em \mathbf{u}_{α} , a lagrangiana pode ser reexpressa como:

$$L = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \dot{\mathbf{u}}_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} \frac{\Phi_{\alpha, \alpha'} \mathbf{u}_{\alpha} \cdot \mathbf{u}_{\alpha'}}{\sqrt{M_{\alpha} M_{\alpha'}}} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \dot{\mathbf{u}}_{\alpha}^2 - \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \alpha'} D_{\alpha, \alpha'} \mathbf{u}_{\alpha} \cdot \mathbf{u}_{\alpha'}, \quad (3.16)$$

onde definimos a matriz dinâmica como a matriz de elementos $D_{\alpha, \alpha'}$, dados na forma:

$$D_{\alpha, \alpha'} = \frac{\Phi_{\alpha, \alpha'}}{\sqrt{M_{\alpha} M_{\alpha'}}}. \quad (3.17)$$

Assim, desta forma, a equação de Euler-Lagrange conduz uma equação de movimento:

$$\ddot{\mathbf{u}}_{\alpha} + \sum_{\alpha'} D_{\alpha, \alpha'} \mathbf{u}_{\alpha'} = 0, \quad (3.18)$$

cujo solução harmônica deve conduzir ao problema de autovalores:

$$\sum_{\alpha'} D_{\alpha,\alpha'} \mathbf{u}_{\alpha'} = \omega^2 \mathbf{u}_{\alpha}, \quad (3.19)$$

ou ainda, de forma geral, à:

$$D\mathbf{u} = \omega^2 \mathbf{u}, \quad (3.20)$$

a qual deve fornecer as autofrequências vibracionais do sistema. As soluções de $\mathbf{u} = \mathbf{u}(t)$ correspondem aos modos normais de vibração do sistema. A matriz dinâmica, que é uma matriz hermitiana, quadrada e de ordem $3M$, pode exibir autovalores que representam frequências positivas ou números imaginários puros. Valores imaginários puros indicam instabilidade no sistema, uma vez que não resultariam em vibrações, mas sim em um distanciamento exponencialmente crescente dos átomos do sistema ao longo do tempo.

3.1.3.2 Fônons e Vibrações em Sistemas Finitos

Ao considerarmos sistemas vibrantes, devemos considerar o fato que essas vibrações são quantizadas e descritas em termos de fônons. Para sistemas finitos, como moléculas, apenas a parte oscilante é considerada, uma vez que esses sistemas não formam redes periódicas.

A energia de um sistema de M partículas oscilando de forma unidimensional (linear) pode ser representada, na aproximação harmônica, como:

$$E_{\text{vib}} = \sum_{k=1}^{3M-5} \left(n_k + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_k, \quad (3.21)$$

onde n_k é o número quântico de vibração da k -ésima partícula e ω_k corresponde ao k -ésimo autovalor de energia. No estado fundamental, a energia é:

$$E_{\text{vib}} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{3M-5} \hbar \omega_k, \quad (3.22)$$

e pode ser interpretada como a energia de ponto zero. Considerando um sistema de M átomos, os modos vibracionais correspondem à $3M - 6$ frequências (ω_{vib}) associadas ao número de graus de liberdade que um sistema não linear possui. Para um sistema linear, os modos vibracionais correspondem à $3M - 5$ frequências, uma vez que desconsideramos o grau de liberdade de rotação de um sistema linear em torno do seu próprio eixo (ATKINS; FRIEDMAN, 1996).

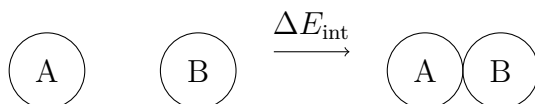
Utilizamos o VASP para determinar os valores de ω_{vib} para cada sistema estudado. O cálculo dos valores de ω_{vib} é baseado na determinação da matriz dinâmica por diferenças finitas, onde são realizados pequenos deslocamento de $\pm 0,010 \text{ \AA}$ em cada coordenada atômica, em relação a configuração de equilíbrio.

3.2 Decomposição de Energia

3.2.1 Análise da Decomposição de Energia

Enquanto as energias de distorção ($\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}}$ e $\Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}$) têm uma relação causal evidente em termos das alterações e adaptações estruturais relacionadas à interação entre o cluster e a molécula, a energia de interação requer uma investigação mais aprofundada em relação à sua natureza físico-química. A energia de interação, ΔE_{int} , deve representar o ganho energético no processo de formação de um complexo a partir de fragmentos individuais, como ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Representação pictórica do processo de formação de um complexo AB a partir da junção dos fragmentos individuais e isolados A e B.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Nesse sentido, a energia de interação pode ser escrita na forma (MITORAJ; MICHALAK; ZIEGLER, 2009):

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{AB}} - E_{\text{A}}^0 - E_{\text{B}}^0, \quad (3.23)$$

onde E_{A}^0 e E_{B}^0 são as energias dos fragmentos individuais e E_{AB} a energia do complexo formado. A energia de interação pode ser decomposta em contribuições físicas, na forma:

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{elst}} + \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{disp}} + \Delta E_{\text{orb}}, \quad (3.24)$$

onde ΔE_{elst} é a contribuição de natureza eletrostática semiclássica entre as densidades de carga dos sistemas individuais, considerando a distribuição de carga congelada, a qual é escrita na forma:

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{elst}} = & \sum_{\nu \in \text{A}; \mu \in \text{B}} \frac{Z_{\nu} Z_{\mu}}{|\mathbf{R}_{\nu} - \mathbf{R}_{\mu}|} + \sum_{\nu \in \text{A}} \int \frac{n_{\text{B}}(\mathbf{r}) Z_{\nu}}{|\mathbf{R}_{\nu} - \mathbf{r}|} d^3 r + \sum_{\mu \in \text{B}} \int \frac{n_{\text{A}}(\mathbf{r}) Z_{\mu}}{|\mathbf{R}_{\mu} - \mathbf{r}|} d^3 r \\ & + \iint \frac{n_{\text{A}}(\mathbf{r}_1) n_{\text{B}}(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d^3 r_1 d^3 r_2, \end{aligned} \quad (3.25)$$

constituindo interações eletrostáticas eletrônicas e nucleares. Inicialmente, são realizadas distorções nas geometrias de equilíbrio dos fragmentos A e B, isolados, para as geometrias que irão apresentar quando combinadas no complexo AB. A energia requerida para essa distorção é dada por ΔE_{disp} em (3.24). Em um segundo momento, os fragmentos distorcidos são trazidos de uma separação infinita (onde não há interação) até a posição final que devem apresentar no complexo quando combinadas, sem que haja troca entre as densidades eletrônicas n_{A} e n_{B} . A energia associada a esse processo é:

$$\Delta E^0 = \Delta E_{\text{elst}} + \Delta E_{\text{XC}}^0, \quad (3.26)$$

onde o termo ΔE_{XC}^0 representa a mudança no termo de troca e correlação de Kohn-Sham, na forma:

$$\Delta E_{\text{XC}}^0 = \sum_{\sigma, \sigma'} \left\{ E_{\text{XC}} \left[(n_A^\sigma + n_B^\sigma), (n_A^{\sigma'} + n_B^{\sigma'}) \right] - E_{\text{XC}} \left[n_A^\sigma, n_A^{\sigma'} \right] - E_{\text{XC}} \left[n_B^\sigma, n_B^{\sigma'} \right] \right\}, \quad (3.27)$$

com $\sigma = \uparrow$ ou \downarrow , n_A^σ e n_B^σ representando as densidades eletrônicas *spin*-polarizadas dos fragmentos A e B, respectivamente (ZIEGLER; RAUK, 1977). Nesse método, consideramos o estado de transição (TS, do inglês *Transition State*) a partir das variáveis associadas a $\sigma' = \uparrow$ ou \downarrow . A função de onda obtida, $\Psi^A \Psi^B$, não é antissimétrica mediante a troca e, portanto, não contempla o princípio da exclusão de Pauli. Desta forma, uma função antissimétrica (e normalizada) é construída a partir de um operador de antissimetização \hat{A} , como:

$$\Psi^0 = N \hat{A} \left\{ \Psi^A \Psi^B \right\}, \quad (3.28)$$

com energia correspondente E_0 , e N como uma constante de normalização. Essa função pode ser representada por um determinante de Slater, na forma:

$$\Psi^0 = |\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3 \dots \lambda_i \lambda_j \dots \lambda_n|, \quad (3.29)$$

onde o conjunto $\{\lambda_i; i = 1, 2, 3, \dots, n\}$ é obtido a partir do conjunto de *spin*-orbitais $\{\chi_i; i = 1, 2, 3, \dots, n\}$, por uma ortogonalização de Löwdin, e dado por:

$$\lambda_i = \sum_j S_{ij}^{-1/2} \chi_j, \quad (3.30)$$

onde S_{ij} representa os elementos da matriz de sobreposição dos *spin*-orbitais $\{\chi_i; i = 1, 2, 3, \dots, n\}$. Com isso, a densidade eletrônica correspondente pode ser escrita como:

$$n_0 = \sum_i \lambda_i^* \lambda_i = \sum_{i,j} S_{ij} \chi_i \chi_j = \sum_{i,j} \Delta P_{ij}^{\text{Pauli}} \chi_i \chi_j + n_A + n_B, \quad (3.31)$$

onde ΔP^{Pauli} é a matriz de densidade (deformação) na base $\{\chi_i\}$, representando a densidade de deformação de Pauli,

$$\Delta n^{\text{Pauli}} = n_0 - n_A - n_B, \quad (3.32)$$

obtendo, assim, uma expressão para o elemento $\Delta P_{ij}^{\text{Pauli}}$, na forma:

$$\Delta P_{ij}^{\text{Pauli}} = S_{ij} - \delta_{ij}. \quad (3.33)$$

Assim, a diferença de energia, $\Delta \tilde{E}^{\text{Pauli}} = E^0 - \tilde{E}^0$, entre Ψ^0 e $\Psi^A \Psi^B$, pode ser expressa na forma:

$$\Delta \tilde{E}_{\text{Pauli}} = E^0 [n_0] - E^A [n_A] - E^B [n_B] = \sum_{i,j}^{\text{occ}} \Delta P_{ij}^{\text{Pauli}} F_{ij} [n_T^{\text{Pauli}}], \quad (3.34)$$

onde $n_T^{\text{Pauli}} = \frac{1}{2}n_0 + \frac{1}{2}n_A + \frac{1}{2}n_B$, enquanto a matriz de elementos de Kohn-Sham, $F_{ij} [n]$, é dada por:

$$F_{ij} [n] = \int \chi_i(1) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{ext}}(1) + v_{\text{H}}[n] + V_{\text{XC}}[n] \right\} \chi_j(1) d^3 r_1, \quad (3.35)$$

onde $n = n_T$ e $v_H[n]$ é o potencial de Hartree (coulombiano) devido aos elétrons do sistema, $V_{XC}[n]$ é o potencial de troca e correlação correspondente e $v_{\text{ext}}(1)$ é o potencial de atração núcleo-elétron devido a todos os átomos do complexo combinado. Costuma-se combinar as quantidades $\Delta\tilde{E}^{\text{Pauli}}$ e ΔE_{XC}^0 no termo de repulsão de troca de Pauli, ΔE^{Pauli} , como:

$$\Delta E_{\text{Pauli}} = \Delta\tilde{E}_{\text{Pauli}} + \Delta E_{XC}^0, \quad (3.36)$$

constituindo parte contribuinte na interação em (3.24).

3.2.2 Orbitais Naturais para a Valência Química

O último termo em (3.24), ΔE_{orb} , é chamado de termo de interação orbital. Esse termo surge da combinação orbital entre as partes individuais, abrangendo tanto a transferência de carga entre orbitais ocupados e não ocupados dos fragmentos (carga transferida) quanto a polarização dentro de um único sistema individual.

Os Orbitais Naturais para a Valência Química (NOCV, sigla em inglês de *Natural Orbitals for Chemical Valence*), combinados com o método de estado de transição estendido (ETS, do inglês *Extended Transition State*), nos fornece a densidade de deformação, $\Delta n = n - n_0$, que é expressa na forma:

$$\Delta n^{\text{orb}} = \sum_{\mu,\nu} \Delta P_{\mu,\nu}^{\text{orb}} \lambda_{\mu} \lambda_{\nu}, \quad (3.37)$$

em termos do conjunto de *spin*-orbitais, considerando os orbitais virtuais do método ETS, bem como da componente de variação de fluxo de carga, $\Delta P_{\mu,\nu}^{\text{orb}}$. Os orbitais NOCV são construídos a partir da diagonalização da matriz de densidade de deformação, $\Delta P_{\mu,\nu}^{\text{orb}}$, e expressos na base dos *spin*-orbitais ortogonalizados, satisfazendo:

$$\Delta P^{\text{orb}} C_k = \nu_k C_k, \quad (3.38)$$

onde C_k é um vetor que carrega os coeficientes da expansão de Ψ_k na base dos *spin*-orbitais ortogonalizados, λ_k ,

$$\Psi_k = \sum_j C_{kj} \lambda_j. \quad (3.39)$$

Portanto, a resultante do somatório pode ser expressa em termos de pares de orbitais moleculares complementares (Ψ_{-k}, Ψ_{-k}) correspondentes a iguais autovalores em valor absoluto. Assim,

$$\Delta n^{\text{orb}}(\mathbf{r}) = \sum_{k=1}^{N/2} \nu_k \left[-\Psi_{-k}^2(\mathbf{r}) + \Psi_k^2(\mathbf{r}) \right] = \sum_{k=1}^{N/2} \Delta n_k(\mathbf{r}). \quad (3.40)$$

Esses autovalores estão relacionados tanto ao fluxo de carga entre os orbitais quanto à energia associada a esse fluxo, conforme definido na equação. Ainda, combinamos os

métodos NOCV e ETS em um esquema de decomposição de energia e de carga, fornecendo uma expressão para ΔE_{orb} . Podemos expressar ΔE_{orb} na forma:

$$\Delta E_{\text{orb}} = E[n] - E[n_0], \quad (3.41)$$

onde $E[n]$ é a energia da molécula em sua configuração final e $E[n_0] = E_0$ é a energia associada a Ψ^0 . Uma expansão de $E[n] = E[n_0 + \Delta n^{\text{orb}}]$, bem como $E[n_0]$ na densidade do estado de transição, $n^{\text{TS}} = n_0/2 + n/2$ nos permite expressar ΔE_{orb} como:

$$\Delta E_{\text{orb}} = \sum_{\mu,\nu}^N \Delta P_{\mu,\nu}^{\text{orb}} F_{\mu,\nu}^{\text{TS}} = \text{Tr} \left(\Delta P^{\text{orb}} F^{\text{TS}} \right), \quad (3.42)$$

onde $F_{\mu,\nu}^{\text{TS}}$ é a matriz de Kohn-Sham, calculada na densidade de transição, n^{TS} . Desta forma, podemos escrever que:

$$\Delta E_{\text{orb}} = \text{Tr} \left(\Delta P^{\text{orb}} F^{\text{TS}} \right) = \text{Tr} \left(C^\dagger \Delta P^{\text{orb}} C C^\dagger F^{\text{TS}} C \right), \quad (3.43)$$

o que resulta em:

$$\Delta E_{\text{orb}} = \sum_{k=1}^{N/2} \nu_k \left[-F_{-k,-k}^{\text{TS}} + F_{k,k}^{\text{TS}} \right] = \sum_{k=1}^{N/2} \Delta E_k^{\text{orb}}, \quad (3.44)$$

onde $F_{k,k}^{\text{TS}}$ representa os estados de transição diagonais da matriz de Kohn-Sham, baseados nos autovalores dos orbitais NOCV, completando assim os termos físicos em (3.24).

Nesse trabalho, foi realizada uma análise de decomposição de energia (EDA, *Energy Decomposition Analysis*) em conjunto com os orbitais NOCV, conhecida como análise EDA-NOCV (ZIEGLER; RAUK, 1977; MITORAJ; MICHALAK, 2007; MICHALAK; MITORAJ; ZIEGLER, 2008; MITORAJ; MICHALAK, 2008; MITORAJ; MICHALAK; ZIEGLER, 2009; MITORAJ et al., 2011; FRENKING; BICKELHAUPT, 2014; ZHAO et al., 2017) para explorar e descrever as interações entre a molécula e o cluster. Para isso, utilizamos cálculos DFT-PBE com correções D3(BJ) (GOERIGK, 2017), dentro da abordagem de aproximação regular de ordem zero (LENTHE; EHLERS; BAERENDS, 1999), juntamente com um conjunto de base triplo- ζ (TZ2P) (LENTHE; BAERENDS, 2003) para *all-electrons*. Essas metodologias foram implementadas no *software* de pós processamento *Amsterdam Density Functional* (ADF) (VELDE et al., 2001; FONSECA et al., 1998) (Apêndice B).

3.3 Análise de Bader e Índices de Hibridização

A distribuição de carga em um sistema é uma das principais análises realizadas na avaliação de propriedades eletrônicas entre os átomos constituintes. Em um sistema complexo, descrever as contribuições individuais de cada fragmento é fundamental para descrever a natureza das interações no sistema, como a formação de momentos dipolares, o

caráter iônico (eletrostático) ou covalente (orbital) da interação, bem como as correlações entre o fluxo de carga no sistema e a eletronegatividade das espécies químicas envolvidas.

Em 1990, Bader (BADER, 1990) propõe uma forma sistemática para decompor as propriedades da molécula/complexo em contribuições dos átomos/fragmentos de forma individual. Utiliza-se a densidade de carga para particionar o espaço dentro dos sistemas complexos em volumes atômicos (chamados volumes de Bader, V_{Bader}). Cada volume V_{Bader} contém uma única densidade de carga máxima e é separada de outros volumes por superfícies nas quais a densidade de carga é mínima, normal à superfície $S(\mathbf{r}_s)$ de fluxo zero (TANG; SANVILLE; HENKELMAN, 2009). Essa superfície é definida por:

$$\nabla n(\mathbf{r}_s) \cdot S(\mathbf{r}_s) = 0, \quad (3.45)$$

e particionam cada volume V_{Bader} entre as regiões interatômicas. Definidas as superfícies $S(\mathbf{r}_s)$, o volume $V_{\text{Bader}} = V_{\alpha,s}$ delimitado para uma dada região em torno do sítio atômico α possui uma densidade de carga associada, a qual é determinada por:

$$\Delta Q_{\alpha}^{\text{Bader}} = Z_{\alpha} - \int_{V_{\alpha,s}} n(\mathbf{r}_s) d^3r_s, \quad (3.46)$$

onde Z_{α} corresponde à valência do sítio atômico α . Vale ressaltar que não existe uma maneira única de determinar os volumes de Bader. As cargas de Bader podem ser otimizadas por topologias baseadas nos poliedros de Voronoy (MONTORO; ABASCAL, 1993), por exemplo.

As principais propriedades físico-químicas, bem como a taxa de transferência de carga, podem ser relacionadas às hibridizações sp , sd e pd (HÄKKINEN; MOSELER; LANDMAN, 2002; CHANG; CHOU, 2004; WANG; JOHNSON, 2007). Há um desdobramento orbital, de forma que os orbitais híbridos sejam degenerados. Assim, os índices de hibridização sp , sd e pd são determinados, respectivamente, por:

$$H_{sp} = \sum_{I=1}^n \sum_{i,m'} w_{sm,i}^{(I)} w_{pm',i}^{(I)}, \quad (3.47)$$

$$H_{sd} = \sum_{I=1}^n \sum_{i,m'} w_{sm,i}^{(I)} w_{dm',i}^{(I)}, \quad (3.48)$$

e

$$H_{pd} = \sum_{I=1}^n \sum_{i,m'} w_{pm,i}^{(I)} w_{dm',i}^{(I)}, \quad (3.49)$$

onde os coeficientes $w_{lm,i}^{(I)}$, escritos como:

$$w_{lm,i}^{(I)} = \int_0^R \left| \int Y_{lm,i}^{(I)}(r) \phi_i(r) d\Omega \right|^2 d^3r, \quad (3.50)$$

estão relacionados às projeções dos i -ésimos orbitais de Kohn-Sham na direção dos harmônicos esféricos correspondentes, os quais são centrados em cada I -ésimo átomo. Essas projeções são então integradas sobre uma esfera com raio R , onde R é igual a metade da distância entre cada par de átomos adjacentes no sistema.

Parte II

Adsorção Molecular em Subnanoclusters de Metais Nobres

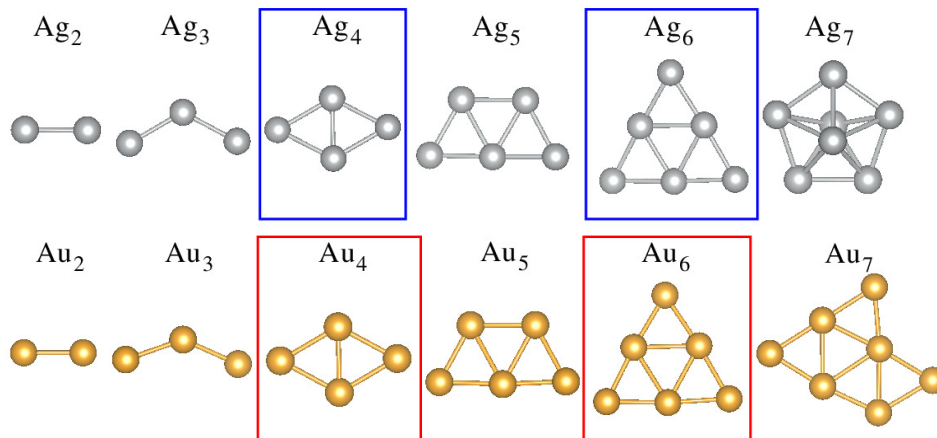
4 Resultados e Discussão

Nesta seção, elaboramos uma exposição abrangente dos principais resultados obtidos através deste trabalho. Além disso, conduzimos uma análise e uma discussão detalhada acerca das conclusões que podem ser inferidas a partir desses resultados, no que tange aos mecanismos de adsorção molecular de CO, NO, N₂ e O₂ sobre os sistemas de Ag_n e Au_n ($n = 2 - 7$ átomos).

4.1 Configurações Atômicas

As configurações de menor energia dos sistemas de Ag e Au são ilustradas na Figura 13. Essas configurações estruturais foram obtidas a partir de uma estratégia de construção de configurações baseado em princípios físicos, visando reunir um conjunto amostral dotado de configurações geométricas não equivalentes para cada tamanho de NC, fundamentado em padrões compactos e abertos, com geometrias lineares, bidimensionais e tridimensionais. Foram incluídas estruturas distorcidas, altamente simétricas, compactas e cúbicas, além de diferentes configurações de *spin* (para, ferro e antiferromagnéticas).

Figura 13 – Estruturas de mais baixa energia de Ag_n e Au_n ($n = 2 - 7$ átomos).



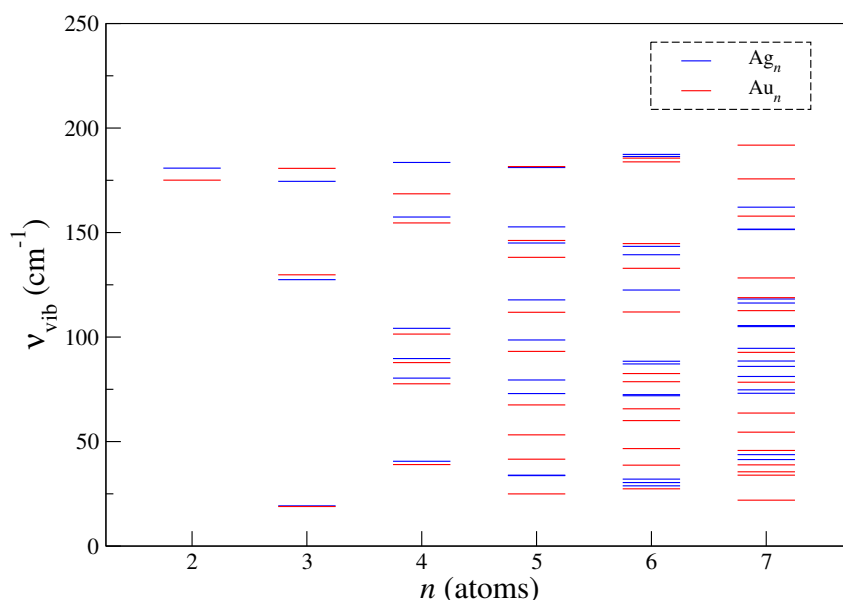
Fonte: Adaptado de (FELIX et al., 2023).

Além disso, diversas possíveis estruturas candidatas para cada tamanho e elemento de Ag e Au foram incluídas em nosso conjunto representativo a partir da literatura (FOURNIER, 2001; CHAVES; PIOTROWSKI; SILVA, 2017). Foi realizada uma análise de cruzamento estrutural entre diferentes padrões de crescimento estrutural para todos os clusters nas configurações de menor energia, conforme relatado na literatura (CHAVES; PIOTROWSKI; SILVA, 2017). Uma vez estabelecido o conjunto estrutural, essas estruturas

iniciais foram otimizadas sem quaisquer restrições geométricas impostas nos cálculos DFT-PBE e DFT-PBE+D3.

As estruturas de mínima energia obtidas a partir de nossos cálculos, mostradas na Figura 13, estão de acordo com a literatura (FOURNIER, 2001; CHAVES; PIOTROWSKI; SILVA, 2017). O padrão de crescimento dos nossos subnanoclusters de Ag e Au vai de baixa a alta dimensionalidade. É importante ressaltar que a correção DFT+D3 não altera as configurações mais estáveis, confirmadas como mínimos locais através da análise de frequência vibracional, uma vez que todas as configurações de menor energia possuem apenas frequências vibracionais positivas e reais, como apresentado na Figura 14.

Figura 14 – Modos vibracionais das configurações de mais baixa energia para subnanoclusters de Ag_n e Au_n ($n = 2 - 7$ átomos).



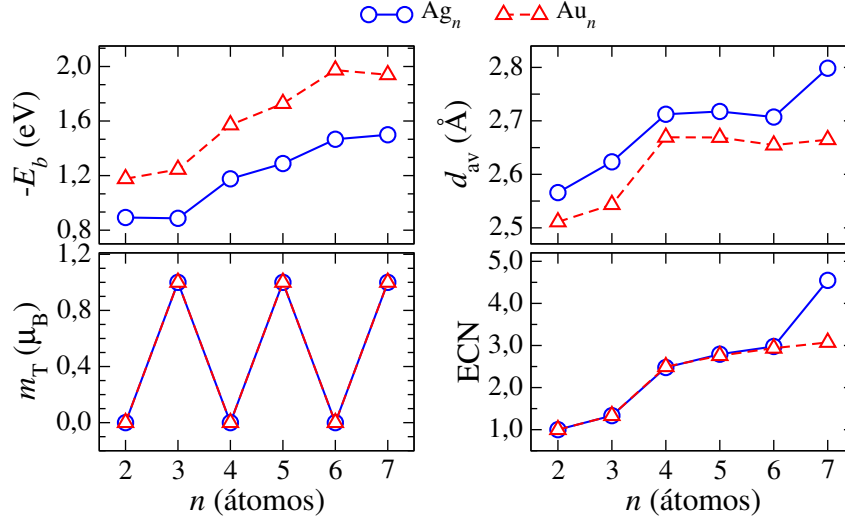
Fonte: Acervo próprio.

Para Ag_2 e Au_2 encontramos padrões unidimensionais (dímeros), enquanto sistemas de Ag_3 e Au_3 exibem um padrão angular. Para sistemas com tamanhos de $n = 4$ até 6 átomos para Ag_n e de $n = 4$ até 7 átomos para Au_n , obtemos um padrão de crescimento bidimensional baseado em conformações triangulares. A estrutura de Ag_7 assume uma conformação tridimensional ou, mais especificamente, uma estrutura bipiramidal pentagonal de empacotamento denso. Com isto, observa-se uma evidente transição bi-tridimensional (planar-globular) entre as estruturas de Ag_6 e Ag_7 , enquanto as estruturas de Au permanecem planares nesta escala (de $n = 2$ a 7). Assim, reproduzimos o comportamento estrutural para as estruturas de Ag_7 e Au_7 (HÄKKINEN; MOSELER; LANDMAN, 2002), o que é atribuído aos efeitos relativísticos revelados pela forte hibridização do tipo $s - d$ nos sistemas de Au, responsável pela preferência estrutural planar em sistemas menores.

Na Figura 15, apresentamos as principais propriedades físico-químicas resultantes das nossas análises dos sistemas de Ag_n e Au_n ($n = 2 - 7$ átomos), realizadas através de

cálculos DFT-PBE+D3.

Figura 15 – Propriedades físico-químicas para as configurações de mais baixa energia dos sistemas de Ag_n e Au_n em função do número de átomos, n .



Fonte: Adaptado de (FELIX et al., 2023).

Pode-se observar, na Figura 15, que há uma mesma tendência de E_b para as configurações de menor energia de Ag e Au. O aumento do número de átomos do sistema favorece um aumento na magnitude de E_b , que tende para a energia de coesão dos respectivos sistemas cristalinos (*bulk*), que são $-2,95$ eV para Ag e $-3,81$ eV para Au (KITTEL, 2004). Também observamos que $|E_b^{\text{Au}}| > |E_b^{\text{Ag}}|$, em concordância com a literatura (CHAVES; PIOTROWSKI; SILVA, 2017).

Observamos também que os valores de m_T apresentam uma alternância para ambos os sistemas, que pode ser relacionada à alternância no número de elétrons de valência, de acordo com a camada s aberta (uma vez que a camada d está preenchida). Conseqüentemente, os sistemas com número ímpar de elétrons apresentam $m_T = 1,0 \mu_B$, enquanto os sistemas com número par de elétrons apresentam valores nulos para m_T .

Ainda, observou-se que os valores de d_{av} apresentam um aumento médio com o número de átomos em ambos os sistemas, seguindo as mudanças estruturais associadas aos padrões geométricos. Existe uma discrepância de uma tendência linear com um platô (de $n = 4 - 6$ átomos) correspondente ao padrão planar. Além disso, observamos que os sistemas de Au estão mais fortemente ligados em comparação com sistemas de Ag, o que é observado através dos valores de E_b e é uma consequência direta dos efeitos relativísticos mais acentuados nos sistemas de Au. A contração do orbital $6s$, além da desestabilização indireta do orbital $5d$ (associados a forte hibridização $s-d$), está associada ao encurtamento das distâncias de ligação interatômicas, associadas a interações interatômicas mais fortes.

Em relação aos valores de ECN, observamos que há uma tendência de aumento quase linear com o número de átomos, tendência que se segue para ambos os sistemas, com

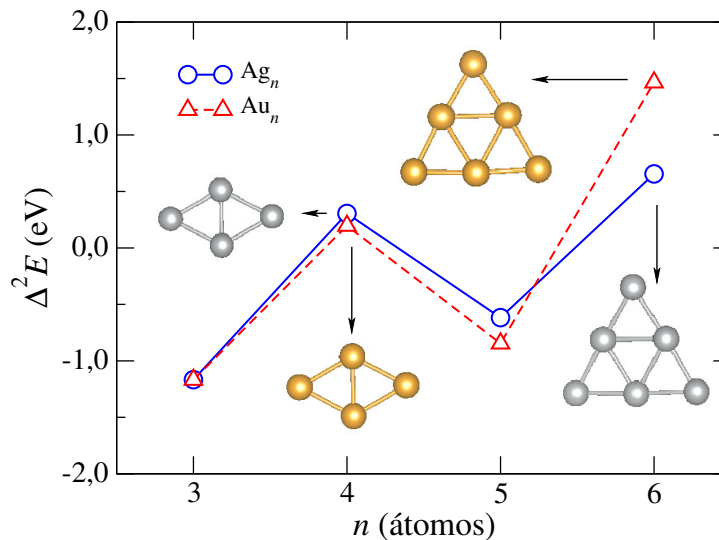
exceção dos sistemas com $n = 7$ átomos. Para estruturas com 7 átomos, observamos uma discrepância entre o padrão estrutural das configurações de menor energia dos dois sistemas, com a ocorrência de um padrão planar (com ECN = 3,07) para Au e tridimensional (com ECN = 4,55) para Ag.

É importante destacar a correlação entre as principais propriedades físico-químicas mencionadas acima. O aumento aproximadamente linear de d_{av} e de ECN com o tamanho (n) do sistema está diretamente relacionado ao aumento da magnitude de E_b . Além disso, destacamos que os nossos resultados são consistentes com a literatura (CHAVES; PIOTROWSKI; SILVA, 2017).

4.1.1 Função Estabilidade

Para selecionar os sistemas nos quais conduzimos o estudo da adsorção de N_2 , NO, CO e O_2 , realizamos uma análise da estabilidade entre os diferentes tamanhos de nanoclusters de menor energia obtidos para os sistemas de Ag e Au, ilustrada na Figura 16.

Figura 16 – A função de estabilidade, $\Delta^2 E$, em relação a n ($n = 3 - 6$ átomos) para as estruturas de menor energia de Ag_n e Au_n .



Fonte: Adaptado de (FELIX et al., 2023).

Isso nos permitiu identificar os tamanhos mais estáveis dentro do conjunto de estruturas analisadas. A análise foi realizada através da função estabilidade (CHU et al., 2011), $\Delta^2 E$, que é expressa na forma:

$$\Delta^2 E = E_{\text{tot}}^{\text{Ag}_{n-1}/\text{Au}_{n-1}} + E_{\text{tot}}^{\text{Ag}_{n+1}/\text{Au}_{n+1}} - 2E_{\text{tot}}^{\text{Ag}_n/\text{Au}_n}, \quad (4.1)$$

onde $E_{\text{tot}}^{\text{Ag}_n/\text{Au}_n}$ representa a energia total dos sistemas de mais baixa energia de Ag_n/Au_n ($n = 2 - 7$ átomos), e representa a estabilidade relativa das estruturas de n átomos em

relação aos sistemas imediatamente adjacentes ($\text{Ag}_{n-1}/\text{Au}_{n-1}$ e $\text{Ag}_{n+1}/\text{Au}_{n+1}$). Na Figura 16, apresentamos a variação de $\Delta^2 E$ para os sistemas de Ag e Au em função do tamanho do sistema ($n = 3 - 6$ átomos).

O gráfico indica, através dos picos de $\Delta^2 E$, que os tamanhos mais estáveis correspondem aos sistemas de Ag_4 , Ag_6 , Au_4 e Au_6 . Com isto, determinamos as principais características físico-químicas, bem como os tamanhos mais estáveis dentre o conjunto de estruturas de mais baixa energia dos sistemas de Ag_n e Au_n ($n = 2 - 7$ átomos).

4.1.2 Espécies Moleculares

Além das características das estruturas de menor energia para os sistemas de Ag e Au, também obtivemos as principais propriedades das espécies moleculares utilizadas no estudo das características da adsorção em Ag e Au. As moléculas de teste escolhidas para o processo de adsorção molecular foram N_2 , NO, CO e O_2 , conforme ilustradas na Figura 17.

Figura 17 – Espécies moleculares envolvidas nos processos de adsorção. Representação fora de escala de raio atômico.



Fonte: Acervo próprio.

Na Tabela 5, apresentamos algumas das principais propriedades das espécies moleculares analisadas, como a energia de ligação (E_b), o comprimento de ligação (d_0) e os modos vibracionais (ν_{vib}) obtidas após os cálculos de otimização com DFT-PBE+D3.

Tabela 5 – Valores teóricos (DFT-PBE+D3) e experimentais das principais propriedades moleculares envolvidas no estudo, como E_b , d_0 e ν_{vib} .

	DFT-PBE+D3			Exp.		
	E_b (eV)	d_0 (Å)	ν_{vib} (cm^{-1})	E_b (eV)	d_0 (Å)	ν_{vib} (cm^{-1})
CO	-5,75	1,14	2131	-5,72	1,13	2170
NO	-3,61	1,17	1922	-3,25	1,15	1904
N_2	-5,20	1,11	2428	-5,24	1,10	2359
O_2	-3,04	1,23	1570	-3,38	1,21	1580

Observamos uma aceitável concordância entre os nossos dados obtidos, quando comparados aos dados experimentais (ATKINS; FRIEDMAN, 1996; JOHNSON; NIST 101, 2022) e da literatura (BATISTA; SILVA; PIOTROWSKI, 2019). Os maiores desvios em relação aos dados experimentais foram de 11,1% para os valores de E_b , 1,8% para os comprimentos d_0 e 4,2% para os modos ν_{vib} (CHAVES; PIOTROWSKI; SILVA, 2017).

No Apêndice B, estão representados os orbitais moleculares das moléculas de N_2 , CO, NO e O_2 . As moléculas N_2 e CO existem em um estado de singlete, com configurações eletrônicas de camada fechada. Em contraste, O_2 existe em um estado de tripleto, com dois elétrons desemparelhados ocupando, cada um, um orbital molecular antiligante degenerado. Isso resulta na ocupação completa dos orbitais ligantes de N_2 e CO, enquanto os elétrons transferidos podem preencher os orbitais antiligantes parcialmente ocupados de O_2 , enfraquecendo a ligação na molécula. No caso da molécula de CO, existe a possibilidade de formação de um complexo no qual o par de elétrons solitário do átomo de carbono doa densidade eletrônica ao metal (*donation and back-donation*) (BLYHOLDER, 1964). Por outro lado, devido ao elétron (antiligante) desemparelhado, a molécula de NO apresenta diversos modos de interação com sistemas metálicos, incluindo ligações lineares terminais, formação de pseudohalogenetos, bem como ponte para ligações entre átomos metálicos por intermédio do átomo de nitrogênio (WULAN et al., 2022).

Com essas considerações, é de se esperar que essas moléculas proporcionem uma variedade de efeitos de adsorção em subnanoclusters. Portanto, com as principais propriedades físico-químicas das espécies moleculares caracterizadas, nosso próximo passo é elucidar os mecanismos de interação e de adsorção dessas espécies sobre os subnanoclusters de Ag e Au.

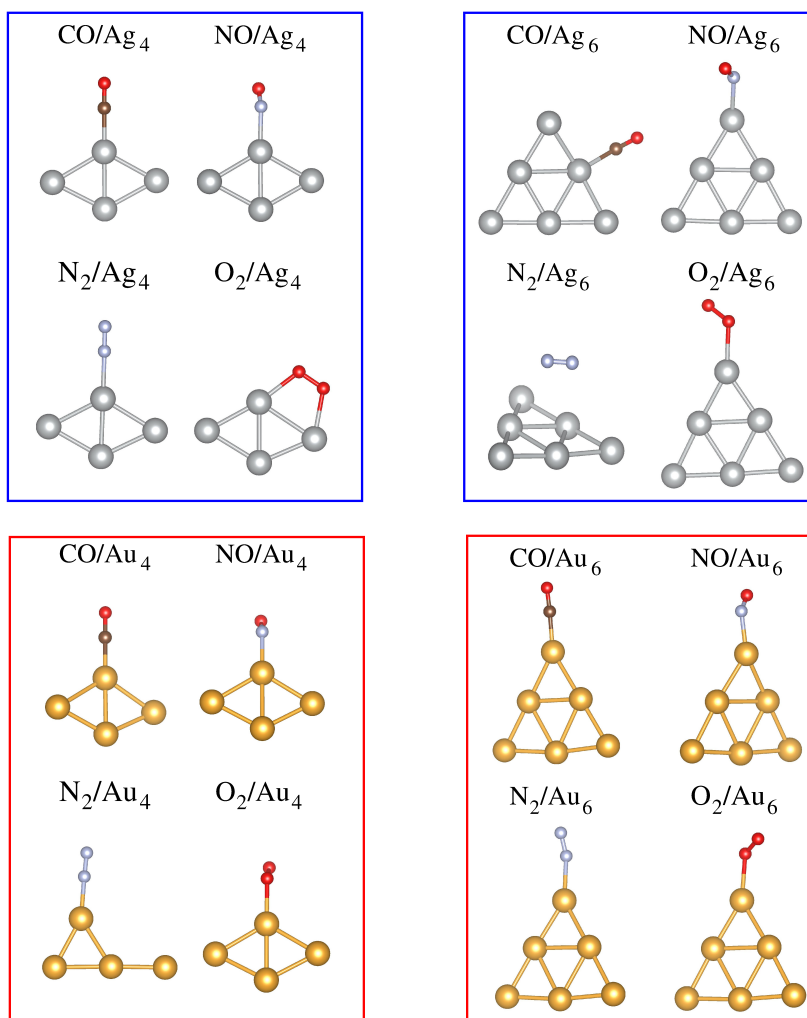
4.2 Sistemas Adsorvidos

Por meio da análise da função estabilidade, $\Delta^2 E$, identificamos que as estruturas de Ag e Au compostas por 4 átomos e 6 átomos são os tamanhos de configurações mais estáveis (conforme ilustrado na Figura 16), dentro do conjunto de estruturas de menor energia obtidas por nossos cálculos DFT-PBE+D3. A partir disto, conduzimos uma investigação detalhada dos mecanismos de adsorção das moléculas de CO, NO, N_2 e O_2 sobre essas estruturas, individualmente.

As adsorções foram conduzidas considerando várias possibilidades de interação entre cada molécula e o cluster. Inicialmente, cada molécula foi adsorvida em todos os sítios de interação não equivalentes dos átomos do cluster, ou seja, em sítios *top*, *bridge* e *hollow*, interagindo com um, dois ou três (ou mais) átomos do nanocluster, respectivamente. As configurações de adsorção mais estáveis são ilustradas na Figura 18. Essas configurações foram obtidas através do mesmo protocolo metodológico de cálculo empregado para os sistemas puros.

Como pode ser observado na Figura 18, existe uma preferência de adsorção em sítios *top* para todos os casos, exceto para o sistema de N_2/Ag_6 , o qual interage por meio de fisissorção. Em todos os casos, NO e CO se ligam aos subnanoclusters por meio dos átomos C e N, respectivamente, enquanto o átomo O se expõe à região do vácuo, o que

Figura 18 – Configurações de mais baixa energia para as moléculas de CO, NO, N₂ e O₂ adsorvidas em subnanoclusters de Ag₄ e Ag₆ (em azul) e em subnanoclusters de Au₄ e Au₆ (em vermelho).



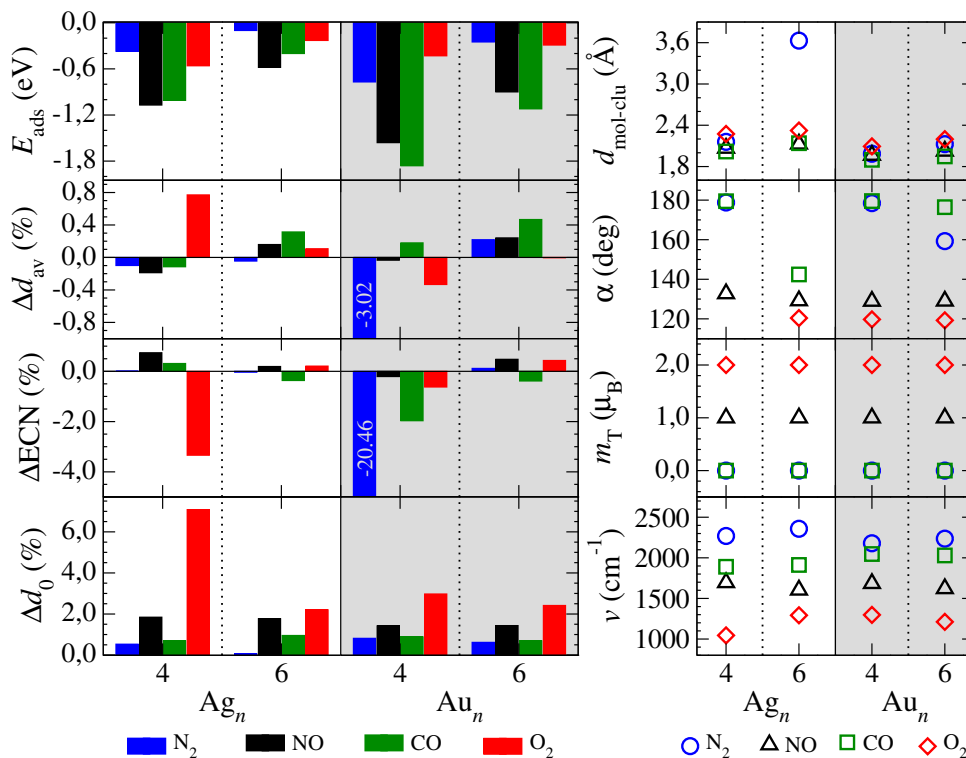
Fonte: Adaptado de (FELIX et al., 2023).

está em acordo com a literatura (CHAVES et al., 2015; BATISTA; SILVA; PIOTROWSKI, 2019). A preferência pelo sítio *top* possui algumas subjetividades. Além da configuração linear (ou quase linear) usual da molécula diatômica em relação ao átomo adsorvente do subnanocluster para os sistemas de CO/Ag₄, CO/Au₄, CO/Au₆, N₂/Ag₄ e N₂/Au₄, observam-se casos, como CO/Ag₆, N₂/Au₆, todos os casos de adsorção de NO e todos os casos de adsorção de O₂, com exceção de O₂/Ag₄, em que a configuração apresenta uma geometria molecular dobrada em relação ao subnanocluster, enquanto em O₂/Ag₄, os dois átomos de O são adsorvidos em sítios *top*.

A Figura 19 mostra a existência de um ângulo (α) próximo de 180° entre os átomos da molécula e o átomo adsorvente nas configurações usuais do sítio *top* (linear), ou seja, uma conformação na ordem de $176,44^\circ \leq \alpha \leq 179,56^\circ$. As configurações distorcidas apresentam uma variação mais ampla, com conformações no intervalo de $119,24^\circ \leq \alpha \leq$

159,27°, onde se aproximam de 120° para casos em que há geometria molecular dobrada nos sítios *top*.

Figura 19 – Principais propriedades de adsorção dos sistemas mol/clu de menor energia: E_{ads} , distância de equilíbrio entre a molécula e o cluster, $d_{\text{mol-clu}}$, desvios relativos Δd_{av} , ΔECN , Δd_0 , para os sistemas de Ag_n e Au_n ($n = 4, 6$), ângulo mol-clu (α), m_T e ν_{vib} (modos moleculares após a adsorção).



Fonte: Adaptado de (FELIX et al., 2023).

A análise de E_{ads} na Figura 19 ainda revela uma série que abrange desde a fisissorção até a quimissorção. A ordem decrescente da E_{ads} ($|E_{\text{ads}}|$) para sistemas de Ag é $\text{NO} > \text{CO} > \text{O}_2 > \text{N}_2$, enquanto para nanoclusters de Au é $\text{CO} > \text{NO} > \text{N}_2 \geq \text{O}_2$. Essa análise indica que NO e CO apresentam uma interação mais efetiva com os subnanoclusters de Ag e Au do que a interação de O_2 e N_2 . Isso está em concordância com a literatura onde, por exemplo, foram observados em processos de oxidação que a molécula de CO se liga mais fortemente a subnanoclusters de metais nobres, quando comparada a molécula de O_2 sobre esses sistemas (PRESTIANNI et al., 2006).

Nesse contexto, observa-se uma tendência com relação a $|E_{\text{ads}}|$, que apresenta maiores valores para adsorções em Au do que em Ag, com exceção dos sistemas de O_2/Ag_4 e de O_2/Au_4 , onde essa relação se inverte. Observa-se também que $|E_{\text{ads}}|$ é maior para moléculas adsorvidas em sistemas menores, com $n = 4$. Isso se relaciona com a menor coordenação e a maior reatividade desses sistemas, quando comparados aos sistemas maiores, com $n = 6$. Com isto, nota-se que essa tendência se relaciona diretamente com os valores de $d_{\text{mol-clu}}$. Maiores valores de $|E_{\text{ads}}|$ (para $n = 4$) correspondem à distâncias mais

curtas entre a molécula e cluster, enquanto menores valores correspondem à distâncias mais longas. Isso pode ser observado nos casos onde há fisissorção, como em N_2/Ag_6 , onde $d_{\text{mol-clu}} = 3,63 \text{ \AA}$ e $|E_{\text{ads}}| = 0,10 \text{ eV}$, bem como nos casos em que há quimissorção, como em CO/Au_4 , onde $d_{\text{mol-clu}} = 1,90 \text{ \AA}$ e $|E_{\text{ads}}| = 1,86 \text{ eV}$.

A adsorção molecular, em geral, provoca um aumento nas distâncias de equilíbrio das moléculas ($d_{0,\text{ads}}$), quando comparamos esses valores aos valores obtidos em fase gasosa, d_0 , aumento que pode ser observado nos valores de Δd_0 , ilustrado na Figura 19. Esse aumento da ligação intramolecular pode ser visto como um enfraquecimento da intensidade da ligação, o que é crucial para a ativação molecular e para o início de uma reação química. Observa-se que as alterações de d_0 seguem, em geral, a tendência de $|E_{\text{ads}}|$, com algumas exceções. Por exemplo, no caso de O_2/clu , as expansões são mais evidentes, indicando uma menor estabilidade da interação de O_2 com o cluster. Para o sistema de O_2/Ag_4 , onde cada átomo de O se liga a um sítio *top* do nanocluster, o aumento em d_0 é máximo ($\Delta d_0 = 7,08\%$). Por sua vez, para o sistema de N_2/Ag_6 , onde a interação predominante é fraca devido à interações de dispersão de vdW, o aumento em d_0 é praticamente nulo ($\Delta d_0 = 0,05\%$). Os aumentos nas distâncias de equilíbrio moleculares, após a adsorção concordam com a redução observada das frequências de estiramento moleculares (ν_{vib}) em relação aos valores obtidos na fase gasosa, como ilustrado na Figura 19.

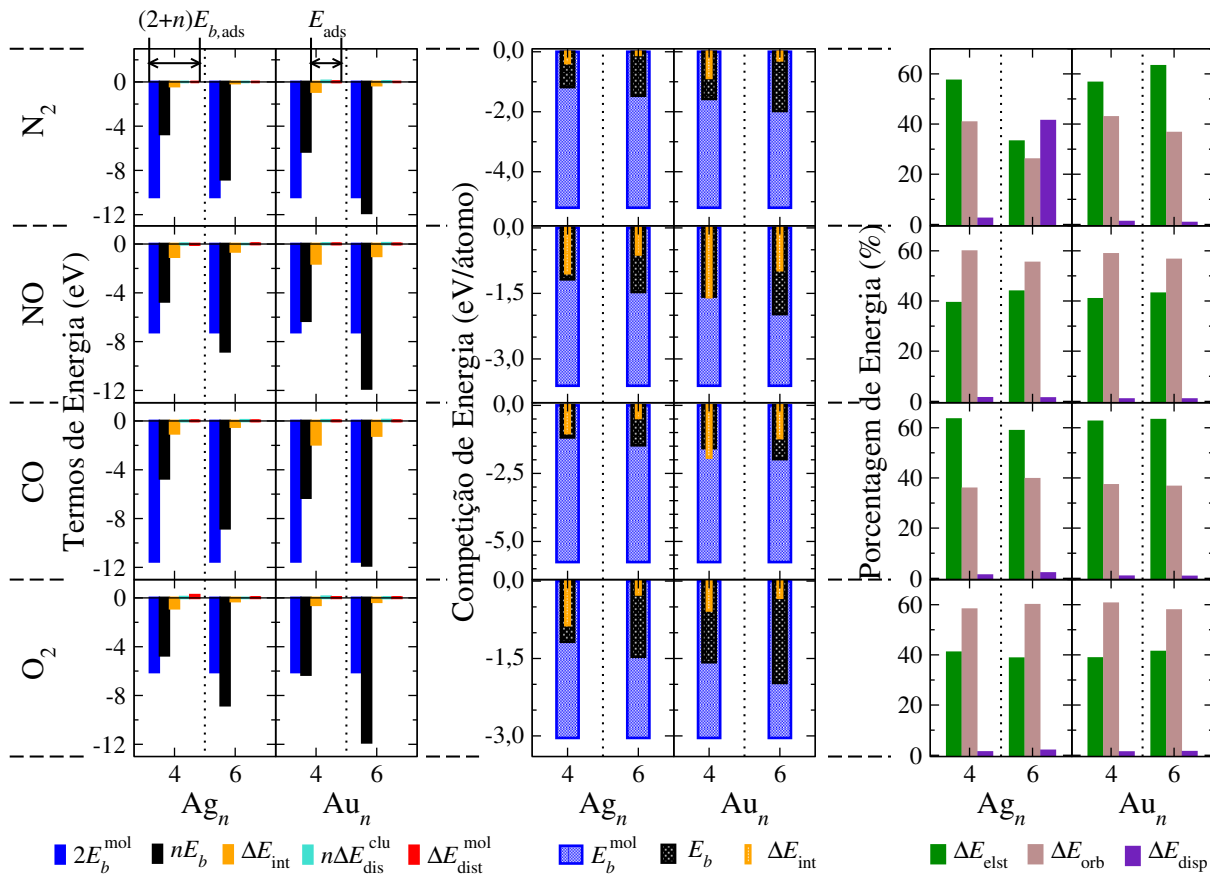
Para avaliar os nossos subnanoclusters como potenciais catalisadores, determinamos os desvios relativos em d_{av} (Δd_{av}) e ECN (ΔECN) após a adsorção molecular, uma vez que as alterações geométricas podem resultar em alterações nas propriedades físicas e químicas desses sistemas. Na Figura 19, observamos distorções estruturais pouco significativas, refletidas por contrações (e aumentos) e/ou expansões (e diminuições) em Δd_{av} (em ΔECN) em todos os sistemas adsorvidos, com exceção de O_2/Ag_4 e N_2/Au_4 . As variações Δd_{av} e ΔECN ocorrem de forma moderada com a adsorção molecular, onde variam entre $-0,33\%$ (para O_2/Au_4) e $0,47\%$ (para CO/Au_6) para Δd_{av} e entre $-0,63\%$ (para O_2/Au_4) e $0,74\%$ (para NO/Ag_4) para ΔECN . No entanto, para a adsorção de O_2 sobre o sistema de Ag_4 , observamos um aumento de $0,77\%$ em $d_{\text{av,ads}}$ e uma diminuição de $-3,34\%$ em ECN_{ads} . Na adsorção de N_2 sobre o sistema de Au_4 , observa-se uma situação mais extremada, uma vez que a adsorção de N_2 modifica a estrutura geométrica de Au_4 , trazendo como resultado variações de $\Delta d_{\text{av}} = -3,02\%$ e $\Delta \text{ECN} = -20,46\%$.

O valor de m_{T} de um sistema adsorvido é determinado pelas contribuições do subnanocluster e da molécula. Como o m_{T} é nulo para ambos os sistemas de Ag e Au, em fase gasosa, com $n = 4$ e 6 , a principal contribuição é proveniente da molécula. Portanto, as moléculas de N_2 e CO , que possuem configurações eletrônicas de camada fechada, geram valores de m_{T} nulos para os sistemas adsorvidos. Em contrapartida, as moléculas de NO e de O_2 , que possuem um e dois elétrons desemparelhados, resultam em $m_{\text{T}} = 1,0 \mu_B$ e $m_{\text{T}} = 2,0 \mu_B$ para sistemas adsorvidos, respectivamente.

4.3 Análise Energética

A fim de aprofundar a nossa compreensão sobre a tendência energética e a concomitante correlação com a intensidade da interação entre o subnanocluster e a molécula, realizamos uma análise em três níveis, que é representada na Figura 20. Primeiro, ao decompor os termos energéticos envolvidos na coesão dos sistemas adsorvidos (e no processo de adsorção), destaca-se a importância do termo de interação (ΔE_{int}). Em segundo lugar, identificamos como ocorre a competição energética, o que lança luz sobre o princípio de Sabatier, assim indicando os nossos subnanoclusters como promissores para essas interações moleculares. Por último, fornecemos uma análise minuciosa da energia de interação entre as moléculas e os nanoclusters, individualmente, revelando a natureza física dominante dos termos de energia.

Figura 20 – Análise energética dos sistemas adsorvidos de menor energia: termos das energias de E_b^{ads} e de E_{ads} , competição de energia entre E_b^{mol} , E_b e ΔE_{int} , bem como as contribuições percentuais de energia para ΔE_{int} provenientes da EDA.



Fonte: Adaptado de (FELIX et al., 2023).

Os termos da energia de ligação total do sistema adsorvido, $(2 + n)E_{b,\text{ads}}$, e da energia de adsorção, E_{ads} são descritos pelas equações (3.8) e (3.9), respectivamente. Os valores de E_{ads} estão em uma faixa de $-1,07 \text{ eV} \leq E_{\text{ads}} \leq -0,10 \text{ eV}$, para a adsorção

molecular sobre os sistemas de Ag e de $-1,86 \text{ eV} \leq E_{\text{ads}} \leq -0,25 \text{ eV}$, para a adsorção de moléculas em Au. Ao passo que os valores de nE_b e de $2E_b^{\text{mol}}$ se alternam como termos de contribuições dominantes, o termo ΔE_{int} aparece como crucial no processo de adsorção molecular, uma vez que as energias de distorção ($n\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}}$ e $\Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}$) refletem o quanto os sistemas, isoladamente, se desviam de suas geometrias de equilíbrio.

Observa-se que os valores de $n\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}}$ (com variação entre 0,93 meV e 97,44 meV) e de $\Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}$ (entre 0,50 meV e 224,56 meV) contribuem com pequenas flutuações na energia de adsorção total. Essas quantidades refletem as deformações estruturais causadas pela adsorção molecular, que são expressas pelo Δd_{av} e pelo ΔECN . As menores distorções estruturais são representadas pelo sistema de N_2/Ag_6 , em que é observada a fisissorção, com $n\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}} = 0,93 \text{ meV}$ e $\Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}} = 0,50 \text{ meV}$, enquanto os maiores valores de $n\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}}$ e de $\Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}$ são observados nos sistemas de N_2/Au_4 , no qual a adsorção induz uma alteração geométrica significativa no cluster, com $n\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}} = 97,44 \text{ meV}$, bem como no sistema de O_2/Ag_4 , onde a molécula é adsorvida pelo cluster por ambos os átomos de O, resultando em uma distorção de $\Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}} = 224,56 \text{ meV}$.

Para estabelecermos um critério que indique os nossos subnanoclusters como potenciais catalisadores, podemos reescrever a equação (3.8) na forma:

$$\Delta E_{\text{int}} = (2 + n)E_{b,\text{ads}} - 2E_b^{\text{mol}} - nE_b - n\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}} - \Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}, \quad (4.2)$$

onde ΔE_{int} fica expressa em termos das energias de ligação e de distorção. Ou seja, os valores representados por ΔE_{int} são o resultado da diferença entre as energias de ligação dos sistemas individuais adsorvidos, considerando os efeitos de relaxamento das moléculas e dos nanoclusters na interação.

Com base no princípio de Sabatier, um potencial e ideal catalisador deve interagir moderadamente com os intermediários-chave da reação, que, neste caso, são as moléculas adsorventes. Podemos analisar os casos extremos para a interação:

- (i) Como limite inferior: $\Delta E_{\text{int}} \approx 0 \text{ eV}$ representa uma situação onde não há a formação de ligação entre a molécula e o cluster. Com isto, $(2 + n)E_{b,\text{ads}} \approx (2E_b^{\text{mol}} + nE_b)$ e, portanto, as energias de distorção são nulas. Então, valores de ΔE_{int} muito pequenos podem representar uma situação na qual a interação entre os adsorventes e a superfície do catalisador é muito fraca, conduzindo a uma baixa taxa de reação.
- (ii) Por sua vez, como limite superior: precisamos considerar os valores de E_b e de E_b^{mol} em relação aos valores de ΔE_{int} . Suponhamos que a magnitude de ΔE_{int} seja maior do que pelo menos uma das magnitudes de E_b ou de E_b^{mol} . Esse caso ilustra a situação em que a molécula interage muito fortemente com a superfície do catalisador, conduzindo a uma baixa taxa de reação devido à contaminação pelo adsorvente. Essa interação tão forte pode fazer com que a molécula se dissocie, o que pode ser

representado por magnitudes de $\Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}$ mais altas (SOUSA et al., 2022). Isso equivale a considerarmos, nos nossos sistemas, que a ligação metálica dos subnanoclusters ou a ligação covalente da molécula possuem uma magnitude de interação menor do que a interação entre o átomo metálico e o átomo adsorvente da molécula, o que compromete a integridade do nanocluster e/ou da molécula após a interação e torna inviável o processo de dessorção (tornando inviável a reutilização dos nossos sistemas para reações posteriores).

Observa-se através do sistema de N_2/Ag_6 uma situação onde o caso (i) se evidencia. Para esse sistema, a magnitude da interação é a menor entre todos os sistemas estudados, com distorções estruturais desprezíveis e com valores de E_b e de E_b^{mol} que se destacam, o que caracteriza uma interação de fisissorção. Por outro lado, considerando os valores de E_b e de E_b^{mol} , observamos que $|E_b^{\text{mol}}| > |E_b|$. Com isto, pode-se conjecturar que uma condição aproximada para potenciais catalisadores ideais seria a condição onde $0 < |\Delta E_{\text{int}}| < |E_b|$. Com isto, verificamos que Ag_4 , Ag_6 e Au_6 são promissores como possíveis catalisadores em processos envolvendo as espécies testadas, enquanto Au_4 se mostra promissor para processos envolvendo moléculas de N_2 e O_2 . No entanto, os nossos resultados mostram uma forte interação do sistema de Au_4 com as moléculas de CO e NO , sendo $|\Delta E_{\text{int}}| \geq |E_b|$, mostrando que CO/Au_4 e NO/Au_4 se comportam como no caso (ii). Essa conjectura é aproximada e deve ser considerada com cuidado, uma vez que o limite mínimo exato não é especificado.

Para finalizar a discussão, vamos considerar a análise EDA-NOCV para as interações entre as moléculas e os clusters, bem como as porcentagens de termos fisicamente significativos, representados na Figura 20. Para as interações entre as espécies moleculares e os subnanoclusters, observamos um comportamento médio na natureza da interação, em que o termo eletrostático é o termo dominante, o que está completamente correlacionado com a configuração eletrônica fechada da molécula, ou em que o termo orbital é dominante, o que está correlacionado a configuração eletrônica aberta da molécula. A tendência para a adsorção de CO é muito semelhante para todos os subnanoclusters analisados, com valores médios de 61,81% para ΔE_{elst} , 37,14% para ΔE_{orb} e 1,05% para ΔE_{disp} . Da mesma forma, para os sistemas de N_2/Ag_4 , N_2/Au_4 e N_2/Au_6 , as interações são compostas, em média, por contribuições 58,87% eletrostáticas, 39,87% orbital e por 1,25% dispersão. A ressalva ocorre para N_2/Au_6 , onde observamos que, apesar da maior contribuição do termo eletrostático em relação ao termo orbital, o que é esperado para uma interação de fisissorção, o termo dominante é dado pelo termo de dispersão, onde ΔE_{disp} (41,18%) $>$ ΔE_{elst} (33,00%) $>$ ΔE_{orb} (25,82%).

O termo ΔE_{orb} pode representar o grau de covalência da interação, onde seus subtermos indicam as diferentes ligações covalentes, como ligações σ , π e δ (Apêndice B). Para as adsorções de NO e O_2 , a natureza da interação é predominantemente covalente,

com valores de ΔE_{int} em média compostos por 57,45% do termo orbital, 41,59% do termo eletrostático e 0,96% do termo de dispersão para as interações entre NO e os clusters, bem como 58,95% do termo orbital, 39,75% do termo eletrostático e 1,30% do termo de dispersão para as interações entre O₂ e os clusters. Portanto, para esses sistemas, obtém-se um fluxo direcional de densidade de carga caracterizado por uma doação σ (molécula \rightarrow cluster), ou uma retrodoação π (cluster \rightarrow molécula), bem como efeitos de alta polarização.

5 Conclusões

Neste trabalho, realizamos uma investigação sobre as propriedades e os mecanismos da adsorção molecular de CO, NO, N₂ e O₂ sobre subnanoclusters de Ag_n e Au_n (com $n = 2-7$ átomos), através de cálculos de DFT-PBE+D3, no contexto envolvendo o princípio de Sabatier. As moléculas e os subnanoclusters foram caracterizados, estabelecendo as principais propriedades estruturais, energéticas, magnéticas e vibracionais desses sistemas.

As adsorções foram realizadas sobre subnanoclusters com tamanhos de $n = 4$ e 6 átomos, tamanhos esses que foram obtidos como os mais estáveis para ambas as espécies metálicas, a partir do critério da função de estabilidade. Nas estruturas adsorvidas, com exceção de uma interação de fisissorção, observou-se uma preferência pelo sítio *top* para todos os casos de quimissorção, com conformações lineares (ou quase lineares, com $\alpha \approx 180^\circ$), dobradas (com $\alpha \approx 120^\circ$) e de duplo sítio de adsorção. As espécies de NO e de CO apresentaram uma interação mais forte com os clusters em relação às moléculas de O₂ e N₂ onde, ainda, a magnitude da E_{ads} foi mais acentuada para os sistemas de Au₄. Maiores magnitudes de E_{ads} foram correlacionadas com menores distâncias entre as moléculas e os clusters, o que se refletiu no aumento das distâncias de equilíbrio (de ligação molecular) e na diminuição das frequências de estiramento das moléculas em relação aos valores obtidos em fase gasosa, enfraquecendo assim a ligação molecular. Por outro lado, as alterações estruturais (após a adsorção) nos subnanoclusters foram substanciais, como refletidas através das pequenas flutuações nos valores de d_{av} e de ECN, respeitadas as exceções.

Na decomposição de E_b e E_{ads} em termos de contribuições aditivas e subtrativas, a nossa análise energética apontou a energia de interação, ΔE_{int} , como um bom critério classificador dos nossos sistemas nos processos de adsorção e de dessorção de reagentes. Os valores de ΔE_{int} fornecem a conexão termodinâmica com o princípio de Sabatier, enquanto as penalidades energéticas, dadas pelos termos de $\Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}$ e de $\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}}$, apresentam pequenas flutuações que se correlacionam com as pequenas mudanças apontadas por Δd_{av} e ΔECN . As menores distorções foram encontradas no sistema de N₂/Ag₆, em que é observada uma interação de fisissorção, enquanto as mais altas foram observadas em N₂/Au₄, onde o cluster sofre uma alteração estrutural significativa, e em O₂/Ag₄, onde a molécula é adsorvida por meio de dois átomos de O, em dois sítios *top* não equivalentes.

Nesse sentido, podemos concluir que, se as moléculas forem adsorvidas muito fracamente pelos nanoclusters, a ativação da reação pode não ocorrer, o que, em termos quantitativos, significa que $\Delta E_{\text{int}} \approx 0$ eV, como ocorre na fisissorção de N₂/Ag₆, e reflete uma possível situação de não ligação entre a molécula e o cluster. Por sua vez, se as moléculas interagirem muito fortemente com os clusters, a taxa de dessorção é reduzida

e a taxa de envenenamento aumenta, o que significa que a magnitude de ΔE_{int} é maior do que pelo menos uma das magnitudes de energia de ligação individuais (E_b ou E_b^{mol}) como, por exemplo, a adsorção de CO e NO em Au₄, em que há uma forte interação de quimissorção), onde $|\Delta E_{\text{int}}| \geq |E_b|$.

Todas as outras adsorções são intermediárias e se enquadram na condição $0 < |\Delta E_{\text{int}}| < |E_b| (< |E_b^{\text{mol}}|)$, indicando que os sistemas de Ag₄, Ag₆ e de Au₆ são potenciais candidatos a catalisadores. Por fim, para interpretar a natureza física das contribuições aditivas e subtrativas nos sistemas adsorvidos, por meio da EDA-NOCV, obtivemos uma interação predominantemente eletrostática para os sistemas envolvendo a adsorção de N₂ e de CO, em completa correlação com a configuração eletrônica fechada dessas moléculas, bem como uma interação predominante covalente em sistemas adsorvidos com espécies de O₂ e de NO, em completa correlação com a configuração eletrônica aberta dessas espécies moleculares. A única exceção aconteceu para o sistema de N₂/Ag₆, onde a interação de dispersão é dominante, como esperado. Dito isto, nossos resultados trazem novos *insights* e contribuições sobre os mecanismos da adsorção molecular em subnanoclusters de metais nobres para a comunidade científica, principalmente para as áreas de nanocatálise.¹

¹ Esse capítulo de resultados originou um artigo já publicado: Felix, João P. C. S., *et al.* “Molecular Adsorption on Coinage Metal Subnanoclusters: A DFT+D3 Investigation”. *J. Comp. Chem.*, vol. 44, n° 10, abril de 2023, p. 1040–51, <https://doi.org/10.1002/jcc.27063>.

Parte III

Adsorção Molecular em Subnanoclusters de Pt Suportados em Nanofolhas de Grafeno

6 Metodologia

Os nossos cálculos foram realizados com polarização de *spin*, e foram conduzidos com base na DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965), utilizando o funcional de troca e correlação baseado na aproximação de gradiente generalizado, GGA (PERDEW; BURKE; ERNZERHOF, 1996). Empregamos a correção DFT+D3 (GRIMME et al., 2016; GOERIGK, 2017), que leva em conta interações fracas e de longo alcance do grupo de interação de van der Waals (TKATCHENKO; SCHEFFLER, 2009; TKATCHENKO et al., 2012; GRIMME, 2006; GRIMME, 2010). A expansão dos orbitais de Kohn-Sham foi realizada usando o método do projetor de ondas aumentadas, PAW (BLÖCHL, 1994), método implementado no VASP (KRESSE; FURTHMULLER, 1996). Além disso, nos nossos cálculos, os elétrons de valência foram tratados usando uma aproximação escalar-relativística (KOELLING; HARMON, 1977; TAKEDA, 1978).

Os orbitais de Kohn-Sham foram expandidos em ondas planas com uma energia de corte de 450 eV, um valor superior à recomendação do VASP de 400 eV, representando uma expansão de 12,5%. Os projetores PAW utilizados foram descritos no Apêndice C. Para os sistemas de Pt em fase gasosa, apenas um ponto \mathbf{k} (ponto Γ) foi usado para a integração da BZ, uma vez que esses sistemas não apresentam dispersão de estados ao longo de nenhuma direção da BZ. Esses parâmetros são propostos na literatura para sistemas semelhantes, com base nas mesmas metodologias de cálculo DFT-PBE+D3 (FELIX et al., 2023). Para sistemas que envolvem grafeno (substrato, substrato-cluster e substrato-cluster-molécula), uma malha de pontos \mathbf{k} de $4 \times 4 \times 1$ foi empregada para a integração da BZ, com uma separação de 17 Å ao longo do eixo z para garantir uma distância mínima entre imagens periódicas, conforme disposto na literatura (MORAIS, 2023).

Para os sistemas de Pt_{3,6} suportados em grafeno, realizamos uma AIMD, através da implementação da dinâmica de Born-Oppenheimer (SUN; HASE, 2003). Utilizando o termostato de Nosé-Hoover (NOSE, 1984; HOOVER, 1985) (*ensemble* NVT), empregamos a técnica de *Simulated Annealing* (KIRKPATRICK; GELATT; VECCHI, 1983) para resolver o problema de otimização global resultante de um processo de redução de temperatura (de 300K para 0K), de forma gradual o suficiente para que a estrutura atingisse seu estado de energia mais baixo, que foi posteriormente associado a uma otimização local com DFT+D3. Em todas as otimizações, as configurações de equilíbrio foram obtidas com base em um critério de convergência para forças de $-0,010$ eV/Å, representando a relaxação estrutural e o estado de energia mínima do sistema. O critério de convergência para autoconsistência eletrônica foi definido como $1.0 \cdot 10^{-6}$ eV.

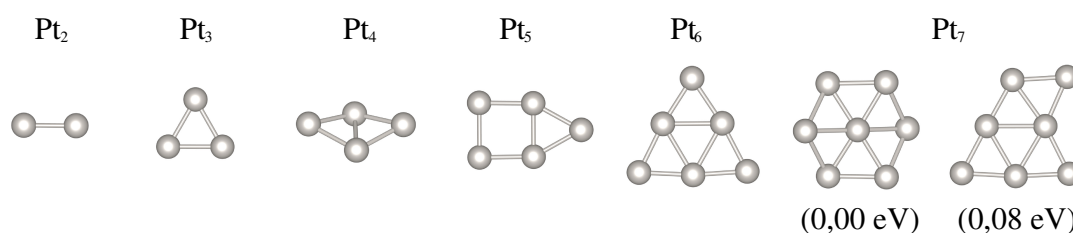
7 Resultados e Discussão

Nesta seção, realizamos uma exposição dos principais resultados obtidos através deste segundo trabalho. Conduzimos uma análise e uma discussão detalhada acerca das conclusões que podem ser inferidas a partir desses resultados, no que tange aos mecanismos de adsorção molecular de CO, NO, N₂ e O₂ sobre os sistemas de Pt_n ($n = 2 - 7$ átomos), em fase gasosa, bem como as alterações nos mecanismos e propriedades quando suportados em grafeno.

7.1 Configurações Atômicas

As configurações de menor energia obtidas para os sistemas isolados de Pt são ilustradas na Figura 21. Essas configurações foram obtidas a partir de um conjunto representativo de estruturas, posteriormente simuladas, as quais foram inicialmente construídas com base em princípios físicos, como geometrias não equivalentes, para cada tamanho, considerando padrões compactos ou abertos, bem como padrões de dimensionalidade (uni, bi e tridimensionalidade). Além disso, foram incluídas as diferentes e possíveis configurações de *spin* (para, ferro e antiferromagnéticas).

Figura 21 – Estruturas de mais baixa energia de Pt_n ($n = 2 - 7$ átomos). Para os isômeros de Pt₇, estão abaixo representadas as energias relativas totais.



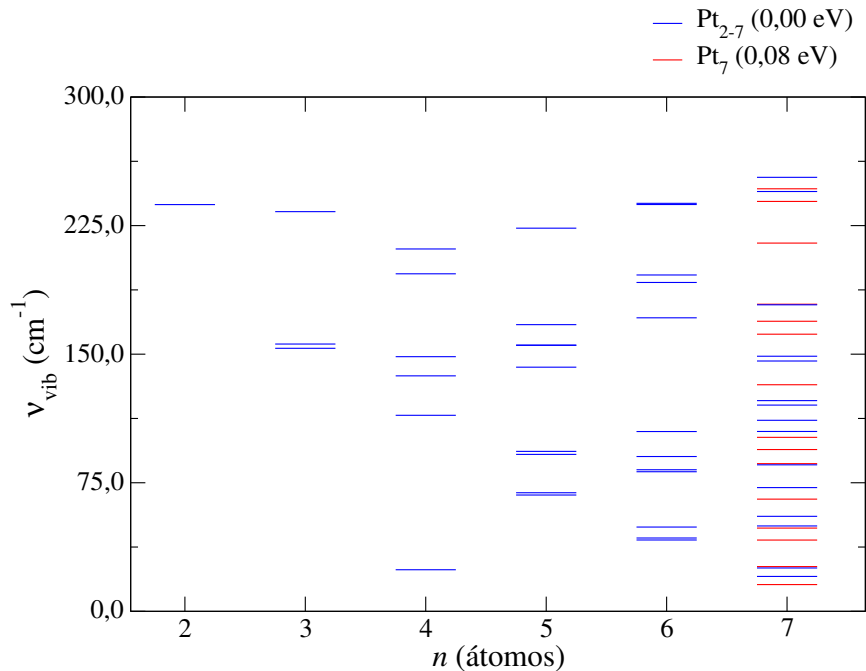
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Outras possíveis estruturas para cada tamanho foram incluídas em nosso conjunto representativo a partir da literatura (CHAVES; PIOTROWSKI; SILVA, 2017). Realizamos uma análise do padrão de crescimento estrutural para as configurações de menor energia, conforme relatado na literatura (CHAVES; PIOTROWSKI; SILVA, 2017). Uma vez estabelecido o conjunto estrutural, as configurações foram otimizadas, sem quaisquer restrições de ordem dinâmica ou geométrica via cálculos DFT-PBE+D3.

As estruturas de mais baixa energia obtidas através dos nossos cálculos, para Pt₂₋₆, mostradas na Figura 21, estão de acordo com a literatura (CHAVES; PIOTROWSKI; SILVA, 2017; RÊGO et al., 2017; FUTSCHEK; HAFNER; MARSMAN, 2006). Para Pt₇, observamos a existência de dois isômeros, com energias relativas quase degeneradas,

diferindo na ordem de 0,08 eV. De toda forma, essas estruturas foram confirmadas como mínimos locais através da análise de frequência vibracional, uma vez que todas as configurações de menor energia possuem apenas frequências vibracionais positivas e reais, como apresentado na Figura 22, não apresentando diferenças significativas com a correção DFT+D3 em relação a pré-otimização com DFT-PBE.

Figura 22 – Modos vibracionais das configurações de mais baixa energia para subnanoclusters de Pt_n ($n = 2 - 7$ átomos).



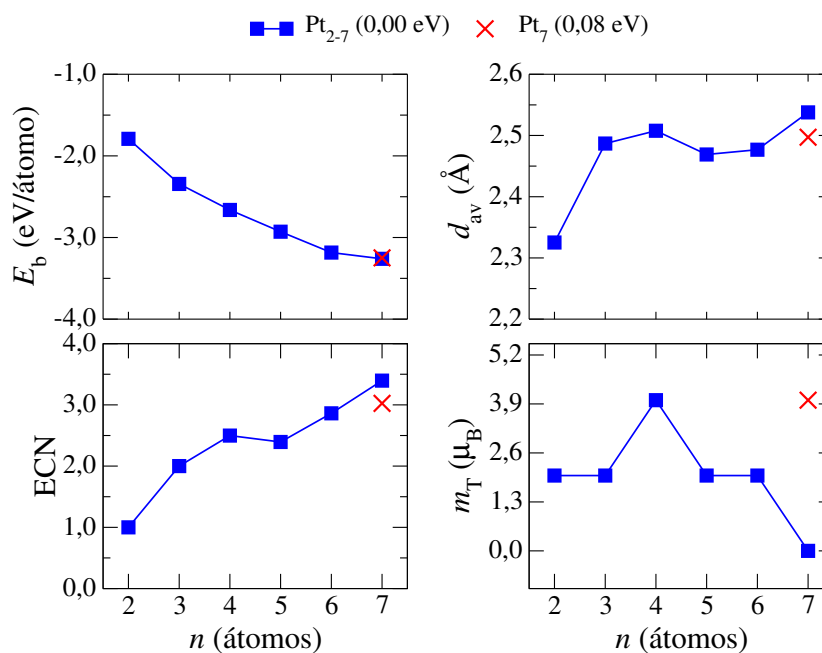
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Para Pt_2 , obtemos uma estrutura unidimensional (dímero). Para os sistemas com tamanhos de $n = 3$ a 7 átomos, obtemos estruturas bidimensionais com padrão de crescimento baseado em conformações triangulares, com exceção de Pt_5 , que apresenta uma estrutura quadrado-triangular. Ainda, observamos distorções de ordem dimensional nas estruturas de Pt_4 e Pt_7 (0,00 eV), o que se atribui a efeitos relativísticos, associados a forte hibridização dos orbitais $s - d$ nos sistemas de Pt, os quais dão origem à tendência planar para os menores sistemas. Como as configurações para Pt_7 são degeneradas (ou quase degeneradas), seus valores de E_b não diferem significativamente.

Na Figura 23, apresentamos as principais propriedades físico-químicas resultantes das nossas análises dos sistemas de Pt_n ($n = 2 - 7$ átomos), realizadas através de cálculos DFT-PBE+D3. Observamos que há uma tendência de E_b , uma vez que o aumento do número de átomos do sistema favorece um aumento na magnitude de E_b , que tende para a energia de coesão do cristal (*bulk*), -5,84 eV (KITTEL, 2004). Observamos também que os valores de m_T não apresentam padrões bem definidos para os sistemas obtidos. Dada a configuração eletrônica da Pt ($d^9 s^1$), as contribuições para o momento magnético total

devem levar em consideração uma competição de contribuições orbitais. Desta forma, há um rompimento no momento magnético total com o aumento do tamanho do sistema, de forma que, se o estado fundamental apresentar momento magnético não nulo, a diferença de energia em relação ao estado metaestável com momento magnético não nulo deve ser mínima (FUTSCHEK; HAFNER; MARSMAN, 2006), o que é observado para os isômeros de Pt_7 .

Figura 23 – Propriedades físico-químicas para as configurações de mais baixa energia dos sistemas de Pt_n em função do número de átomos, n .



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Ainda, observamos um platô médio nos valores de d_{av} para os sistemas com $n = 3 - 7$ átomos, em meio a uma tendência de aumento linear, associado ao padrão de dimensionalidade (planar) desses sistemas. Em relação aos valores de ECN, observamos que há uma tendência de aumento médio linear com o número de átomos, com leves flutuações para os sistemas com $n = 3$ e 4. A estrutura de Pt_3 apresenta uma conformação bidimensional em relação ao sistema de Pt_2 , que é um dímero. Por sua vez, a estrutura de Pt_4 apresenta distorções de ordem dimensional, o que se deve a efeitos relativísticos, justificando assim a flutuação em relação à tendência média.

7.1.1 Função Estabilidade

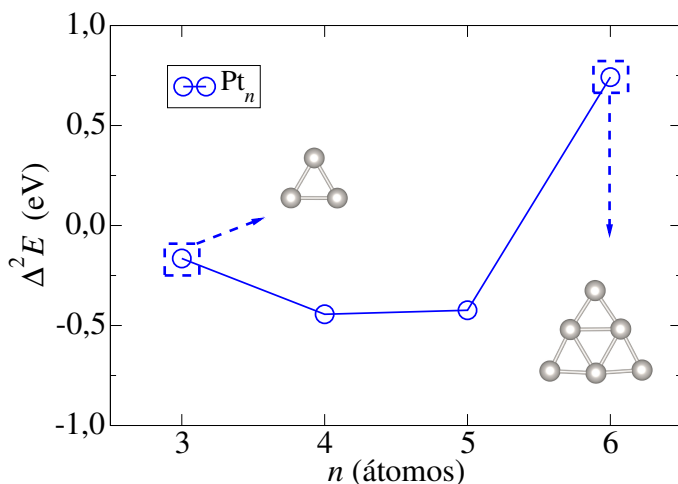
Realizamos uma análise da estabilidade entre os diferentes tamanhos de nanoclusters de menor energia obtidos para os sistemas de Pt, a fim de selecionar os sistemas nos quais conduzimos o estudo da adsorção molecular, que é ilustrada na Figura 24. A análise foi

realizada através da função estabilidade (CHU et al., 2011), $\Delta^2 E$, que é expressa na forma:

$$\Delta^2 E = E_{\text{tot}}^{\text{Pt}_{n-1}} + E_{\text{tot}}^{\text{Pt}_{n+1}} - 2E_{\text{tot}}^{\text{Pt}_n}, \quad (7.1)$$

onde $E_{\text{tot}}^{\text{Pt}_n}$ representa a energia total dos sistemas de mais baixa energia de Pt_n ($n = 2 - 7$ átomos), e representa a estabilidade relativa das estruturas de n átomos em relação aos sistemas imediatamente adjacentes (Pt_{n-1} e Pt_{n+1}).

Figura 24 – A função de estabilidade, $\Delta^2 E$, em relação a n ($n = 3 - 6$ átomos) para as configurações de menor energia obtidas para Pt_n .



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

O gráfico indica, através dos picos de $\Delta^2 E$, que os tamanhos mais estáveis correspondem aos sistemas de Pt_3 e Pt_6 . Assim, caracterizamos os sistemas em fase gasosa em termos de suas principais características físico-químicas e determinamos os tamanhos mais estáveis dentre o conjunto de estruturas de mais baixa energia dos sistemas de Pt_n ($n = 2 - 7$ átomos).

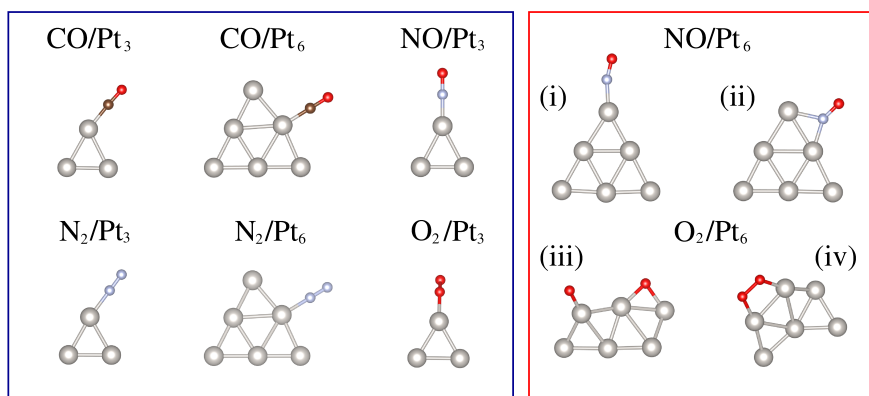
7.2 Sistemas Adsorvidos

Através da análise da função estabilidade, $\Delta^2 E$, obtemos que as configurações de Pt_3 e Pt_6 são as mais estáveis, dentro do conjunto de configurações de menor energia obtidas através dos nossos cálculos DFT-PBE+D3. A partir disto, conduzimos uma investigação detalhada dos mecanismos de adsorção das moléculas de CO, NO, N_2 e O_2 sobre essas estruturas, individualmente. As espécies moleculares envolvidas são as espécies caracterizadas na seção 4.1.2 deste trabalho, em termos de algumas de suas principais propriedades físico-químicas, como a energia de ligação (E_b), o comprimento de ligação (d_0) e os modos vibracionais (ν_{vib}).

As adsorções foram conduzidas considerando várias possibilidades de interação entre cada molécula e o substrato. Inicialmente, cada molécula foi adsorvida em todos os

sítios de interação não equivalentes dos átomos do substrato, ou seja, em sítios *top*, *bridge* e *hollow*, interagindo com um, dois ou três (ou mais) átomos do cluster, respectivamente. As configurações de adsorção de mais baixa energia obtidas são ilustradas na Figura 25.

Figura 25 – Configurações de mais baixa energia para as moléculas de CO, NO, N₂ e O₂ adsorvidas em subnanoclusters de Pt₃, de CO e N₂ em subnanoclusters de Pt₆ (em caixa azul), Em caixa vermelha, são apresentadas as adsorções de NO e O₂ em subnanoclusters de Pt₆, bem como os isômeros.



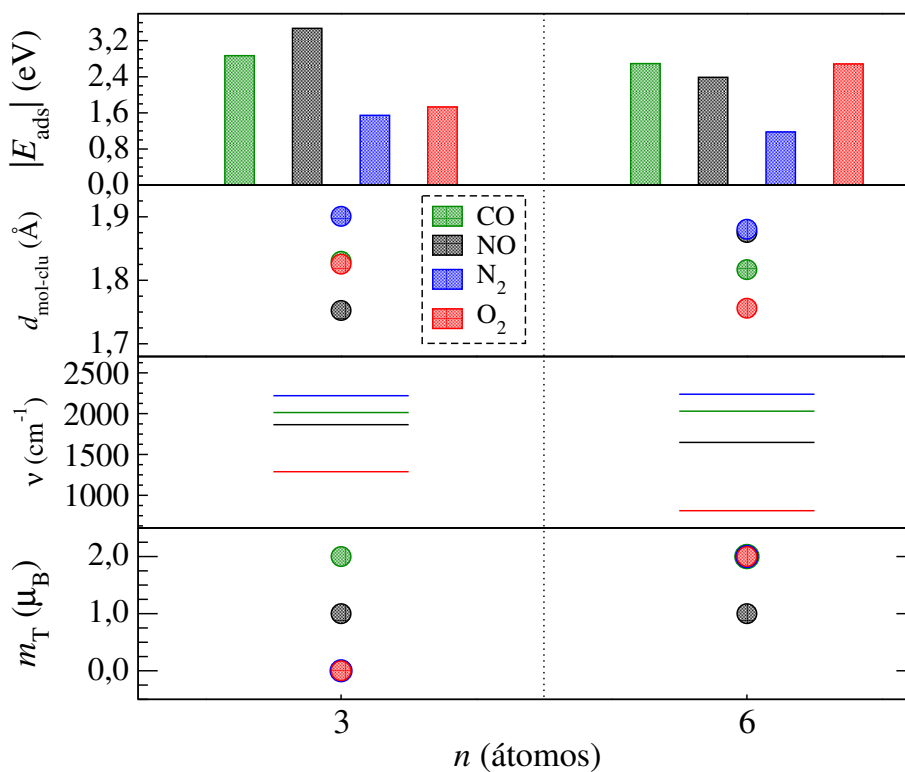
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Observamos que, na maioria dos casos, há uma preferência de adsorção pelos sítios *top*, com exceção dos sistemas de NO/Pt₆, onde a adsorção em sítio *bridge* (ii) apresenta uma energia de adsorção ligeiramente mais baixa que a adsorção em sítio *top* (i), de -2,388 eV e -2,375 eV, respectivamente. Na adsorção de O₂/Pt₆ (iii), há um rompimento total da molécula, bem como um rearranjo na estrutura do substrato, caracterizando uma quimissorção, a qual deve ser acompanhada por uma alta densidade de fluxo de cargas. Observamos outro estado da adsorção de O₂ sobre Pt₆, não degenerado, (iv) onde confirmamos a natureza da interação - quimissorção - entre esses sistemas. As moléculas de CO e NO interagem com o substrato a partir dos átomos C e N, enquanto o átomo O se mantém exposto ao vácuo, como observado na literatura (CHAVES et al., 2015; BATISTA; SILVA; PIOTROWSKI, 2019; FELIX et al., 2023).

Em relação à E_{ads} , observamos na Figura 26 que há uma tendência decrescente ($|E_{\text{ads}}|$) na adsorção de NO > CO > O₂ > N₂ em sistemas envolvente Pt₃, ordem que se altera na adsorção em Pt₆, na qual CO > O₂ > NO > N₂, o que está de acordo com a literatura, onde são observados processos de oxidação em nanoclusters de metais nobres nos quais a molécula de CO se liga mais fortemente em relação a molécula de O₂ (PRESTIANNI et al., 2006). A inversão observada se justifica pela mudança do padrão de ligação na adsorção de NO em Pt₆ (*bridge*), que se difere das observadas para os outros sistemas (*top*), bem como pela quimissorção de O₂ em Pt₆ (oxidação).

Observamos também que, em geral, $|E_{\text{ads}}|$ é maior na adsorção envolvendo sistemas menores (mol/Pt₃), demonstrando a relação entre o tamanho do sistema e a sua reatividade,

Figura 26 – Principais propriedades de adsorção dos sistemas mol/clu de menor energia: E_{ads} , distância de equilíbrio entre a molécula e o cluster, $d_{\text{mol-clu}}$, ν_{vib} (modos molecular após a adsorção) e momento magnético total m_{T} .



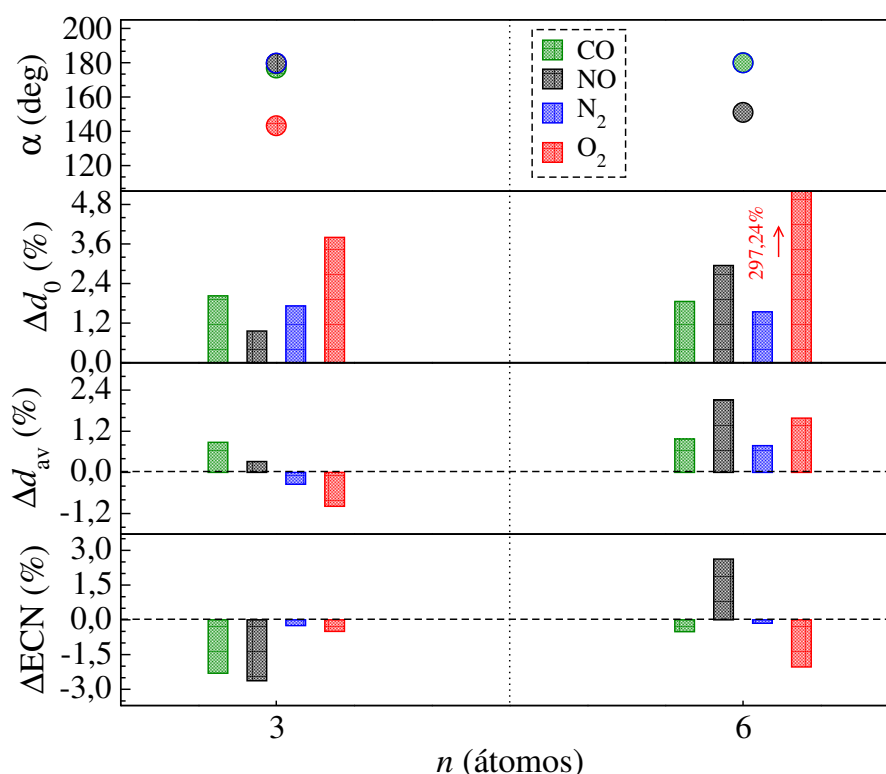
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

o que se inverte na quimissorção de O_2 em Pt_6 (oxidação), inversão que é observada para outros sistemas envolvendo metais nobres (FELIX et al., 2023). Essa tendência está diretamente relacionada com as tendências dos valores de $d_{\text{mol-clu}}$. Maiores valores em $|E_{\text{ads}}|$ devem corresponder a distâncias mais curtas entre a molécula e o nanocluster, o que é observado, por exemplo, na quimissorção de NO em Pt_3 , com $|E_{\text{ads}}| = -3,47$ eV e $d_{\text{mol-clu}} = 1,75$ Å.

Na Figura 27, observamos um ângulo (α) próximo de 180° entre os átomos da molécula e o átomo adsorvente do nanocluster, nas adsorções lineares (ou quase lineares) nos sítios *top*. Essas conformações apresentam um ângulo da ordem de $176,88^\circ \leq \alpha \leq 179,95^\circ$, onde as configurações distorcidas apresentam conformações mais abertas, como na adsorção de O_2/Pt_3 ($143,20^\circ$) e na adsorção (*bridge*) de NO/Pt_6 ($151,00^\circ$). A adsorção molecular também resulta em uma variação no comprimento de equilíbrio intramolecular em relação ao comprimento da molécula em fase gasosa, o que é observado nos valores de Δd_0 na Figura 27. Maiores valores de Δd_0 devem indicar um enfraquecimento na intensidade da ligação intramolecular, o que é chave para a ativação química do sistema. Para as adsorções de O_2/clu , são observadas as maiores alterações em d_0 , indicando instabilidade na interação com o cluster. Isso é observado nos valores de Δd_0 para a adsorção em Pt_3 , com $\Delta d_0 = 3,80\%$, bem como para a adsorção em Pt_6 , com $\Delta d_0 = 297,24\%$, onde há um

rompimento total da ligação molecular¹. Quando tratamos da adsorção N₂ e O₂ sobre Pt₃ e Pt₆, observamos que há uma tendência de aumento em Δd_0 , seguindo o aumento de $|E_{\text{ads}}|$. Essa relação se inverte quando tratamos da adsorção de CO e NO sobre Pt₃ e Pt₆, onde há uma tendência de aumento em Δd_0 com a diminuição de $|E_{\text{ads}}|$. Essa inversão se deve, novamente, à quimissorção de NO em Pt₃, bem como à mudança do padrão de ligação na adsorção de NO em Pt₆ (*bridge*). Os valores de Δd_0 concordam com a redução observada nas frequências vibracionais (ν_{vib}) em relação aos valores obtidos em fase gasosa.

Figura 27 – Ângulo mol-clu (α), desvios relativos Δd_0 , Δd_{av} e ΔECN , para a adsorção molecular nos sistemas de Pt_n ($n = 3, 6$) em comparação aos sistemas isolados.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Determinamos os desvios relativos Δd_{av} e ΔECN , uma vez que modificações de ordem estrutural devem alterar propriedades físicas e químicas nesses sistemas. Observamos que as expansões (ou contrações) no nanocluster, descritas em termos de Δd_{av} , devem corresponder a diminuições (ou aumentos) na coordenação efetiva, refletidas nos valores de ΔECN . As exceções observadas se refletiram na adsorção de NO/Pt₆, onde a expansão (da ordem de 2,12%) no nanocluster foi acompanhada pelo aumento na coordenação (na ordem de 2,62%). Em geral, as flutuações em d_{av} e em ECN são moderadas, na faixa de -0,99% (para O₂/Pt₃) a 0,97% (para CO/Pt₆) para d_{av} e na faixa de -0,51% (para CO/Pt₆) a -0,15% (para N₂/Pt₆). Isso se modifica relativamente quando observamos a adsorção de NO/Pt₃, que apresenta uma variação Δd_{av} da ordem de 0,32%, enquanto apresenta uma

¹ O altíssimo valor percentual obtido significa indica o rompimento da molécula.

diminuição em ΔECN da ordem de -2,63%, adsorção de NO/Pt₆, a adsorção de CO/Pt₃ que apresenta uma variação Δd_{av} da ordem de 0,88%, enquanto apresenta uma diminuição em ΔECN da ordem de -2,31%, bem como a adsorção de O₂/Pt₆, que apresenta uma variação Δd_{av} da ordem de 1,58%, enquanto apresenta uma diminuição em ΔECN da ordem de -2,03%.

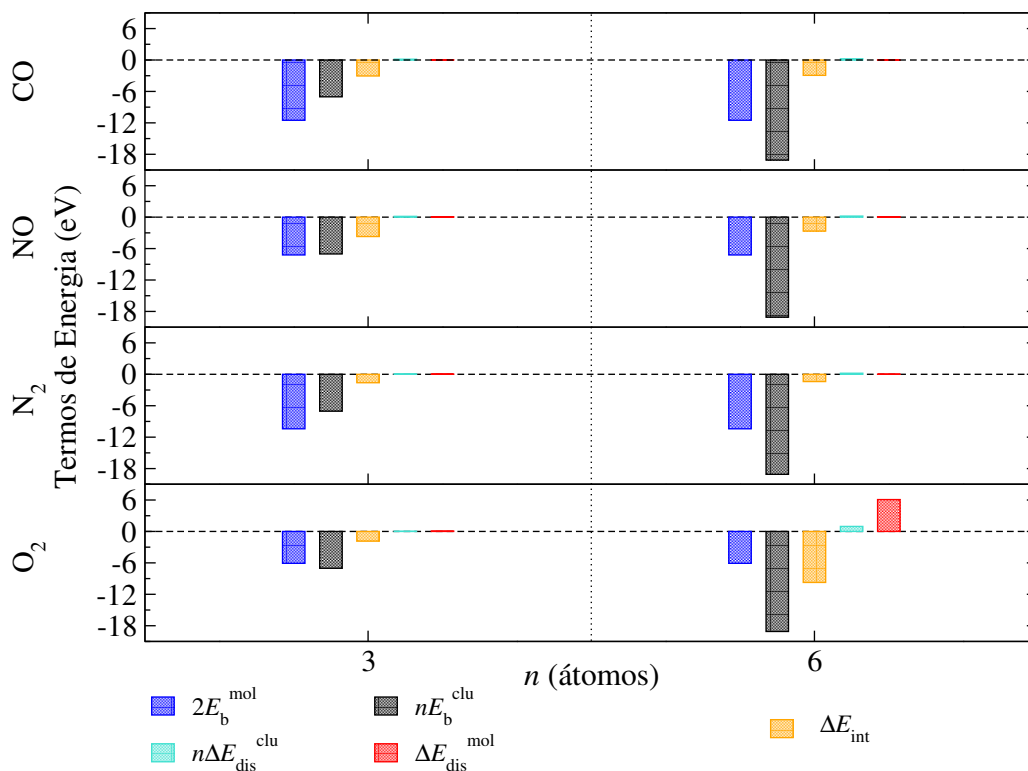
O valor de m_{T} deve corresponder às contribuições individuais das moléculas e dos nanoclusters nos sistemas adsorvidos. Devido às contribuições de origem orbital (além de contribuições de *spin*), associadas aos efeitos de hibridização nos sistemas de Pt, os valores de m_{T} não seguem uma regularidade com os orbitais moleculares das espécies adsorvidas, como em sistemas de camada *d* fechada (FELIX et al., 2023). Observamos na Figura 26 que, nas adsorções de CO/Pt₃, CO/Pt₆, N₂/Pt₆ e O₂/Pt₆, os valores de m_{T} permanecem inalterados (2,0 μ_{B}) com a presença da molécula, enquanto nas adsorções de NO/Pt₃ e NO/Pt₆, os valores de m_{T} resultantes são 1,0 μ_{B} para ambos os sistemas. Nas adsorções de N₂/Pt₃ e O₂/Pt₃, observamos valores de m_{T} nulos. A molécula de CO não possui elétrons desemparelhados em seus orbitais moleculares, assim como a molécula de N₂. Já, a molécula de NO possui um elétron antiligante desemparelhado, enquanto a molécula de O₂ possui dois elétrons antiligantes, degenerados, desemparelhados. Assim, em fase gasosa, essas espécies apresentam valores nulos de m_{T} (para CO e N₂), $m_{\text{T}} = 1,0 \mu_{\text{B}}$ (para NO) e $m_{\text{T}} = 2,0 \mu_{\text{B}}$ (para O₂). Desta forma, os valores de m_{T} para os sistemas adsorvidos devem corresponder aos rearranjos orbitais causados pelas hibridizações *sd* e *pd* que podem ocorrer nos orbitais de valência do nanocluster, bem como pela superposição dos orbitais do nanocluster e da molécula.

7.3 Análise Energética

Para intuir sobre as tendências energéticas dos nossos sistemas, bem como a correlação com a intensidade da interação entre o nanocluster e a molécula adsorvida, realizamos uma análise dos termos de energia, assim como da competição energética envolvida no mecanismo de adsorção, que é representada nas Figuras 28 e 29. Primeiro, ao decompor os termos de energia, observamos a importância (e a dominância) do termo de interação, ΔE_{int} , no termo total associado ao custo energético da adsorção, expresso através da energia de adsorção, E_{ads} .

Realizamos uma análise da competição dos termos de coesão dos sistemas individuais, em relação ao termo de interação, que nos traz uma interpretação associada ao princípio de Sabatier, indicando e verificando os nossos sistemas como potenciais catalisadores ideais. Os termos da energia de ligação total do sistema adsorvido, $(2 + n)E_{\text{b,ads}}$, e da energia de adsorção, E_{ads} , são descritos pelas equações (3.8) e (3.9), respectivamente. Os valores de E_{ads} estão contemplados em uma faixa de $-1,17 \text{ eV} < E_{\text{ads}} < -3,47 \text{ eV}$. Os valores de

Figura 28 – Análise energética dos sistemas adsorvidos de menor energia: termos das energias de E_b^{ads} e de E_{ads} .



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

$2E_b^{\text{mol}}$ e de nE_b^{clu} se alternam como os termos dominantes, enquanto o termo de interação, ΔE_{int} , se mostra crucial no processo de adsorção molecular, sendo o termo dominante em E_{ads} . Os termos remanescentes em E_{ads} , associados às energias de distorção ($n\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}}$ e $\Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}$), refletem o quanto os sistemas, isoladamente, se desviam de suas geometrias de equilíbrio. Os valores de $n\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}}$ (que variam entre 23,0 meV e 968 meV) e $\Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}$ (que variam entre 22 meV e 6079 meV), contribuem com as substanciais flutuações em E_{ads} . Essas quantidades refletem as deformações estruturais provocadas pela adsorção molecular, que são descritas pelos valores de Δd_{av} e de ΔECN .

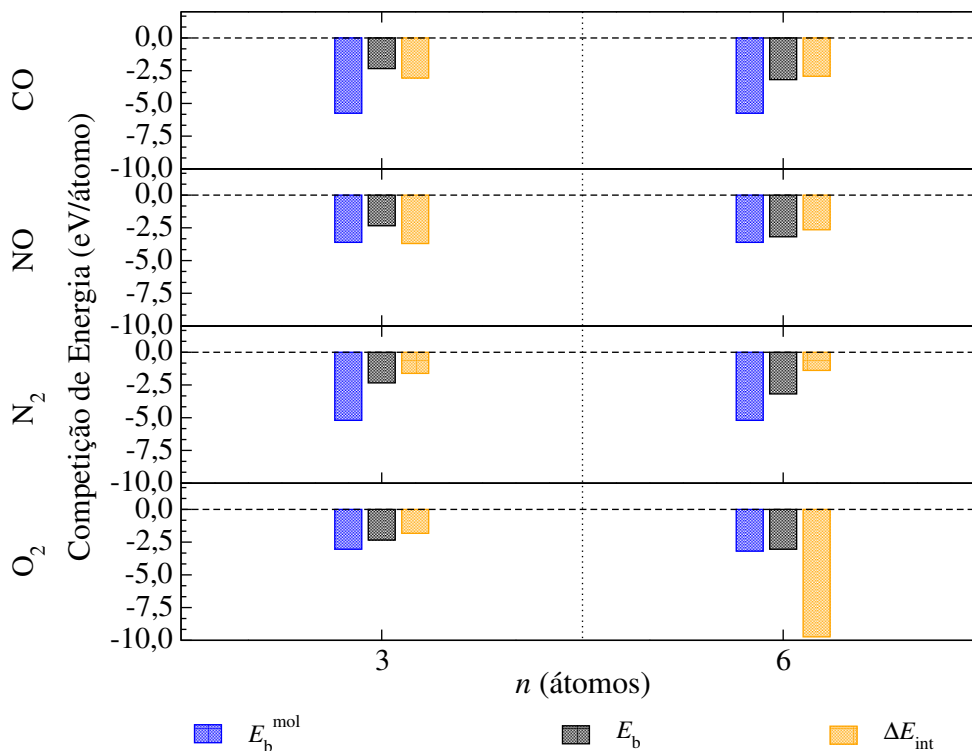
Assim como as variações em d_{av} e ECN, as distorções representadas em termos de energias não seguem um padrão bem definido. As menores distorções estruturais são representadas pelos sistemas de N₂/Pt₃, com $n\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}}$ da ordem de 39 meV e $\Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}$ da ordem de 27 meV, de O₂/Pt₃, com $n\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}}$ da ordem de 23 meV e $\Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}$ da ordem de 72 meV (associada à uma distorção moderada da molécula) e de N₂/Pt₆, com $n\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}}$ da ordem de 197 meV (associada à uma distorção moderada do nanocluster) e $\Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}$ da ordem de 22 meV. Por sua vez, as maiores distorções são representadas pelo sistema de O₂/Pt₆, com $n\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}}$ da ordem de 968 meV (associada a alta distorção do cluster) e $\Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}$ da ordem de 6079 meV (associada ao rompimento da molécula). Reescrevemos a equação

(3.8) na forma:

$$\Delta E_{\text{int}} = (2 + n)E_{\text{b, ads}} - 2E_{\text{b}}^{\text{mol}} - nE_{\text{b}} - n\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}} - \Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}, \quad (7.2)$$

onde ΔE_{int} fica expressa em termos dos termos de ligação e de distorção. Desta forma, os valores representados por ΔE_{int} resultam da diferença entre as energias de ligação dos sistemas individuais e adsorvidos, considerando os efeitos de relaxamento das partes individuais na interação. Pelo princípio de Sabatier, um catalisador ideal deve interagir de forma moderada com os intermediários-chave da reação, que, neste caso, são as moléculas envolvidas na adsorção. Nesse sentido, precisamos considerar os valores de E_{b} e de $E_{\text{b}}^{\text{mol}}$ em relação aos valores de ΔE_{int} , o que é representado na Figura 29.

Figura 29 – Análise energética dos sistemas adsorvidos de menor energia: termos das energias de $E_{\text{b}}^{\text{ads}}$ e de E_{ads} .



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Portanto, se a magnitude $|\Delta E_{\text{int}}|$ é maior do que $|E_{\text{b}}|$ ou $|E_{\text{b}}^{\text{mol}}|$, temos a situação em que a molécula e o substrato interagem muito fortemente, conduzindo a uma baixa taxa de reação devido à contaminação do substrato. Essa forte interação pode fazer com que a molécula se dissocie, o que pode ser representado pelas elevadas magnitudes de $\Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}$ (SOUSA et al., 2022). Essa interação tão forte compromete a integridade do substrato e/ou da molécula após a interação, tornando inviável a reutilização dos nanoclusters em reações posteriores.

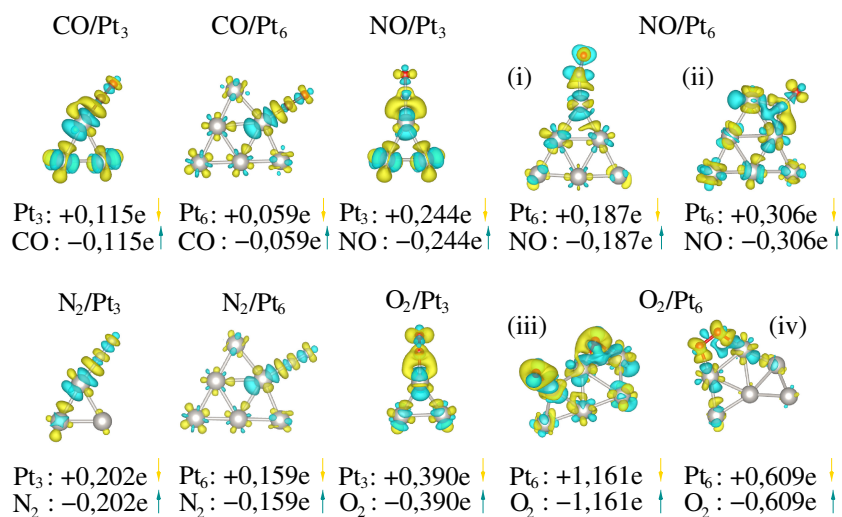
Como, em geral, os valores de $E_{\text{b}}^{\text{mol}}$ são maiores que E_{b} , em valor absoluto, um critério para classificar os nanoclusters como catalisadores ideais pode ser estabelecido

pela condição em que $0 < |\Delta E_{\text{int}}| < |E_{\text{b}}|$, onde o limite inferior está associado à uma fraca interação (caracterizada por uma fisissorção). Sendo assim, observamos que os sistemas de Pt_3 são promissores para catálise em processos envolvendo espécies de N_2 e O_2 , enquanto os sistemas de Pt_6 são promissores para catálise em processos envolvendo espécies de CO , NO e N_2 , sofrendo uma alta oxidação na interação com O_2 .

7.4 Análise de Carga

Além da análise energética, na qual estabelecemos um critério para classificar os nossos sistemas como candidatos promissores à processos envolvendo catálise, realizamos a análise de cargas de Bader, representada na Figura 30. Essa análise foi realizada com a finalidade de uma melhor compreensão dos mecanismos de interação entre os nossos substratos e as moléculas adsorvidas, em termos do fluxo de densidade de cargas.

Figura 30 – Mapeamento do fluxo de cargas Bader, ΔQ_{Bader} , para os sistemas de $\text{Pt}_{3,6}$ adsorvidos com CO , NO , N_2 e O_2 . Em amarelo estão representadas as perdas de carga por átomo e , em ciano, os respectivos ganhos de carga por átomo. Ainda estão representadas, em valores nominais, as trocas efetivas de carga entre os nanoclusters e as moléculas, em unidades de e . Para todos os casos, as isosuperfícies são iguais a 0,006.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Observamos que, em geral, os sistemas de mol/Pt_3 apresentam maiores valores de carga transferida, quando comparados aos sistemas de mol/Pt_6 . A exceção ocorre nas adsorções de mais baixa energia de NO/Pt_6 (ii) e O_2/Pt_6 (iii), onde observamos uma inversão nessa tendência. Esse resultado geral corrobora a bem estabelecida dependência da reatividade com o tamanho do sistema (BALETTI; FERRANDO, 2005). Para ilustrar de forma simples, comparamos caso a caso as adsorções de mol/clu :

- (a) CO/Pt₃ e CO/Pt₆: O sistema de CO/Pt₃ ($\pm 0,115e$) apresenta uma transferência de carga maior que a carga transferida na interação de CO/Pt₆ ($\pm 0,059e$), devido ao tamanho do sistema. Além disso, a molécula interage com o nanocluster através do átomo de carbono (C), o qual possui uma eletronegatividade de 3,15 (TANTARDINI; OGANOV, 2021) na qual, ainda é potencializada pela presença do oxigênio (O), o qual possui eletronegatividade de 3,78 (TANTARDINI; OGANOV, 2021), apresentando as menores taxas de transferência de carga. O átomo de Pt possui eletronegatividade de 2,98 (TANTARDINI; OGANOV, 2021).
- (b) N₂/Pt₃ e N₂/Pt₆: O sistema de N₂/Pt₃ ($\pm 0,202e$) apresenta uma transferência de carga maior que a carga transferida na interação de N₂/Pt₆ ($\pm 0,159e$), devido ao tamanho do sistema. Além disso, a molécula interage com o nanocluster através do átomo de nitrogênio (N), o qual possui eletronegatividade de 3,56 (TANTARDINI; OGANOV, 2021), apresentando taxas essencialmente maiores de transferência de carga em relação a interação da espécie de CO/clu.
- (c) NO/Pt₃ e NO/Pt₆: O sistema de NO/Pt₃ ($\pm 0,244e$) apresenta uma transferência de carga menor que a carga transferida na interação de NO/Pt₆ (ii) ($\pm 0,306e$), o que é uma exceção ao que é esperado. Se considerarmos a configuração de adsorção *top* (i) ($\pm 0,187e$), que é uma configuração com energia de adsorção próxima à configuração *bridge* (ii) - degenerada - a tendência é recuperada.

De toda forma, a molécula interage com o nanocluster através do nitrogênio (N), o qual possui eletronegatividade de 3,56 (TANTARDINI; OGANOV, 2021), na qual, ainda é potencializada pela presença do oxigênio (O), apresentando taxas mais elevadas de transferência de carga em relação as interações das espécies de CO/clu e N₂/clu. A interação *bridge* gera uma ligação extra em relação à interação *top*, criando assim um canal adicional de transferência de carga, o que explica o aumento substancial na taxa de transferência, fazendo-a exceção à regra na relação tamanho-reatividade.

- (d) O₂/Pt₃ e O₂/Pt₆: O sistema de O₂/Pt₃ ($\pm 0,390e$) apresenta uma transferência de carga menor que a carga transferida na interação de O₂/Pt₆ (iii) ($\pm 1,161e$), o que representa uma exceção ao que é esperado. Ao considerarmos outra configuração de adsorção - não degenerada - como é o caso da configuração (iv) ($\pm 0,609e$), observamos que ainda há uma elevada taxa de transferência de carga, correspondendo à uma exceção.

De toda forma, a molécula interage com o nanocluster através do átomo de oxigênio (O), apresentando as mais elevadas taxas de transferência de carga em relação as interações das espécies de CO/clu, NO/clu e N₂/clu. Há uma descaracterização do substrato, de forma que cada átomo da molécula (altamente eletronegativo) interaja

diretamente com o nanocluster, criando canais diretos de alta transferência de carga, fazendo-a forte exceção à regra na relação tamanho-reatividade.

As exceções observadas se devem a processos oxidativos associados às grandes diferenças nas eletronegatividades das espécies interagentes, bem como as hibridizações dos orbitais s e p do átomo interagente da molécula com os orbitais d do nanocluster (SCHLEDER; FAZZIO; ARANTES, 2019). Com isso, associamos a tendência global de eletronegatividade (EN), $EN(O) > EN(N) > EN(C)$ à tendência do fluxo de cargas, $O_2 > NO > N_2 > CO$. Os substratos tendem, portanto, a ceder densidade eletrônica (em amarelo) na interação, enquanto as espécies moleculares tendem ao ganho de densidade eletrônica (em ciano), o que é representado em valores nominais na Figura 30.

Na Tabela 6 são representados, em valores nominais, os índices de hibridização para cada tipo de hibridização (sd , sp e pd), considerando as configurações $spin$ -polarizadas dos sistemas mais estáveis após a adsorção.

Tabela 6 – Índices de hibridização para cada configuração de adsorção $spin$ -polarizada (up e $down$). São representadas as hibridizações do tipo sd , sp e pd .

	hibrid.	CO	NO	N ₂	O ₂
Pt ₃	sd (up)	0,1035	0,1070	0,0921	0,0919
	sp (up)	0,0672	0,0947	0,1131	0,0727
	pd (up)	0,0204	0,0164	0,0183	0,0146
	sd ($down$)	0,1043	0,1027	0,0920	0,0919
	sp ($down$)	0,0668	0,0944	0,1131	0,0727
	pd ($down$)	0,0187	0,0148	0,0183	0,0146
Pt ₆	sd (up)	0,1611	0,1269	0,1534	0,1254
	sp (up)	0,0713	0,0928	0,0995	0,0225
	pd (up)	0,0215	0,0204	0,0206	0,0275
	sd ($down$)	0,1585	0,1299	0,1562	0,1224
	sp ($down$)	0,0714	0,0930	0,1053	0,0247
	pd ($down$)	0,0208	0,0213	0,0200	0,0277

Nos sistemas mol/Pt₃, observamos que a tendência do fluxo de densidade de carga está estreitamente ligada à hibridização dos orbitais p da molécula com os orbitais d do nanocluster. Índices mais elevados de hibridização pd estão associados a taxas mais baixas de transferência de densidade eletrônica, enquanto índices menores de hibridização pd estão relacionados a taxas mais altas de transferência de carga. Essa tendência nas transferências de carga está diretamente correlacionada aos momentos magnéticos das espécies moleculares em fase gasosa (camada p aberta ou fechada). A hibridização sp nos sistemas mol/Pt₃ pode ser correlacionada com a distância de equilíbrio entre a molécula e o cluster, $d_{clu-mol}$. A molécula de N₂ apresenta a maior distância de equilíbrio com o cluster de Pt₃ (1,90 Å), resultando em uma maior hibridização sp entre os orbitais s e p da molécula, com minimizada hibridização de estados do cluster. Por outro lado, a

molécula de NO, por estar muito próxima do nanocluster (1,75 Å), exibe elevados índices de hibridização *sd*. As moléculas de CO e O₂, situadas em distâncias intermediárias (1,83 Å e 1,82 Å, respectivamente), apresentam índices intermediários de hibridização *sp* e *sd* dentro do conjunto.

Para os sistemas mol/Pt₆, observa-se a tendência do fluxo de densidade de carga associada à hibridização dos orbitais *s* da molécula com os orbitais *d* do nanocluster. Notamos que, para esses sistemas, maiores índices de hibridização *sd* estão relacionados a menores taxas de transferência de densidade eletrônica, enquanto índices menores de hibridização *sd* correspondem a taxas mais altas de transferência de carga. Essa tendência nas transferências de carga também está diretamente correlacionada aos momentos magnéticos das espécies moleculares em fase gasosa. Neste caso, a hibridização *sp* nos sistemas mol/Pt₆ pode ser diretamente correlacionada com a distância de equilíbrio entre a molécula e o cluster; menores distâncias de equilíbrio correspondem a menores índices de hibridização *sp*, como no sistema de O₂/Pt₆ (1,76 Å), enquanto maiores distâncias de equilíbrio correspondem a maiores índices de hibridização entre os orbitais *s* e *p* da molécula, como no sistema de N₂/Pt₆ (1,88 Å).

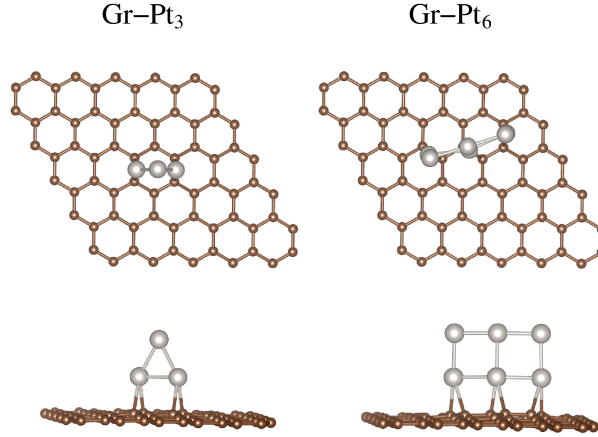
7.5 Nanoclusters de Pt Suportados em Grafeno

Nas seções anteriores, descrevemos as principais propriedades e mecanismos da adsorção de moléculas em subnanoclusters de Pt em fase gasosa. Nesta seção, descrevemos as mudanças nessas propriedades e mecanismos quando os nanoclusters de Pt são suportados em uma nanofolha de grafeno (Gr).

As configurações de mais baixa energia dos sistemas de Gr-Pt_{*n*} (*n* = 3 e 6 átomos) são mostradas na Figura 31. Essas configurações de mínima energia foram obtidas a partir de processos de AIMD (baseadas em DFT-PBE+D3), considerando um conjunto representativo de configurações iniciais, a fim de explorar as inúmeras e diversas possibilidades de configuração sobre a superfície de energia potencial. Além das AIMDs, foram contemplados *snapshots* que capturam as mais diversas orientações sobre o suporte, explorando uma variedade abrangente de sítios de interação entre o cluster e o substrato de Gr. Esses *snapshots* foram submetidos a otimizações locais, através de cálculos mais precisos de DFT-PBE+D3.

Observamos que os sistemas de Pt interagem perpendicularmente com a superfície, onde cada átomo-base dos nanoclusters se liga nos sítios *bridge* das nanofolhas de Gr, formando as estruturas mostradas na Figura 31. Essas configurações estão de acordo com a literatura (RÊGO et al., 2017; BARRENA-ESPÉS et al., 2023). A energia de adsorção, por átomo, de Pt_{*n*} sobre a nanofolha de Gr, $E_{\text{ads}}^{\text{Gr-Pt}_n}$, é expressa como:

Figura 31 – Configurações de mais baixa energia de Gr-Pt_{3,6} obtidas a partir de AIMDs, associadas à otimizações locais DFT-PBE+D3.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

$$E_{\text{ads}}^{\text{Gr-Pt}_n} = \frac{E_{\text{tot}}^{\text{Gr-Pt}_n} - E_{\text{tot}}^{\text{Gr}} - E_{\text{tot}}^{\text{Pt}_n}}{n}, \quad (7.3)$$

enquanto a energia de ligação, por átomo, do nanocluster de Pt_n, formado sobre a superfície de Gr, $E_{\text{b}}^{\text{Gr-Pt}_n}$, é dada por:

$$E_{\text{b}}^{\text{Gr-Pt}_n} = \frac{E_{\text{tot}}^{\text{Gr-Pt}_n} - E_{\text{tot}}^{\text{Gr}} - nE_{\text{tot}}^{\text{Pt}}}{n}, \quad (7.4)$$

o que nos permite a comparação da formação dos sistemas de Pt_n em fase gasosa e suportados em Gr. Com isso, definimos a energia de ligação relativa, ΔE_{b} :

$$\Delta E_{\text{b}} = \frac{(E_{\text{b}}^{\text{Gr-Pt}_n} - E_{\text{b}}^{\text{Pt}_n}) \times 100}{E_{\text{b}}^{\text{Pt}_n}}, \quad (7.5)$$

a qual nos fornece um comparativo do ganho energético na formação dos sistemas de Pt_{3,6} em fase gasosa e suportados em Gr.

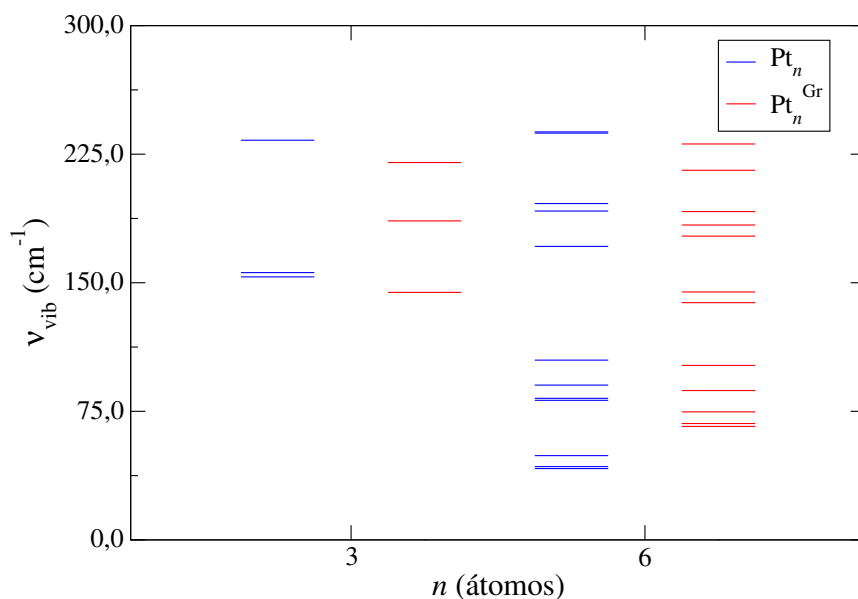
Na Tabela 7, observamos um maior valor absoluto de $E_{\text{ads}}^{\text{Gr-Pt}_n}$ na adsorção de Pt₃, em comparação a adsorção de Pt₆ sobre a nanofolha Gr. Isso é esperado, uma vez que sistemas menores tendem a ser mais reativos, o que se evidencia pelos valores de $E_{\text{b}}^{\text{Gr-Pt}_n}$, que tendem a ser maiores, em valor absoluto, na formação de sistemas maiores, como é no caso da formação de Pt₆ sobre Gr, indicando maior estabilidade. Observamos que os sistemas de Pt_{3,6} são mais estáveis quando adsorvidos em Gr, em comparação às suas fases gasosas, o que se mostra pelas alterações positivas evidenciadas em ΔE_{b} . Na adsorção, a estrutura de Pt₃ se contrai, como mostram os valores de Δd_{av} e ΔECN , enquanto a estrutura triangular da Figura 21 se torna uma estrutura duplo quadrada, expandindo em comprimento de ligação (Δd_{av}) e diminuindo sua coordenação efetiva (ΔECN). Em ambos os casos, observamos uma redução no momento magnético total, onde para a estrutura

Tabela 7 – Valores das energias de adsorção, por átomo, de Pt₃ e Pt₆ sobre nanofolhas de Gr, energia de ligação (formação), por átomo, dos sistemas de Pt₃ e Pt₆ quando suportados em Gr, $E_b^{\text{Gr-Pt}_n}$, bem como as energias de ligação relativas, ΔE_b , as quais relacionam as energias de ligação dos sistemas Pt_{3,6} em fase gasosa, $E_b^{\text{Pt}_n}$, em um comparativo com a energia de ligação dos sistemas Pt_{3,6} suportados em Gr. Valores de comprimento médio de ligação dos sistemas de Pt_{3,6} suportados em Gr, $d_{\text{av}}^{\text{Gr-Pt}_n}$, Δd_{av} em relação aos valores em fase gasosa, de número efetivo de coordenação dos sistemas de Pt_{3,6} suportados em Gr, $\text{ECN}^{\text{Gr-Pt}_n}$, ΔECN em relação aos valores em fase gasosa, bem como de momento magnético total dos sistemas de Pt_{3,6} suportados em Gr, $m_{\text{T}}^{\text{Gr-Pt}_n}$, e Δm_{T} em relação aos valores em fase gasosa.

	Pt ₃	Pt ₆
$E_{\text{ads}}^{\text{Gr-Pt}_n}$ (eV)	-0,681	-0,399
$E_b^{\text{Gr-Pt}_n}$ (eV)	-3,026	-3,584
ΔE_b (%)	29,1	12,6
$d_{\text{av}}^{\text{Gr-Pt}_n}$ (Å)	2,482	2,481
Δd_{av} (%)	-0,185	0,157
$\text{ECN}^{\text{Gr-Pt}_n}$	1,994	2,333
ΔECN (%)	-0,3	-18,5
$m_{\text{T}}^{\text{Gr-Pt}_n}$ (μ_{B})	0,000	1,875
Δm_{T} (%)	-100	-6,25

de Pt₃, a adsorção sobre Gr diminuiu em 100% o seu momento magnético total. Para a estrutura de Pt₆, uma leve redução de 6,25% foi observada, e está de acordo com a literatura (BARRENA-ESPÉS et al., 2023).

Figura 32 – Comparativo entre as frequências vibracionais dos sistemas de Pt₃ e Pt₆ em fase gasosa (em azul) e suportados em Gr (em vermelho).



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

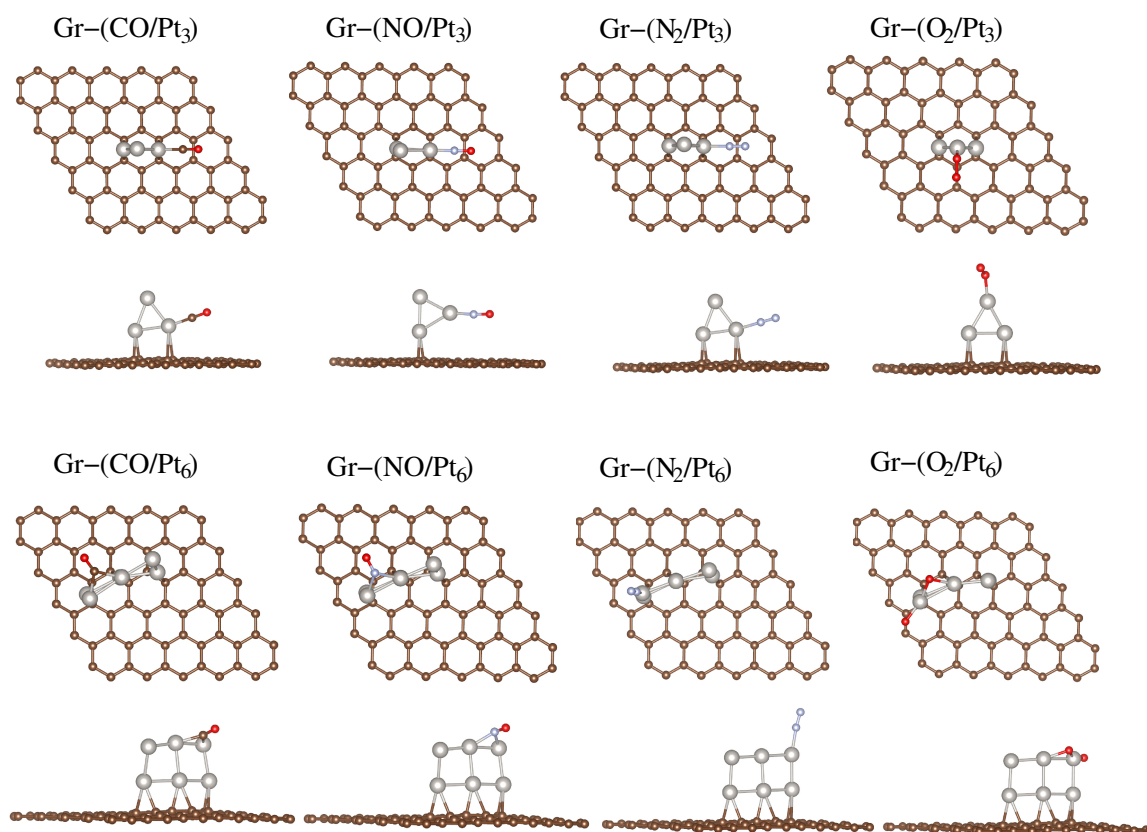
Ainda tratando de estabilidade, realizamos um comparativo entre os valores das

frequências de vibração dos sistemas de Pt em fase gasosa e suportados, que é mostrado na Figura 32. Observamos que, em geral, há uma diminuição nas frequências associadas a alguns dos modos vibracionais. Essa diminuição é um indicativo de aumento na estabilidade para os clusters suportados, corroborando a análise dos valores de ΔE_b .

7.5.1 Adsorção Molecular

Além de investigar a estabilidade dos sistemas de Pt suportados em nanofolhas de Gr, nossa análise se estende à compreensão dos mecanismos de adsorção de moléculas nos sistemas Gr-clu. Esse enfoque nos permite identificar as principais alterações nas propriedades de adsorção molecular, possibilitando uma comparação significativa com os sistemas em fase gasosa. As configurações de mais baixa energia na adsorção de CO, NO, N₂ e O₂ sobre os sistemas de Gr-clu são mostradas na Figura 33.

Figura 33 – Configurações de mais baixa energia para as moléculas de CO, NO, N₂ e O₂ adsorvidas em Gr-Pt₃ e Gr-Pt₆. Na imagem estão representadas as vistas superiores e frontais (perfil) dessas configurações.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

As adsorções foram realizadas com otimizações locais baseadas em DFT-PBE+D3, considerando as várias possibilidades de interação entre as moléculas e os substratos. Assim como nos sistemas em fase gasosa, as moléculas foram adsorvidas nos sítios de interação

não equivalentes (*top*, *bridge* e *hollow*) dos sistemas de Pt, para os quais buscamos os mais estáveis.

Observamos uma tendência para a adsorção em sítios *top* nos sistemas de Gr-(mol/Pt₃), ao passo que nos sistemas de Gr-(CO/Pt₆) e de Gr-(NO/Pt₆), a preferência recai sobre adsorções em sítios *bridge*. No caso do sistema de Gr-(N₂/Pt₆), a interação da molécula ocorre em sítio *top*, enquanto no sistema de Gr-(O₂/Pt₆), observa-se a ruptura da molécula, que deve ser acompanhada por uma significativa transferência de carga. Assim como nos sistemas em fase gasosa, as moléculas de CO, NO, N₂ e O₂ são adsorvidos nos substratos através dos átomos de C, N, N e O, respectivamente. Nos sistemas de Gr-(mol/Pt₃), as moléculas interagem com os substratos formando ângulos de adsorção α próximos à 180° ($175,65^\circ \leq \alpha \leq 179,42^\circ$), com exceção do sistema de Gr-(O₂/Pt₃), onde a molécula é adsorvida formando um ângulo de 129,13°. Já, nos sistemas de Gr-(mol/Pt₆), as adsorções *bridge* de CO e NO formam ângulos de 139,80° e 130,35°, respectivamente, enquanto a adsorção de N₂ forma um ângulo de 173,26°.

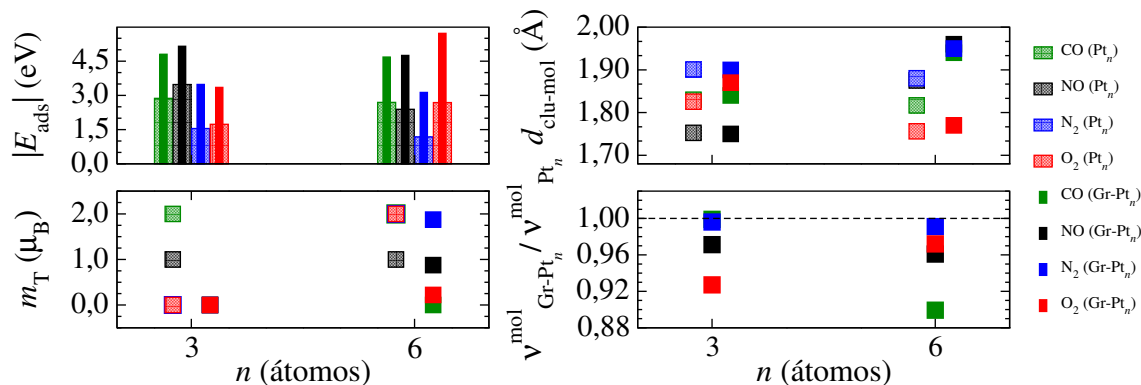
A energia de adsorção, por molécula, sobre o sistema de Gr-clu, é dada por:

$$E_{\text{ads}}^{\text{Gr-(mol/Pt)}} = E_{\text{tot}}^{\text{Gr-(mol/clu)}} - E_{\text{tot}}^{\text{Gr}} - E_{\text{tot}}^{\text{clu}} - E_{\text{tot}}^{\text{mol}}, \quad (7.6)$$

onde $E_{\text{tot}}^{\text{Gr-(mol/clu)}}$ é a energia total do sistema completo após a adsorção e os termos remanescentes correspondem às energias dos sistemas individuais antes da adsorção. Na Figura 34, observamos um aumento substancial dos valores absolutos de E_{ads} , indicando assim um aumento de estabilidade dos sistemas de mol/clu quando suportados em Gr, em relação aos respectivos sistemas em fase gasosa. Observamos que, em geral, os sistemas de Gr-(mol/Pt₆) apresentam menores valores absolutos de E_{ads} , em relação aos sistemas de Gr-(mol/Pt₃), o que é esperado uma vez que sistemas de Pt₃ são mais reativos. Há uma inversão na tendência observada para os sistemas de mol/Pt₃, onde a adsorção de O₂ se torna menos estável que a adsorção de N₂, o que se reflete nos valores de $|E_{\text{ads}}|$. Nos sistemas de Gr-(mol/Pt₆), a inversão é observada na adsorção de CO e NO, onde a adsorção de NO se torna ligeiramente mais estável que a adsorção de CO, em confronto ao que é observado nas adsorções em fase gasosa. Além disso, um contraste é observado no sistema de Gr-(O₂/Pt₆), refletido pelo alto valor de $|E_{\text{ads}}|$.

A tendência nos valores de E_{ads} está relacionada com os valores de $d_{\text{mol-clu}}$. Maiores $|E_{\text{ads}}|$ correspondem a menores distâncias $d_{\text{mol-clu}}$, como observamos nos sistemas de Gr-(NO/Pt₃) e de Gr-(O₂/Pt₆), sendo um indicativo da intensidade dessas interações. Observamos também que, em geral, há um suave aumento nas distâncias $d_{\text{mol-clu}}$ em relação aos sistemas adsorvidos em fase gasosa, com exceção dos sistemas de Gr-(NO/Pt₃) e de Gr-(N₂/Pt₃), que apresentam suaves diminuições. Os momentos magnéticos totais, m_{T} , apresentam um comportamento distinto ao observado para os sistemas adsorvidos em fase gasosa. Para os sistemas de Gr-(mol/Pt₃), os momentos totais são nulos, indicando que ligações pendentes em mol/Pt₃ foram satisfeitas quando suportados em Gr.

Figura 34 – Comparativo entre as principais propriedades de adsorção dos sistemas de mol/clu e Gr-(mol/clu) de menor energia: Energia de adsorção, E_{ads} , distância de equilíbrio entre a molécula e o cluster, $d_{\text{mol-clu}}$, momento magnético total m_{T} e ν_{vib} (modos moleculares após a adsorção). Hachuras representam valores em fase gasosa (mol/clu), enquanto cores sólidas representam valores obtidos para os sistemas suportados, Gr-(mol/clu).



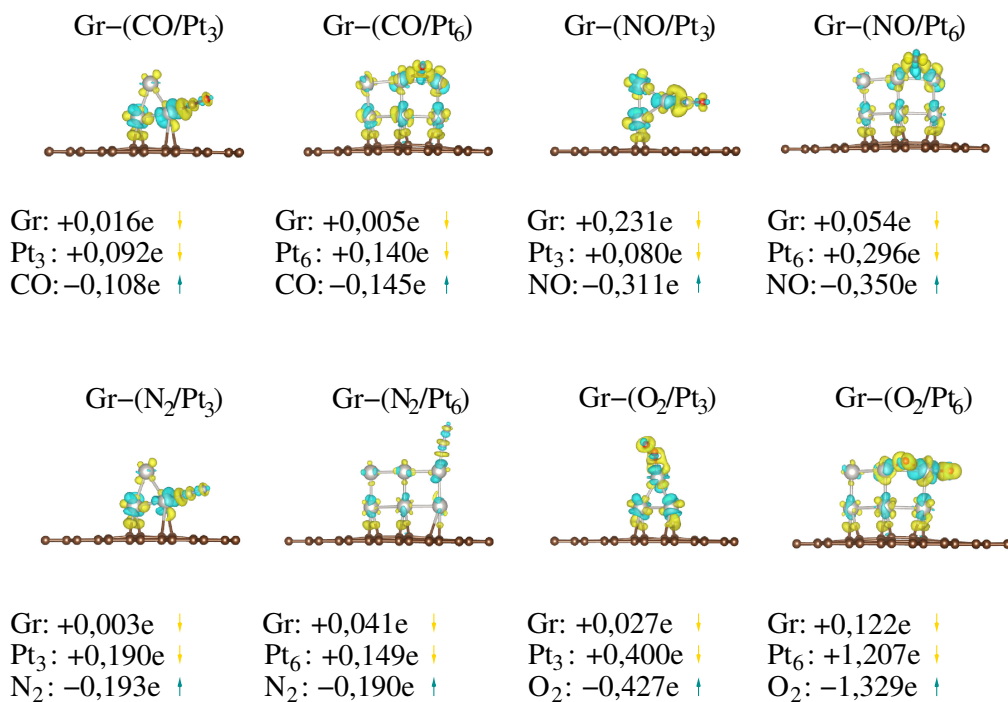
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Para os sistemas de Gr-(mol/Pt₆), com exceção do sistema de Gr-(CO/Pt₆), que apresenta momento magnético nulo, observamos valores fracionários que indicam ligações pendentes não satisfeitas, como observamos nos sistemas de Gr-(O₂/Pt₆), com $m_{\text{T}} = 0,222 \mu_{\text{B}}$, de Gr-(NO/Pt₆), com $m_{\text{T}} = 0,875 \mu_{\text{B}}$ e de Gr-(N₂/Pt₆), com $m_{\text{T}} = 1,875 \mu_{\text{B}}$. Em geral, foram observadas diminuições nas frequências moleculares, o que é representado pela razão entre as frequências das moléculas adsorvidas em fase gasosa e adsorvidas em substratos baseados em Gr, $\nu_{\text{Gr-Pt}_n}^{\text{mol}} / \nu_{\text{Pt}_n}^{\text{mol}}$, com exceção do sistema de Gr-(N₂/Pt₃), que apresentou um pequeno aumento na frequência de estiramento da molécula (Apêndice C). Em geral, a diminuição observada não obedece uma relação imediata, dependendo assim da correlação entre mais parâmetros. De toda forma, essa diminuição corrobora o aumento da estabilidade dos sistemas adsorvidos quando suportados em Gr, o que vai de acordo com os aumentos em $|E_{\text{ads}}|$.

Realizamos uma análise adicional de cargas de Bader, conforme ilustrada na Figura 35. Desta vez, a análise foi realizada com o objetivo de estabelecer uma comparação entre o fluxo de cargas nos sistemas suportados e nos sistemas adsorvidos em fase gasosa.

Observamos que a tendência do fluxo de cargas entre as moléculas e os substratos obedece a relação supracitada entre eletronegatividade e a tendência ao fluxo de densidade eletrônica nos sistemas adsorvidos em fase gasosa. Observamos também que, em geral, não há uma dependência direta da taxa de transferência de cargas com o tamanho do sistema de Pt, uma vez que hibridizações dos orbitais dos nanoclusters com as folhas de Gr podem alterar significativamente o comportamento na adsorção molecular. Na Tabela 8 são representados, em valores nominais, os índices de hibridização para cada tipo de hibridização (*sd*, *sp* e *pd*), considerando as configurações *spin*-polarizadas dos sistemas de

Figura 35 – Mapeamento do fluxo de cargas Bader, ΔQ_{Bader} , para os sistemas de Gr-clu adsorvidos com CO, NO, N₂ e O₂. Em amarelo estão representadas as perdas de carga por átomo e, em ciano, os respectivos ganhos de carga por átomo. Ainda estão representadas, em valores nominais, as trocas efetivas de carga entre os substratos e as moléculas, em unidades de e . Para todos os casos, as isosuperfícies são iguais a 0,009.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Gr-(mol/Pt_n).

Novamente, observamos a correlação entre as densidades de cargas transferidas e as hibridizações do tipo pd entre os orbitais da molécula e do nanocluster. Índices mais elevados de hibridização estão associados a taxas mais baixas de transferência de carga de Gr-clu para a molécula, ao passo que índices mais baixos correspondem a taxas mais altas de transferência de carga de Gr-clu para a molécula. Em geral, observamos um aumento na taxa de transferência de cargas nos sistemas suportados em Gr, em comparação com os sistemas adsorvidos em fase gasosa, com exceção dos sistemas de Gr-(CO/Pt₃) e Gr-(N₂/Pt₃), que apresentaram reduções nas taxas de transferência. Observamos novamente o caso limite, onde a interação da molécula de O₂ com o substrato de Gr-Pt₆, caracterizada por uma quimissorção, conduziu a uma alta transferência de carga (oxidação) e, conseqüentemente, a menores índices de hibridização.

Para os sistemas de Gr-(mol/Pt₃), observamos uma correlação entre as hibridizações do tipo sd com os valores de E_{ads} . Maiores índices de hibridização correspondem a maiores valores de $|E_{\text{ads}}|$, enquanto menores índices correspondem a menores valores de $|E_{\text{ads}}|$. Além disso, observamos que maiores índices de hibridização do tipo sd correspondem a menores

Tabela 8 – Índices de hibridização para cada configuração de adsorção *spin*-polarizada (*up* e *down*). São representadas as hibridizações do tipo *sd*, *sp* e *pd*.

	hibrid.	CO	NO	N ₂	O ₂
Gr-Pt ₃	<i>sd</i> (<i>up</i>)	0,6257	0,7369	0,6065	0,4623
	<i>sp</i> (<i>up</i>)	0,9798	1,3117	1,3749	1,0320
	<i>pd</i> (<i>up</i>)	0,1350	0,1202	0,1252	0,0978
	<i>sd</i> (<i>down</i>)	0,6257	0,7349	0,6065	0,4879
	<i>sp</i> (<i>down</i>)	0,9798	1,3115	1,3749	1,0272
	<i>pd</i> (<i>down</i>)	0,1350	0,1192	0,1252	0,0992
Gr-Pt ₆	<i>sd</i> (<i>up</i>)	0,7041	0,6810	0,7484	0,3464
	<i>sp</i> (<i>up</i>)	1,1252	1,2130	1,3918	0,2948
	<i>pd</i> (<i>up</i>)	0,1330	0,1268	0,1316	0,0767
	<i>sd</i> (<i>down</i>)	0,7041	0,6706	0,7408	0,3640
	<i>sp</i> (<i>down</i>)	1,1252	1,2015	1,3653	0,3080
	<i>pd</i> (<i>down</i>)	0,1330	0,1241	0,1288	0,0781

taxas de transferência de carga por parte do cluster de Pt₃, enquanto menores índices correspondem a maiores taxas de transferência de carga pela Pt₃. Para os sistemas de Gr-(mol/Pt₆), observamos uma correlação inversa entre as hibridizações do tipo *sd* com os valores de E_{ads} . Maiores índices de hibridização correspondem a menores valores de $|E_{\text{ads}}|$, enquanto menores índices correspondem a maiores valores de $|E_{\text{ads}}|$. Observamos ainda que maiores índices de hibridização do tipo *pd* correspondem a menores taxas de transferência de carga por parte do nanocluster de Pt₆, enquanto menores índices correspondem a maiores taxas de transferência.

Para concluir, uma última comparação que realizamos está relacionada às energias de interação (ΔE_{int}) dos sistemas adsorvidos em fase gasosa e dos sistemas suportados em Gr. Enquanto as energias de interação dos sistemas de Gr-Pt₃ e Gr-Pt₆ são da ordem de -2,39 eV e -3,34 eV, respectivamente, as energias de interação dos sistemas de Pt com as moléculas variam entre -1,61 eV e -3,70 eV, para adsorções em Pt₃ e entre -1,39 eV e -9,73 eV, para adsorções em Pt₆. Como os termos de interação devem levar em consideração as interações par a par, uma decomposição da forma:

$$\Delta E_{\text{int}}^{\text{Gr}-(\text{mol}/\text{Pt}_n)} = \Delta E_{\text{int}}^{\text{Gr-Pt}_n} + \Delta E_{\text{int}}^{\text{mol}/\text{Pt}_n} + \Delta E_{\text{int}}^{\text{Gr-mol}}, \quad (7.7)$$

deve ser realizada. Desta forma, além de levarmos em consideração as distorções provocadas nos sistemas de Gr-clu e de mol/clu, devemos idealmente contabilizar as possíveis interações e distorções causadas pela presença da molécula na superfície de Gr. Como o termo de $\Delta E_{\text{int}}^{\text{Gr-mol}}$ é um termo de menor contribuição, podemos avaliar qualitativamente e estimar quantitativamente o termo de maior contribuição na interação Gr-(mol/clu), desprezando o termo de interação Gr-mol, o que é realizado na Tabela 9.

Nas adsorções sobre os sistemas de Gr-Pt₃, as interações das moléculas de CO e NO com os sistemas Pt₃ sobrepujaram a interação do sistema Gr-Pt₃. A interação do

Tabela 9 – Competição entre as principais interações na adsorção de CO, NO, N₂ e O₂ em sistemas de Gr-Pt_n.

		CO	NO	N ₂	O ₂
Gr-Pt ₃	$\Delta E_{\text{int}}^{\text{Gr-Pt}_3}$ (eV)	-2,39	-2,39	-2,39	-2,39
	$\Delta E_{\text{int}}^{\text{mol/Pt}_3}$ (eV)	-3,06	-3,70	-1,61	-1,82
Gr-Pt ₆	$\Delta E_{\text{int}}^{\text{Gr-Pt}_6}$ (eV)	-3,34	-3,34	-3,34	-3,34
	$\Delta E_{\text{int}}^{\text{mol/Pt}_6}$ (eV)	-2,93	-2,87	-1,39	-9,73

sistema Gr-Pt₃, por sua vez, sobrepujou as interações das moléculas de N₂ e O₂ com os sistemas Pt₃. Já nas adsorções nos sistemas Gr-Pt₆, de modo geral, a interação do sistema Gr-Pt₆ prevaleceu sobre as interações das moléculas com o sistema Pt₆, com exceção de Gr-(O₂/Pt₆), onde o termo de interação de O₂ com o sistema Pt₆, caracterizado por uma quimissorção, se destacou em relação à interação do sistema Gr-Pt₆, por conta da quebra da molécula. Tal resultado mostra que se a interação mol-clu é maior que Gr-clu, a interação com a molécula pode, em um caso extremo, arrancar o cluster da folha de Gr.

8 Conclusões

Neste trabalho, realizamos uma investigação acerca das principais propriedades físico-químicas e dos principais mecanismos da adsorção molecular de CO, NO, N₂ e O₂ sobre subnanoclusters de Pt_n, com $n = 2$ a 7 átomos, em um estudo de duas etapas, nas quais investigamos os mecanismos e características da adsorção de moléculas em nanoclusters de Pt em fase gasosa e as principais alterações quando suportados em Gr. Nossos cálculos foram realizados através do protocolo de cálculo DFT-PBE+D3, no contexto do princípio de Sabatier. Para os sistemas suportados em Gr, Gr-clu, foram realizadas AIMDs de Born-Oppenheimer, baseadas em DFT-PBE+D3, para a otimização estrutural global. As moléculas e os substratos, em fase gasosa e suportados em Gr, foram caracterizados em termos das suas principais propriedades estruturais, energéticas, eletrônicas e vibracionais.

As AIMDs e as adsorções foram realizadas para os sistemas de Pt₃ e de Pt₆, tamanhos esses que foram selecionados como os mais estáveis dentro do conjunto de estruturas de mais baixa energia pelo critério energético da função estabilidade. Para as adsorções em fase gasosa observou-se, em geral, a preferência por adsorções em sítios *top*, com conformações quase lineares ($\alpha \approx 180^\circ$) e dobradas ($\alpha \approx 140^\circ$), enquanto que para os sistemas de NO/Pt₆ observou-se uma preferência por adsorção em sítio *bridge* (com diferença da ordem de 0,1 eV em relação ao isômero *top*). Na adsorção de O₂/Pt₆, observou-se o rompimento da ligação molecular e do sistema de Pt₆, caracterizando uma quimissorção. Essa forte interação no sistema de O₂/Pt₆ se evidenciou através do alto valor de $|E_{\text{ads}}|$, com um alongamento substancial (rompimento) da ligação molecular (distorção da molécula) e pela atenuação da frequência de estiramento da molécula de O₂ quando adsorvida em Pt₆. Também se evidenciou através da alta magnitude de ΔE_{int} e pela alta taxa de transferência de cargas, caracterizando uma oxidação.

Ainda para os sistemas de mol/Pt_n, destaca-se que os sistemas menores ($n = 3$) apresentaram maiores valores absolutos de E_{ads} e ΔQ_{Bader} em comparação com os sistemas maiores (com 6 átomos), corroborando o fato que sistemas menores tendem a ser mais reativos. A exceção novamente está na adsorção de O₂/Pt₆, onde os processos de quimissorção e de oxidação elevaram substancialmente os valores E_{ads} e ΔQ_{Bader} para esse sistema. As frequências vibracionais após a adsorção molecular se tornaram menores em relação às suas fases gasosas, revelando um enfraquecimento das ligações moleculares nos processos de adsorção, com exceção do sistema de Gr-(N₂/Pt₃), que apresentou um pequeno aumento na frequência de estiramento da molécula. Maiores valores em $|E_{\text{ads}}|$ foram correlacionadas com menores distâncias de equilíbrio, $d_{\text{mol-clu}}$, o que está de acordo com as alterações observadas nas frequências vibracionais moleculares.

Ao decompor os termos de ligação e de adsorção em termos aditivos e de penalidades energéticas, a energia de interação ΔE_{int} se mostrou um critério classificador para os nossos sistemas como catalisadores ideais, além de ser a nossa principal conexão termodinâmica com o princípio de Sabatier. Desta forma, valores de $\Delta E_{\text{int}} \approx 0$ eV indicam que não há (ou quase não há) interação da molécula com o catalisador, caracterizando uma fisissorção, enquanto valores de $|\Delta E_{\text{int}}| \geq |E_{\text{b}}|$ indicam que há uma interação muito forte entre a molécula e o catalisador. Neste caso, manter o catalisador íntegro (coesos) é mais custoso energeticamente e, com isso, há o envenenamento do sistema, comprometendo a taxa de dessorção e a reutilização do catalisador. Dessa forma, sistemas onde $0 < |\Delta E_{\text{int}}| < |E_{\text{b}}|$ são caracterizados como catalisadores ideais. Observou-se, portanto, que os sistemas de Pt₃ se comportaram como catalisadores ideais na adsorção de moléculas de N₂ e O₂, enquanto os sistemas de Pt₆ se comportaram como catalisadores ideais na adsorção de moléculas de CO, NO e N₂.

Observou-se que, em geral, a hibridização do tipo *sd* e *pd* entre os orbitais *s* e *p* da molécula e os orbitais *d* do cluster, bem como as eletronegatividades das espécies moleculares, estão intimamente ligadas à tendência do fluxo de densidade de cargas. Para os sistemas de mol/Pt₃, índices mais elevados de hibridização *pd* corresponderam a menores taxas de transferência de cargas, enquanto índices menores corresponderam a maiores taxas de transferência. Para os sistemas de mol/Pt₆, observou-se uma inversão nessa tendência, onde índices mais elevados de hibridização *pd* corresponderam a maiores taxas de transferência de cargas, enquanto índices menores corresponderam a menores taxas de transferência.

Para os sistemas de Pt suportados em Gr, Gr-clu, observou-se um maior valor absoluto na adsorção de Pt₃ sobre Gr em contraste à adsorção de Pt₆ sobre Gr, evidenciando a maior reatividade do sistema de Pt₃ em relação ao sistema de Pt₆. Observou-se também que as energias de ligação dos clusters suportados em Gr, $E_{\text{b}}^{\text{Gr-Pt}^n}$, são maiores em magnitude quando comparadas as magnitudes de E_{b} em fase gasosa, o que é um indicativo de que esses sistemas são mais estáveis quando suportados. Esses resultados estão de acordo com a redução observada nas frequências vibracionais dos sistemas de Pt após a adsorção em Gr.

Para as adsorções moleculares sobre Gr-clu, observou-se a tendência de adsorções quase lineares em sítios *top* nos sistemas de Gr-(mol/Pt₃) e Gr-(N₂/Pt₃), enquanto em Gr-(CO/Pt₆) e Gr-(NO/Pt₆) observou-se a tendência de adsorção em sítios *bridge*. Para o sistema de Gr-(O₂/Pt₆), observou-se o rompimento total da molécula de O₂, caracterizando uma quimissorção. Essa forte interação se evidenciou pelas grandes magnitudes de $|E_{\text{ads}}|$, pela atenuação da frequência de estiramento da molécula de O₂ quando adsorvida em Gr-Pt₆, pela alta magnitude de $\Delta E_{\text{int}}^{\text{O}_2/\text{Pt}_6}$ e pela alta taxa de transferência de cargas.

Houve um aumento substancial nos valores de $|E_{\text{ads}}|$, indicando um aumento na

estabilidade dos sistemas mol/clu quando suportados em Gr. Os sistemas de Gr-(mol/Pt₆) apresentaram menores magnitudes de E_{ads} em relação aos sistemas de Gr-(mol/Pt₃), o que é esperado pela alta reatividade dos sistemas de Pt₃. Menores distâncias de equilíbrio, $d_{\text{mol-clu}}$, foram associadas, em geral, a maiores valores de $|E_{\text{ads}}|$, enquanto maiores $d_{\text{mol-clu}}$ foram associados a menores valores de $|E_{\text{ads}}|$. As frequências vibracionais após a adsorção nos sistemas suportados em Gr são menores que as frequências moleculares nos sistemas adsorvidos em fase gasosa, indicando maior estabilidade aos sistemas Gr-(mol/clu).

Novamente, pôde-se correlacionar as hibridizações do tipo *pd* entre os orbitais *p* da molécula e os orbitais *d* do nanocluster com a tendência do fluxo de densidade de cargas. Índices mais elevados de hibridização corresponderam a taxas mais baixas de transferência de carga, enquanto índices mais baixos corresponderam a taxas mais elevadas de carga transferida. Índices mais elevados de hibridização do tipo *sd* corresponderam a menores taxas de transferências de carga por parte do sistema de Pt₃, enquanto índices mais baixos corresponderam a maiores taxas de transferência de carga. Índices mais elevados de hibridização do tipo *pd* corresponderam a menores taxas de transferência de carga por parte do sistema de Pt₆, enquanto índices mais baixos corresponderam a maiores taxas de transferência de carga.

Por último, fez-se uma estimativa sobre o termo de interação de maior contribuição na interação Gr-(mol/clu). Em geral, os termos de $\Delta E_{\text{int}}^{\text{Gr-Pt}_3}$ e $\Delta E_{\text{int}}^{\text{Gr-Pt}_6}$ sobrepujaram aos termos de $\Delta E_{\text{int}}^{\text{mol/Pt}_3}$ e de $\Delta E_{\text{int}}^{\text{mol/Pt}_6}$, respectivamente. As exceções se evidenciaram para os sistemas de Gr-(CO/Pt₃), Gr-(NO/Pt₃) e Gr-(O₂/Pt₆), onde as interações $\Delta E_{\text{int}}^{\text{mol/clu}}$ prevaleceram. Destacou-se que esses sistemas foram os mesmos sistemas para os quais os nossos nanoclusters em fase gasosa (mol/clu) foram classificados como péssimos catalisadores através do princípio de Sabatier.

Nossos resultados trazem inovações e perspectivas sobre a obtenção e manipulação das propriedades de nanossistemas metálicos no âmbito da catálise. Buscamos proporcionar uma compreensão mais aprofundada dos principais mecanismos envolvidos na adsorção de moléculas sobre nanoclusters de Pt em fase gasosa e quando suportados em nanofolhas de Gr. Além disso, ao utilizar sistemas reproduzíveis em laboratório, como as nanofolhas de Gr, um cenário favorável para o estudo experimental destes sistemas é sugerido, o que possibilitaria a obtenção de ainda mais informações acerca dos principais mecanismos da adsorção molecular em nanoclusters de Pt, contribuindo significativamente para avanços nos estudos de nanocatálise.¹

¹ Esse capítulo de resultados deu origem a um artigo, o qual foi submetido para publicação.

Referências

- ALONSO, J. A. Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters. *Chem. Rev.*, v. 100, n. 2, p. 637–678, 2000. 1, 2
- AMBROSETTI, A. et al. Long-range correlation energy calculated from coupled atomic response functions. *J. Chem. Phys.*, v. 140, n. 18, p. 18A508, 02 2014. ISSN 0021-9606. 40
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. *Solid State Physics*. Florence, KY: Brooks/Cole, 1976. 42, 44, 46
- ATKINS, P. W. P. W.; FRIEDMAN, R. S. *Molecular quantum mechanics / P.W. Atkins and R.S. Friedman*. 3rd. ed. New York: Oxford University Press, 1996. ISBN 0198559488. 75, 87, 150
- BACHELET, G.; HAMANN, D.; SCHLUTER, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Phys. Rev. B*, v. 29, p. 4199, 1982. 48
- BADER, R. *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*. [S.l.]: Clarendon Press, 1990. (International series of monographs on chemistry). ISBN 9780198551683. 80
- BALETTI, F.; FERRANDO, R. Structural Properties of Nanoclusters: Energetic, Thermodynamic, and Kinetic Effects. *Rev. Mod. Phys.*, v. 77, n. 1, p. 371–423, 2005. 1, 113
- BARRENA-ESPÉS, D. et al. Exploring the potential energy surface of Pt₆ sub-nano clusters deposited over graphene. *International Journal of Molecular Sciences*, v. 24, n. 1, 2023. 116, 118
- BATISTA, K. E. A.; SILVA, J. L. F. D.; PIOTROWSKI, M. J. Adsorption of CO, NO, and H₂ on the Pd_nAu_{55-n} nanoclusters: A density functional theory investigation within the van der Waals D3 corrections. *J. Phys. Chem. C*, v. 123, n. 12, p. 7431–7439, 2019. 87, 89, 107
- BECKE, A. D. Numerical Hartree–Fock–Slater calculations on diatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, AIP Publishing, v. 76, n. 12, p. 6037–6045, jun. 1982. 47
- BECKE, A. D. Numerical Hartree–Fock–Slater calculations on diatomic molecules: Addendum. *J. Chem. Phys.*, AIP Publishing, v. 78, n. 7, p. 4787–4788, abr. 1983. 47
- BLOCH, F. Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern. *Zeitschrift für Physik*, v. 52, n. 7-8, p. 555–600, 1928. 44
- BLONSKI, P.; HAFNER, J. Geometric and magnetic properties of Pt clusters supported on graphene: Relativistic density-functional calculations. *The Journal of Chemical Physics*, v. 134, n. 15, p. 154705, 04 2011. ISSN 0021-9606. 6
- BLUME, M.; WATSON, R. E.; PEIERLS, R. E. Theory of spin-orbit coupling in atoms i. derivation of the spin-orbit coupling constant. *Proceed. of the Royal Soc. of London. Series A. Math. and Phys. Sci.*, v. 270, n. 1340, p. 127–143, 1962. 36

- BLYHOLDER, G. Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide. *J. Phys. Chem.*, American Chem. Society (ACS), v. 68, n. 10, p. 2772–2777, 1964. ISSN 1541-5740. 5, 88
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, v. 50, p. 17953, 1994. 50, 58, 66, 101
- BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. 18
- BRUNA, T. et al. Silver Nanoparticles and Their Antibacterial Applications. *Int. J. Mol. Sci.*, v. 22, n. 13, p. 7202, 2021. 5
- CAPELETTI, L. B. et al. Tailored Silica-Antibiotic Nanoparticles: Overcoming Bacterial Resistance with low cytotoxicity. *Langmuir*, v. 30, n. 25, p. 7456–7464, 2014. 4
- CAR, R.; PARRINELLO, M. Unified approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 55, p. 2471–2474, Nov 1985. 61
- CEPERLEY, D. M.; ALDER, B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Phys. Rev. Lett.*, v. 45, n. 7, p. 566–569, 1980. 38
- CHANG, C. M.; CHOU, M. Y. Alternative low-symmetry structure for 13-atom metal clusters. *Phys. Rev. Lett.*, v. 93, p. 133401, Sep 2004. 80
- CHAVES, A. S. et al. Theoretical Investigation of the Adsorption Properties of CO, NO, and OH on Monometallic and Bimetallic 13-Atom Clusters: The Example of Cu₁₃, Pt₇Cu₆, and Pt₁₃. *J. Phys. Chem. A*, ACS Publications, v. 119, n. 47, p. 11565–11573, 2015. 89, 107
- CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; SILVA, J. L. D. Evolution of the structural, energetic, and electronic properties of the 3d, 4d, and 5d transition-metal clusters (30 TM_n systems for n= 2–15): A density functional theory investigation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 23, p. 15484–15502, 2017. 83, 84, 85, 86, 87, 103
- CHENG, D.; LIU, R.; HU, K. Gold nanoclusters: Photophysical properties and photocatalytic applications. *Front. in Chem.*, v. 10, 2022. ISSN 2296-2646. 5
- CHU, X. et al. Competition between monomer and dimer fragmentation pathways of cationic Cu_N clusters of N = 2–20. *J. Phys. B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, v. 44, n. 20, p. 205103, sep 2011. 86, 106
- DAI, L. Functionalization of graphene for efficient energy conversion and storage. *Accounts of Chemical Research*, v. 46, n. 1, p. 31–42, 2013. 6
- DESHMUKH, S. P. et al. Silver Nanoparticles as an Effective Disinfectant: A review. *Mater. Sci. Eng. C. Mater. Biol. Appl.*, v. 97, p. 954–965, 2019. 5
- DONG, H. et al. Recovery of platinum group metals from spent catalysts: A review. *International Journal of Mineral Processing*, v. 145, p. 108–113, 2015. ISSN 0301-7516. 6

- DREADEN, E. C. et al. The Golden Age: Gold Nanoparticles for Biomedicine. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 41, p. 2740–2779, 2012. 5
- DU, Y. et al. Atomically precise noble metal nanoclusters as efficient catalysts: A bridge between structure and properties. *Chem. Rev.*, v. 120, n. 2, p. 526–622, 2020. 4
- DÍEZ, I.; RAS, R. H. A. Fluorescent silver nanoclusters. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 3, p. 1963–1970, 2011. 5
- EISBERG, R. M.; RESNICK, R. *Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei and Particles*. [S.l.]: Wiley, 1974. 22, 66
- FAMPIOU, I.; RAMASUBRAMANIAM, A. Binding of pt nanoclusters to point defects in graphene: Adsorption, morphology, and electronic structure. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 11, p. 6543–6555, 2012. 6
- FAN, M. et al. Ultrasmall Gold Nanoparticles in Cancer Diagnosis and Therapy. *Theranostics*, v. 10, n. 11, p. 4944–4957, 2020. 5
- FELIX, J. P. C. S. et al. Molecular adsorption on coinage metal subnanoclusters: A DFT+D3 investigation. *J. of Comp. Chem.*, v. 44, n. 10, p. 1040–1051, 2023. 7, 83, 85, 86, 89, 90, 92, 101, 107, 108, 110, 148, 149
- FERMI, E. Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo. *Endiconti: Accademia Nazionale dei Lincei*, v. 6, p. 602–607, 1927. 27
- FERNANDO, A. et al. Quantum Mechanical Studies of Large Metal, Metal Oxide, and Metal Chalcogenide Nanoparticles and Clusters. *Chem. Rev.*, v. 115, n. 12, p. 6112–6216, 2015. 1
- FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem. Rev.*, v. 108, n. 3, p. 845–910, 2008. 2
- FEYNMAN, R. P. Forces in molecules. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 56, p. 340–343, Aug 1939. 57
- FIELICKE, A. et al. Structure determination of isolated metal clusters via far-infrared spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, v. 93, n. 2, p. 023401, 2004. 2
- FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, v. 61, p. 126–148, 1930. 23
- FONSECA, G. C. et al. Towards an order-n DFT method. *Theor. Chem. Acc.*, Springer-Verlag, v. 99, n. 6, p. 391–403, 1998. ISSN 1432-881X. 79
- FOURNIER, R. Theoretical study of the structure of silver clusters. *J. Chem. Phys.*, v. 115, p. 2165–2177, 2001. 83, 84
- FRENKING, G.; BICKELHAUPT, F. M. The EDA perspective of chemical bonding. In: *The Chem. Bond*. [S.l.]: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014. p. 121–157. 79
- FUTSCHEK, T.; HAFNER, J.; MARSMAN, M. Stable structural and magnetic isomers of small transition-metal clusters from the Ni group: an ab initio density-functional study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 18, n. 42, p. 9703, oct 2006. 103, 105

- GAJDOS, M.; EICHLER, A.; HAFNER, J. CO adsorption on close-packed transition and noble metal surfaces: trends from ab initio calculations. *J. Phys.: Cond. Matt.*, v. 16, n. 8, p. 1141, feb 2004. 5
- GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. *Nature Materials*, v. 6, n. 3, p. 183–191, 2007. 6
- GHOREISHIAN, S. M. et al. γ -radiolysis as a highly efficient green approach to the synthesis of metal nanoclusters: A review of mechanisms and applications. *Chem. Eng. J.*, v. 360, p. 1390–1406, 2019. ISSN 1385-8947. 1
- GOERIGK, L. Chapter 6 - a comprehensive overview of the DFT-D3 London-Dispersion Correction. In: Otero de la Roza, A.; DILABIO, G. A. (Ed.). *Non-Covalent Interactions in Quantum Chemistry and Physics*. [S.l.]: Elsevier, 2017. p. 195–219. ISBN 978-0-12-809835-6. 40, 79, 101
- GRIMME, S. Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J. Comp. Chem.*, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, 2004. 40
- GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comp. Chem.*, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006. 40, 42, 101
- GRIMME, S. 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, n. 15, p. 154104, 2010. 40, 41, 42, 66, 101, 145
- GRIMME, S.; EHRLICH, S.; GOERIGK, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory. *J. Comp. Chem.*, v. 32, n. 7, p. 1456–1465, 2011. 40
- GRIMME, S. et al. Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 116, n. 9, p. 5105–5154, 2016. 101
- GUEDES-SOBRINHO, D. et al. The effect of different energy portions on the 2D/3D stability swapping for 13-atom metal clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 24, p. 6515–6524, 2022. 40, 144, 145
- HÄKKINEN, H.; MOSELER, M.; LANDMAN, U. Bonding in Cu, Ag, and Au clusters: Relativistic effects, trends, and surprises. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 89, p. 033401, Jun 2002. 80, 84
- HAMMER, B.; NIELSEN, O.; NØRSKOV, J. Structure sensitivity in adsorption: CO interaction with stepped and reconstructed Pt surfaces. *Catal. Lett.*, v. 46, p. 31–35, 1997. 5
- HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. *Math. Proceed. of the Cambridge Philosop. Soc.*, Cambridge University Press, v. 24, n. 1, p. 89–110, 1928. 21
- HARTREE, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. *Math. Proceed. of the Cambridge Philosop. Soc.*, Cambridge University Press, v. 24, n. 1, p. 111–132, 1928. 22

- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, v. 136, p. B864–B871, 1964. 30, 31, 101
- HOOVER, W. G. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, American Physical Society, v. 31, p. 1695–1697, Mar 1985. 62, 101
- HOPPE, R. The coordination number – an “inorganic chameleon”. *Angewandte Chem. Int. Edition in English*, v. 9, n. 1, p. 25–34, 1970. 65
- HOPPE, R. Effective coordination numbers (ECoN) and mean fictive ionic radii (MEFIR). *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, v. 150, n. 1-4, p. 23–52, 1979. 64, 65
- JOHNSON, R. D.; NIST 101. *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database*. 2022. <<http://cccbdb.nist.gov/>>. Release 22. 87
- KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive Catalytic Converters: Current Status and Some Perspectives. *Catal. Today*, v. 77, p. 419–449, 2003. 3, 4
- KINOSHITA, T. Ground state of the helium atom. *Phys. Rev.*, v. 105, n. 5, p. 1490–1499, 1957. 18
- KIRKPATRICK, S.; GELATT, C. D.; VECCHI, M. P. Optimization by simulated annealing. *Science*, v. 220, n. 4598, p. 671–680, 1983. 64, 101
- KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8th. ed. New York, NY: Wiley, 2004. ISBN-13: 978-0471415268. 42, 43, 85, 104
- KLEINMAN, L.; BYLANDER, D. Efficacious form for model pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, v. 48, p. 1425, 1982. 48
- KOELLING, D. D.; HARMON, B. N. A technique for relativistic spin-polarised calculations. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 10, n. 16, p. 3107, aug 1977. 101
- KOHN, W.; BECKE, A. D.; PARR, R. G. Density functional theory of electronic structure. *J. Phys. Chem.*, v. 100, n. 31, p. 12974–12980, 1996. 11, 27
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, v. 140, p. A1133–A1138, 1965. 30, 31, 34, 101
- KOOPMANS, T. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. *Zeitschrift für Physik*, v. 83, n. 3-4, p. 145–168, 1934. 25
- KRALIK, M. Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chem. Papers*, v. 68, n. 12, p. 1625–1638, 2014. 3
- KRESSE, G.; FURTHMULLER, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B*, v. 54, p. 11169, 1996. 66, 101
- KRESSE, G.; HAFNER, J. et al. *VASP, the Vienna Ab initio Simulation Package*. [S.l.], 2023. Disponível em: <<http://www.vasp.at>>. 143, 159
- KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 59, p. 1758–1775, Jan 1999. 58

- LATORRE, A.; SOMOZA, Dna-mediated silver nanoclusters: Synthesis, properties and applications. *Chem. Bio. Chem.*, v. 13, n. 7, p. 951–958, 2012. 5
- LEE, C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, v. 321, n. 5887, p. 385–388, 2008. 6
- LEJAEGHERE, K. et al. Error estimates for solid-state density-functional theory predictions: An overview by means of the ground-state elemental crystals. *Critical Rev. in Solid State and Mat. Sci.*, Taylor Francis, v. 39, n. 1, p. 1–24, 2014. 58, 65
- LENTHE, E. van; BAERENDS, E.-J. Optimized Slater-type basis sets for the elements 1-118. *J. Comput. Phys.*, Wiley, v. 24, n. 9, p. 1142–1156, may 2003. 79
- LENTHE, E. van; EHLERS, A.; BAERENDS, E.-J. Geometry optimizations in the zero order regular approximation for relativistic effects. *J. Chem. Phys.*, AIP Publishing, v. 110, n. 18, p. 8943–8953, may 1999. 79
- LEVINE, I. *Quantum Chem.* 6th. ed. [S.l.]: Pearson, 2008. ISBN 978-0136131069. 17
- MASEL, R. I. *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*. 1st edition. ed. Hoboken, NJ: Wiley, 1996. ISBN 978-0471457282. 3
- MAVRIKAKIS, M. et al. Atomic and molecular adsorption on Rh(111). *J. Chem. Phys.*, v. 117, n. 14, p. 6737–6744, 09 2002. ISSN 0021-9606. 5
- MAVROYANNIS, C.; STEPHEN, M. Dispersion forces. *Mol. Phys.*, v. 5, n. 6, p. 629–638, April 1962. 42
- MICHALAK, A.; MITORAJ, M.; ZIEGLER, T. Bond orbitals from chemical valence theory. *J. Phys. Chem. A*, American Chemical Society (ACS), v. 112, n. 9, p. 1933–1939, mar 2008. 79, 143
- MILANI, P.; IANNOTTA, S. *Cluster Beam Synthesis of Nanostructured Materials*. [S.l.]: Springer Sci. & Business Media, 2012. 2
- MITORAJ, M.; MICHALAK, A. Donor–acceptor properties of ligands from the natural orbitals for chemical valence. *Organometallics*, American Chemical Society (ACS), v. 26, n. 26, p. 6576–6580, dec 2007. 79
- MITORAJ, M.; MICHALAK, A. Applications of natural orbitals for chemical valence in a description of bonding in conjugated molecules. *J. Mol. Model.*, Springer Nature, v. 14, n. 8, p. 681–687, feb 2008. 79
- MITORAJ, M. P.; MICHALAK, A.; ZIEGLER, T. A combined charge and energy decomposition scheme for bond analysis. *J. Chem. Theory Comput.*, v. 5, n. 4, p. 962–975, 2009. 76, 79
- MITORAJ, M. P. et al. Applications of the ETS-NOCV method in descriptions of chemical reactions. *J. Mol. Model.*, Springer Nature, v. 17, n. 9, p. 2337–2352, mar 2011. 79
- MOELLMANN, J.; GRIMME, S. DFT-D3 study of some molecular crystals. *J. of Phys. Chem. C*, v. 118, n. 14, p. 7615–7621, 2014. 40

- MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 46, p. 618–622, Oct 1934. 27
- MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *J. Applied Crystall.*, v. 41, n. 3, p. 653–658, 2008. 73
- MONKHORST, H. J.; PACK, J. D. Special points for brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B*, Amer. Phys. Soc. (APS), v. 13, n. 12, p. 5188–5192, jun. 1976. 47
- MONTORO, J. C. G.; ABASCAL, J. L. F. The voronoi polyhedra as tools for structure determination in simple disordered systems. *Journal of Physical Chemistry*, v. 97, n. 16, p. 4211–4215, 1993. 80
- MORAIS, W. O. *Estudo da Interação de Átomos Metálicos com Materiais Bidimensionais via Teoria do Funcional da Densidade*. 113 p. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2023. 101
- NØRSKOV, J.; SCHEFFLER, M.; TOULHOAT, H. Density functional theory in surface science and heterogeneous catalysis. *MRS Bulletin*, Cambridge Univ. Press, v. 31, n. 9, p. 669–674, 2006. 4, 5
- NØRSKOV, J. K. et al. Density functional theory in surface chemistry and catalysis. *Proceedings of the Nat. Acad. of Sci.*, v. 108, n. 3, p. 937–943, 2011. 5
- NOSE, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, Taylor Francis, v. 52, n. 2, p. 255–268, 1984. 62, 101
- NOVOSELOV, K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, v. 306, n. 5696, p. 666–669, 2004. 6
- OVERHAUSER, A. W. Spin density waves in an electron gas. *Sci. Lab., Ford Motor Comp.*, Dearborn, Michigan, June 11 1962. 38
- PAYNE, M. C. et al. Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. of Mod. Phys.*, v. 64, n. 4, p. 1045–1097, 1992. 48, 49
- PERDEW, J.; LANGRETH, D. Corrections to the local density approximation: Gradient expansion versus wave-vector analysis for the metallic surface problem. *Phys. Rev. Lett.*, v. 38, n. 18, p. 1030–1033, 1977. 38
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996. 39, 66, 101
- PERDEW, J. P. et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, v. 46, n. 11, p. 6671–6687, 1992. 38, 40
- 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. 37

- PICKETT, W. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Comp. Phys. Rep.*, v. 9, p. 115, 1989. 48
- PIOTROWSKI, M. J. Estudo de propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas de clusters de Rh₁₃, Pd₁₃ e Pt₁₃. Santa Maria, 2009. Dissertação de Mestrado. 67
- PIOTROWSKI, M. J. Propriedades estruturais e eletrônicas de partículas de 13 e 55 átomos de metais de transição. [S.l.: s.n.], v. 13, n. 51, 2012. 49, 50
- PIOTROWSKI, M. J. et al. Assessment of the van der Waals, Hubbard U parameter and spin-orbit coupling corrections on the 2D/3D structures from metal gold congeners clusters. *J. Comp. Chem.*, v. 43, n. 4, p. 230–243, 2022. 40, 145
- PRESTIANNI, A. et al. Theoretical insights on O₂ and CO adsorption on neutral and positively charged gold clusters. *J. Phys. Chem. B*, v. 110, p. 12240–12248, 2006. 90, 107
- PULAY, P. Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. *Mol. Phys.*, Taylor Francis, v. 17, n. 2, p. 197–204, 1969. 58
- RÊGO, C. R. C. et al. Graphene-supported small transition-metal clusters: A density functional theory investigation within van der waals corrections. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 95, p. 235422, Jun 2017. 103, 116
- REIF, F. *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1965. 28
- ROPO, M.; KOKKO, K.; VITOS, L. Assessing the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation density functional revised for metallic bulk and surface systems. *Phys. Rev. B*, v. 77, n. 19, p. 195446, 2008. 40
- SABATIER, P. *La Catalyse en Chimie Organique*. [S.l.]: Encyclopédie de Science Chimique Appliquée, Librairie Polytechnique, Paris et Liège, 1913. 3
- SCHLEDER, G. R.; FAZZIO, A.; ARANTES, J. T. Oxidation of Ni₁₃ clusters. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 119, n. 9, p. e25874, 2019. 115
- SCHMID, G. et al. Current and future applications of nanoclusters. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 28, p. 179–185, 1999. 1
- SHELLAIAH, M.; SUN, K. W. Luminescent Metal Nanoclusters for Potential Chemosensor Applications. *Chemosensors*, v. 5, n. 4, p. 1–36, 2017. 4
- SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. *Density Functional Theory: A Practical Introduction*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011. 74
- SHORE, T. et al. A B3LYP Study on the C–H Activation in Propane by Neutral and +1 Charged Low-Energy Platinum Clusters with 2–6 Atoms. *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, v. 109, p. 315–333, 2013. 3
- SLATER, J. C. The theory of complex spectra. *Phys. Rev.*, v. 34, p. 1293–1322, 1929. 27
- SLATER, J. C. A simplification of the Hartree-Fock Method. *Phys. Rev.*, v. 81, p. 385–390, 1951. 37, 50

- SOUSA, K. A. P. et al. Electrochemical, theoretical, and analytical investigation of the phenylurea herbicide fluometuron at a glassy carbon electrode. *Electrochim. Acta*, v. 408, p. 139945, 2022. 94, 112
- STARKSCHALL, G.; GORDON, R. G. Calculation of coefficients in the power series expansion of the long-range dispersion force between atoms. *J. Chem. Phys.*, v. 56, p. 2801–2806, 1972. 42
- SUN, L.; HASE, W. L. Born–oppenheimer direct dynamics classical trajectory simulations. In: _____. *Reviews in Computational Chemistry*. [S.l.]: John Wiley Sons, Ltd, 2003. cap. 3, p. 79–146. ISBN 9780471466635. 61, 101
- SUN, S. et al. Ethanol electrooxidation on a carbon-supported pt catalyst at elevated temperature and pressure: A high-temperature/high-pressure dems study. *Journal of Power Sources*, v. 190, n. 1, p. 2–13, 2009. ISSN 0378-7753. Selected Papers presented at the 11th ULM ElectroChemical Days. 6
- SZABO, A.; OSTLUND, N. S. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Mineola, New York: Dover Publications, 1996. ISBN 0-486-69186-1. 25
- TAKEDA, T. The Scalar Relativistic Approximation. *Z. Phys. B. Condens. Matter. Quanta*, Springer Science + Business Media, v. 32, n. 1, p. 43–48, mar 1978. ISSN 1434-6036. 101
- TANG, W.; SANVILLE, E.; HENKELMAN, G. A grid-based bader analysis algorithm without lattice bias. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 21, n. 8, p. 084204, jan 2009. 80
- TANTARDINI, C.; OGANOV, A. R. Thermochemical electronegativities of the elements. *Nature Communications*, v. 12, n. 1, p. 2087, Apr 7 2021. Erratum in: Nat Commun. 2021 May 28;12(1):3300. Erratum in: Nat Commun. 2021 Jul 14;12(1):4406. 114
- THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. *Math. Proceed. of the Cambridge Philosop. Soc.*, Cambridge University Press, v. 23, n. 5, p. 542–548, 1927. 27
- TKATCHENKO, A. et al. Accurate and efficient method for many-body van der Waals interactions. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 108, p. 236402, Jun 2012. 40, 101
- TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 102, p. 073005, Feb 2009. 40, 101
- TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles - novel materials for chemical and physical applications. *New J. Chem.*, v. 22, n. 11, p. 1179–1201, 1998. 2
- TROULLIER, N.; MARTINS, J. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, v. 43, p. 1993, 1991. 48
- VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, v. 41, p. 7892, 1990. 48

- VELDE, G. T. et al. Chemistry with ADF. *J. Chem. Theory Comput.*, John Wiley Sons, Inc., v. 22, n. 9, p. 931–967, 2001. ISSN 1096-987X. 79, 143
- VERLET, L. Computer “experiments” on classical fluids. i. thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 159, p. 98–103, Jul 1967. 60
- VOLDER, M. F. L. D. et al. Carbon nanotubes: Present and future commercial applications. *Science*, v. 339, p. 535–539, 2013. 1
- VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, v. 58, n. 8, p. 1200–1211, 1980. 38
- WANG, C. et al. Gold Nanoclusters and Graphene Nanocomposites for Drug Delivery and Imaging of Cancer Cells. *Angewandte Chemie*, v. 50, n. 49, p. 11644–11648, 2011. 4
- WANG, L.-L.; JOHNSON, D. D. Density functional study of structural trends for late-transition-metal 13-atom clusters. *Phys. Rev. B*, v. 75, p. 235405, Jun 2007. 80
- WANG, Y.; PERDEW, J. P. Spin scaling of the electron-gas correlation energy in the high-density limit. *Phys. Rev. B*, v. 43, n. 11, p. 8911–8916, 1991. 39
- WILCOXON, J. P.; ABRAMS, B. L. Synthesis, structure and properties of metal nanoclusters. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 35, p. 1162–1194, 2006. 6
- WULAN, B. et al. Atomic bridging of metal-nitrogen-carbon toward efficient integrated electrocatalysis. *Advanc. Funct. Mat.*, v. 32, n. 33, p. 2203842, 2022. 88
- YONEZAWA, A. F. et al. Stability changes in iridium nanoclusters via monoxide adsorption: A DFT study within the van der Waals corrections. *J. of Phys. Chem. A*, v. 125, p. 4805–4818, 2021. 1, 144
- YOO, E. et al. Enhanced electrocatalytic activity of Pt subnanoclusters on graphene nanosheet surface. *Nano Letters*, v. 9, n. 6, p. 2255–2259, 2009. 6
- ZHANG, L.; WANG, E. Metal nanoclusters: New fluorescent probes for sensors and bioimaging. *Nano Today*, v. 9, n. 1, p. 132–157, 2014. ISSN 1748-0132. 1
- ZHAO, L. et al. Energy decomposition analysis. *Wiley Inter. Rev. Comput. Mol. Sci.*, Wiley, v. 8, n. 3, p. e1345, nov 2017. 79, 143
- ZIEGLER, T.; RAUK, A. On the calculation of bonding energies by the Hartree-Fock Slater Method. *Theor. Chim. Acta*, Springer Nature, v. 46, n. 1, p. 1–10, oct 1977. 77, 79

Apêndices

APÊNDICE A – Demonstrações Extras

A.1 O Teorema de Hellmann-Feynman

Considere um operador Hamiltoniano \hat{H} e uma função de onda normalizada correspondente $|\psi\rangle$. O gradiente de energia associado a posição de uma dada partícula α é dado por:

$$\nabla_{\alpha} E = \nabla_{\alpha} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle. \quad (\text{A.1})$$

Agora, calculando o gradiente do valor esperado do operador Hamiltoniano \hat{H} , podemos escrever que:

$$\nabla_{\alpha} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \nabla_{\alpha} \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \nabla_{\alpha} \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{H} | \nabla_{\alpha} \psi \rangle, \quad (\text{A.2})$$

onde, calculando o primeiro termo do lado direito de (A.2), obtemos:

$$\begin{aligned} \langle \nabla_{\alpha} \psi | \hat{H} | \psi \rangle &= \int (\nabla_{\alpha} \psi^*) \hat{H} \psi d^3 r_{\alpha} = \psi^* \hat{H} \psi \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int \psi^* \hat{H} (\nabla_{\alpha} \psi) d^3 r_{\alpha} \\ &= 0 - \int \psi^* \hat{H} (\nabla_{\alpha} \psi) d^3 r_{\alpha}, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

o que implica que:

$$\langle \nabla_{\alpha} \psi | \hat{H} | \psi \rangle = - \langle \psi | \hat{H} | \nabla_{\alpha} \psi \rangle, \quad (\text{A.4})$$

expressão que, levada em (A.2), resulta em:

$$\nabla_{\alpha} \langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \nabla_{\alpha} \psi | \hat{H} | \psi \rangle + \langle \psi | \nabla_{\alpha} \hat{H} | \psi \rangle - \langle \nabla_{\alpha} \psi | \hat{H} | \psi \rangle = \langle \psi | \nabla_{\alpha} \hat{H} | \psi \rangle. \quad (\text{A.5})$$

Portanto, a equação (A.1) pode ser reescrita na forma:

$$\nabla_{\alpha} E = \langle \psi | \nabla_{\alpha} \hat{H} | \psi \rangle, \quad (\text{A.6})$$

que é o Teorema de Hellmann-Feynman.

A.2 Equivalência entre as equações de Energias de Ligação e de Energias de Adsorção

A.2.1 Energias de Ligação

Da equação (3.8), temos que a energia de ligação do sistema adsorvido, $E_{b,\text{ads}}$, pode ser escrita na forma:

$$E_{b,\text{ads}} = \frac{2E_b^{\text{mol}} + nE_b + \Delta E_{\text{int}} + n\Delta E_{\text{dis}}^{\text{clu}} + \Delta E_{\text{dis}}^{\text{mol}}}{2 + n}, \quad (\text{A.7})$$

onde $2 + n$ é o número total de átomos no sistema. Podemos reescrever (A.7) como:

$$E_{b,ads} = \frac{2 \left(\frac{E_{tot}^{mol} - E_{tot}^X - E_{tot}^Y}{2} \right) + n \left(\frac{E_{tot}^{clu} - nE_{tot}^{Ag/Au}}{n} \right) + \left(E_{tot}^{mol/clu} - E_{tot}^{clu \text{ cong.}} - E_{tot}^{mol \text{ cong.}} \right)}{2 + n} + \frac{n \left(\frac{E_{tot}^{clu \text{ cong.}} - E_{tot}^{clu}}{n} \right) + \left(E_{tot}^{mol \text{ cong.}} - E_{tot}^{mol} \right)}{2 + n}, \quad (\text{A.8})$$

que pode ser simplificada, resultando em:

$$E_{b,ads} = \frac{E_{tot}^{mol} - E_{tot}^X - E_{tot}^Y + E_{tot}^{clu} - nE_{tot}^{Ag/Au} + E_{tot}^{mol/clu} - E_{tot}^{clu \text{ cong.}} - E_{tot}^{mol \text{ cong.}}}{2 + n} + \frac{E_{tot}^{clu \text{ cong.}} - E_{tot}^{clu} + E_{tot}^{mol \text{ cong.}} - E_{tot}^{mol}}{2 + n}. \quad (\text{A.9})$$

Observe que diversos fatores se cancelam em (A.9), de forma que podemos reescrever a equação através dos termos remanescentes, na forma:

$$E_{b,ads} = \frac{E_{tot}^{mol/clu} - E_{tot}^X - E_{tot}^Y - nE_{tot}^{Ag/Au}}{2 + n}, \quad (\text{A.10})$$

recuperando assim a expressão (3.3) para a energia de ligação do sistema adsorvido.

A.2.2 Energias de Adsorção

Por sua vez, da equação (3.9), temos que a energia de adsorção, E_{ads} , pode ser escrita na forma:

$$E_{ads} = \Delta E_{int} + n\Delta E_{dis}^{clu} + \Delta E_{dis}^{mol}, \quad (\text{A.11})$$

em termos das energias de interação e da distorção. Pode-se reescrever (A.11) na forma:

$$E_{ads} = E_{tot}^{mol/clu} - E_{tot}^{clu \text{ cong.}} - E_{tot}^{mol \text{ cong.}} + E_{tot}^{clu \text{ cong.}} - E_{tot}^{clu} + E_{tot}^{mol \text{ cong.}} - E_{tot}^{mol}, \quad (\text{A.12})$$

onde, através de simplificações, os termos remanescentes resultam em:

$$E_{ads} = E_{tot}^{mol/clu} - E_{tot}^{clu} - E_{tot}^{mol}, \quad (\text{A.13})$$

recuperando, assim, a expressão (3.4) para a energia de adsorção.

Uma vez equivalentes, podemos relacionar essas duas quantidades, levando (A.11) em (A.6), na forma:

$$E_{b,ads} = \frac{2E_b^{mol} + nE_b + E_{ads}}{2 + n}, \quad (\text{A.14})$$

representando uma média sobre as quantidades totais de ligação e de adsorção.

APÊNDICE B – Informações de Suporte - I

B.1 Detalhes Computacionais

Os valores de ENMAX (energia de corte máxima) recomendados na construção dos projetores PAW, juntamente com os valores de carga de valência de cada espécie química envolvida neste estudo, estão listados na Tabela 10.

Tabela 10 – ENMAX dos projetores de onda aumentada (PAW) conforme fornecidas no POTCAR para as espécies de C, N, O, Ag e Au, com valências representadas por Z_{val} .

Elemento	Projetor	Z_{val}	ENMAX (eV)
C	PAW PBE C 08Apr2002	04	400,000
N	PAW PBE N 08Apr2002	05	400,000
O	PAW PBE O 08Apr2002	06	400,000
Ag	PAW AgGW 06Mar2008	11	249,844
Au	PAW AuGW 23Mar2010	11	248,344

Todas as otimizações geométricas e estruturais foram conduzidas utilizando o VASP como código principal. Algumas análises de pós-processamento, como a análise de decomposição de energia (EDA) (ZHAO et al., 2017) e a análise de orbitais naturais para valência química (NOCV) (MICHALAK; MITORAJ; ZIEGLER, 2008), foram realizadas utilizando o ADF (VELDE et al., 2001) como ferramenta de pós-processamento.

Além dos parâmetros definidos por meio de testes de convergência e das configurações padrões no arquivo de entrada do VASP (INCAR) para os cálculos de otimização, detalhamos aqui alguns dos parâmetros específicos usados nos cálculos dos nossos sistemas, baseados no manual de utilização do VASP (KRESSE; HAFNER et al., 2023).

B.1.1 Relaxação Eletrônica

- O algoritmo de minimização eletrônica usado foi o esquema de iteração Davidson bloqueado (ALGO = Normal);
- Foram realizados um mínimo de 6 passos de autoconsistência eletrônica (SC) (NELMIN = 6);
- O número máximo de passos de SC eletrônica foi definido como 120 (NELM = 120);
- Foram realizados 8 passos não autoconsistentes (NELMDL = -8);

- O modo de cálculo utilizado foi o de precisão normal (PREC = Normal);
- Foram considerados cálculos de polarização de *spin* (ISPIN = 2);
- Uma grade de suporte adicional foi usada para avaliar as cargas de aumento (ADDGRID = .TRUE.);
- Contribuições não esféricas relacionadas ao gradiente da densidade nas esferas PAW foram incluídas (LASPH = .TRUE.);
- Os operadores de projeção foram avaliados no espaço real, com otimização totalmente automática dos operadores de projeção (LREAL = AUTO).

B.1.2 Relaxação iônica e Integração na Zona de Brillouin

- Foi estabelecido um máximo de 200 passos iônicos para determinar como os íons são atualizados e movimentados (NSW = 200);
- O algoritmo do gradiente conjugado foi utilizado para a relaxação iônica (IBRION = 2);
- A constante de escala para as larguras dos passos foi definida como 0,50 (POTIM = 0,50);
- O tensor de tensão não foi calculado (apenas as forças foram calculadas);
- As posições iônicas foram relaxadas (ISIF = 0);
- Foi usada uma integração gaussiana (ISMEAR = 0);
- A largura de alisamento foi configurada como 5 meV (SIGMA = 0,005).

O uso conjunto do ADF como pós-processamento ao VASP já foi empregado em contextos anteriores, como no estudo de nanoclusters de Ir (YONEZAWA et al., 2021), bem como em nanoclusters de Cu, Ag, e Au (GUEDES-SOBRINHO et al., 2022). Os resultados demonstraram uma excelente concordância nas tendências das energias de interação obtidas pelo VASP em comparação com os resultados da EDA realizada pelo ADF.

Além disso, como uma complementação para ilustrar a robustez dos resultados, realizamos cálculos de otimização estrutural utilizando o ADF com o funcional PBE corrigido com D3BJ, dentro da aproximação regular de ordem zero, e um conjunto de bases TZ2P com todos os elétrons. Esses cálculos foram efetuados para os subnanoclusters de Ag₄, Ag₆, Au₄, e Au₆. Os resultados para algumas propriedades fundamentais, como:

Tabela 11 – Valores de E_b , d_{av} e ECN para os subnanoclusters de Ag_4 , Ag_6 , Au_4 , e Au_6 , a partir de cálculos realizados no VASP e no ADF.

	E_b^{ADF} (eV)	d_{av}^{ADF} (Å)	ECN ^{ADF}	E_b^{VASP} (eV)	d_{av}^{VASP} (Å)	ECN ^{VASP}
Ag_4	-1,184	2,713	2,475	-1,176	2,712	2,475
Ag_6	-1,470	2,709	2,977	-1,466	2,707	2,976
Au_4	-1,568	2,668	2,495	-1,572	2,669	2,495
Au_6	-1,967	2,656	2,936	-1,973	2,655	2,935

E_b , d_{av} e ECN, são apresentados na Tabela 11 para as duas implementações, VASP e ADF, permitindo uma comparação direta.

Em trabalhos recentes (PIOTROWSKI et al., 2022; GUEDES-SOBRINHO et al., 2022), descobriu-se que tanto a correção D3 quanto a D3BJ resultaram em efeitos semelhantes e desempenho equivalente. Ambas as correções incorporam o termo de três corpos, o que as tornam escolhas adequadas (GRIMME, 2010).

No entanto, o cenário seria diferente com a utilização de correções semiempíricas, como TS ou TSSCS (ou até mesmo MBD). Portanto, para garantir uma descrição precisa das interações de vdW, escolhemos utilizar a correção D3, que se mostrou fundamental na descrição de clusters de Au (PIOTROWSKI et al., 2022; GUEDES-SOBRINHO et al., 2022). Para demonstrar que as correções D3 e D3BJ produzem resultados semelhantes na EDA-NOCV, realizamos cálculos considerando a correção D3 nas análises EDA-NOCV. Os resultados para os dois casos mais discrepantes estão apresentados na Tabela 12, destacando a consistência entre os resultados obtidos com D3BJ e D3.

Tabela 12 – Análise EDA-NOCV das interações entre molécula e substrato para N_2/Ag_6 e CO/Au_4 considerando PBE-D3BJ e PBE-D3. Todos os valores estão em eV, exceto os valores entre parênteses, que são as contribuições percentuais para ΔE_{int} (indicadas por ^a) e as cargas Hirshfeld em unidades atômicas (indicadas por ^b).

	N_2/Ag_6 (D3BJ)	CO/Au_4 (D3BJ)	N_2/Ag_6 (D3)	CO/Au_4 (D3)
ΔE_{int}	-0,13	-1,87	-0,14	-1,85
ΔE_{Pauli}	0,11	9,91	0,11	9,91
ΔE_{elst}	-0,08	-7,35	-0,08	-7,35
^a (%)	(33,00)	(62,36)	(31,59)	(62,44)
ΔE_{orb}	-0,06	-4,36	-0,06	-4,36
^a (%)	(25,82)	(37,03)	(24,71)	(37,08)
ΔE_{disp}	-0,10	-0,07	-0,11	-0,06
^a (%)	(41,18)	(0,62)	(43,70)	(0,48)
ΔE_{orb_1}	-0,02	-1,66	-0,02	-1,66
ΔE_{orb_2}	-0,03	-1,03	-0,03	-1,03
ΔE_{orb_3}	0,00	-0,84	0,00	-0,84
ΔE_{orb_4}	0,00	-0,75	0,00	-0,75
^b q_{mol}	-0,0036	0,0461	-0,0036	0,0461
^b q_{clu}	0,0036	-0,0461	0,0036	-0,0461

B.2 Frequências Vibracionais

Abaixo estão listadas as frequências vibracionais para as configurações de menor energia dos subnanoclusters de Ag_n e Au_n . Para configurações lineares, são apresentados $3n - 5$ modos vibracionais, enquanto para configurações não lineares são apresentados os $3n - 6$ modos vibracionais, onde n é o número de átomos nos subnanoclusters ($n = 2 - 7$ átomos). Todos os valores de frequências vibracionais aqui representadas são escritas em unidades de cm^{-1} .

B.2.1 Subnanoclusters de Ag

Ag_2

180,84;

Ag_3

174,49; 127,45; 19,25

Ag_4

183,54; 157,44; 104,19; 89,69; 80,34; 40,58;

Ag_5

181,11; 152,73; 145,01; 117,77; 98,61; 79,48; 72,98; 33,92; 33,71;

Ag_6

187,38; 186,39; 143,38; 139,38; 122,52; 88,44; 87,13; 72,47; 71,93; 32,03; 30,40; 28,81;

Ag₇

162,14; 151,64; 151,43; 118,20; 116,27; 105,51; 104,99; 94,59; 88,54; 85,97; 81,16; 74,76;
73,19; 43,76; 41,38.

B.2.2 Subnanoclusters de Au

Au₂

175,06;

Au₃

180,73; 129,79; 18,91;

Au₄

168,53; 154,59; 101,43; 87,79; 77,65; 38,98;

Au₅

181,58; 146,21; 138,15; 111,86; 93,14; 67,54; 53,22; 41,56; 24,97;

Au₆

185,59; 183,81; 144,72; 132,91; 111,98; 82,53; 78,64; 65,69; 60,03; 46,64; 38,72; 27,38;

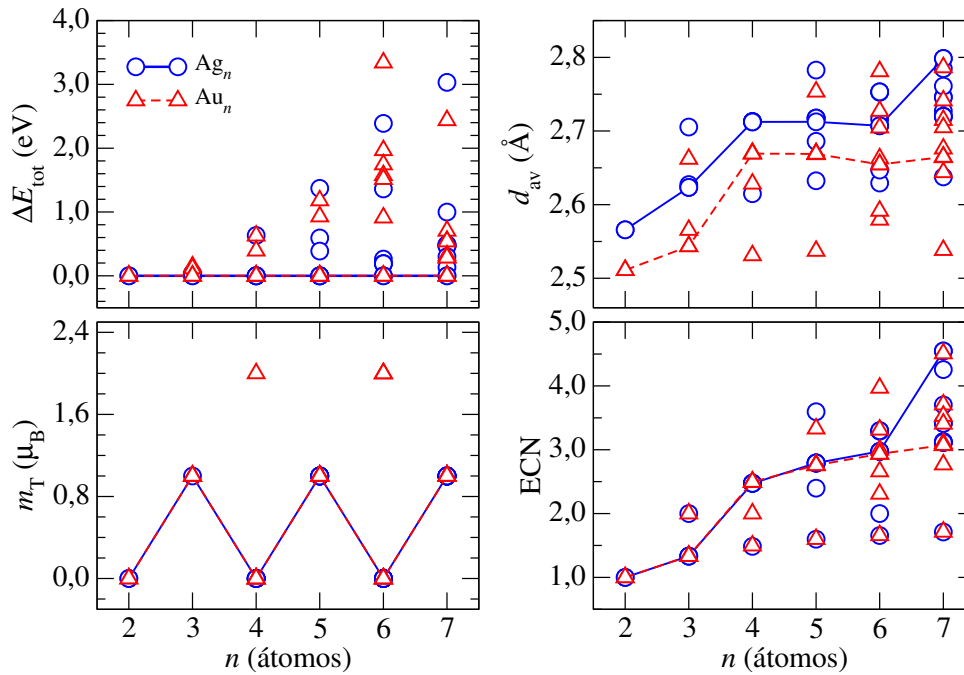
Au₇

191,83; 175,69; 157,86; 128,29; 118,85; 112,66; 92,68; 78,40; 63,63; 54,49; 45,74; 38,87; 35,52;
33,94; 21,97.

B.3 Propriedades dos sistemas de Ag e Au (Isômeros)

Abaixo, na Figura 36, estão algumas propriedades dos subnanoclusters de Ag_n e Au_n em função do número de átomos ($n = 2 - 7$ átomos) para todos os isômeros simulados. As propriedades incluem os valores obtidos para ΔE_{tot} , d_{av} , m_{T} e ECN.

Figura 36 – Valores de ΔE_{tot} , d_{av} , m_{T} e ECN para os nanoclusters de Ag_n e Au_n em relação ao número de átomos, n , para todos os isômeros.

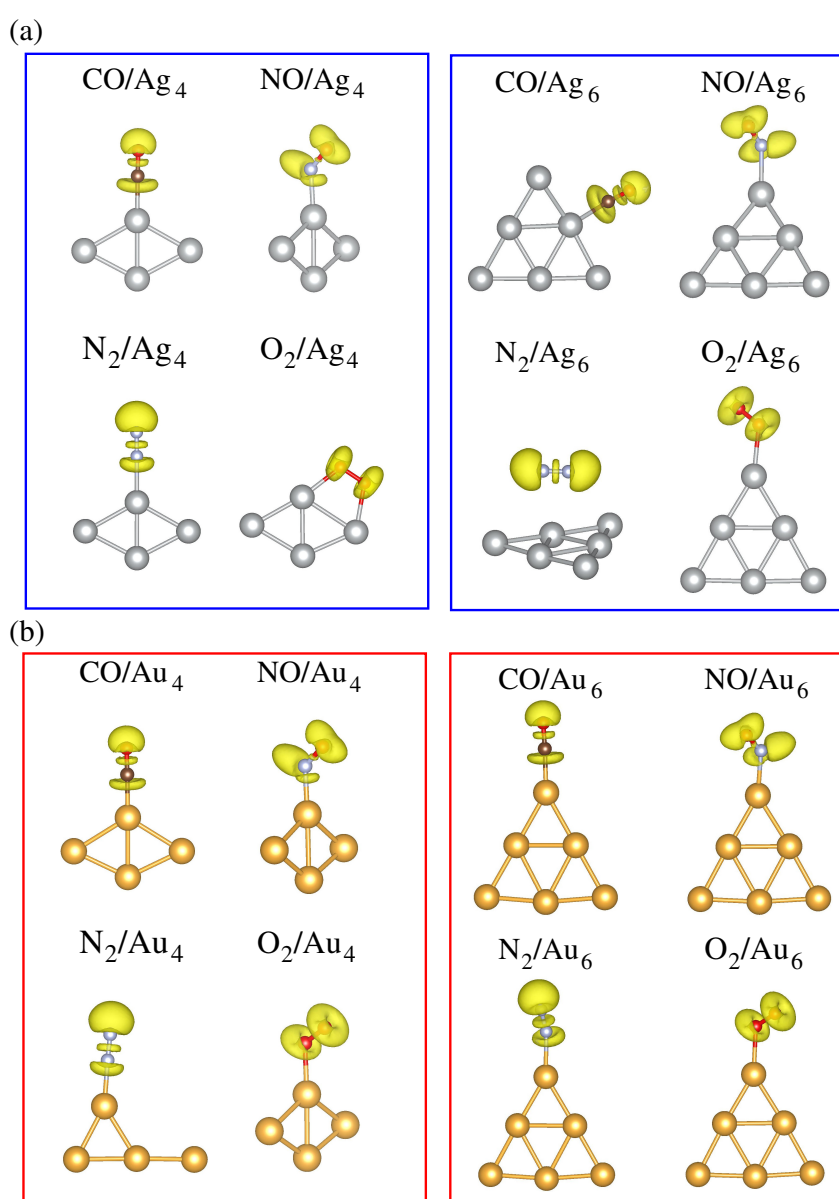


Fonte: Adaptado de (FELIX et al., 2023).

B.4 Função de Localização de Elétrons (ELF) dos Sistemas Adsorvidos

Na Figura 37 estão os resultados da função de localização de elétrons (ELF) para os sistemas adsorvidos, considerando as configurações de adsorção de mais baixa energia.

Figura 37 – A função de localização de elétrons (ELF) dos sistemas adsorvidos de mais baixa energia: (a) adsorções sobre substratos de Ag e (b) adsorções sobre substratos de Au. Para todos os casos, a isosuperfície do ELF é igual a 0,6, representada pela cor amarela.

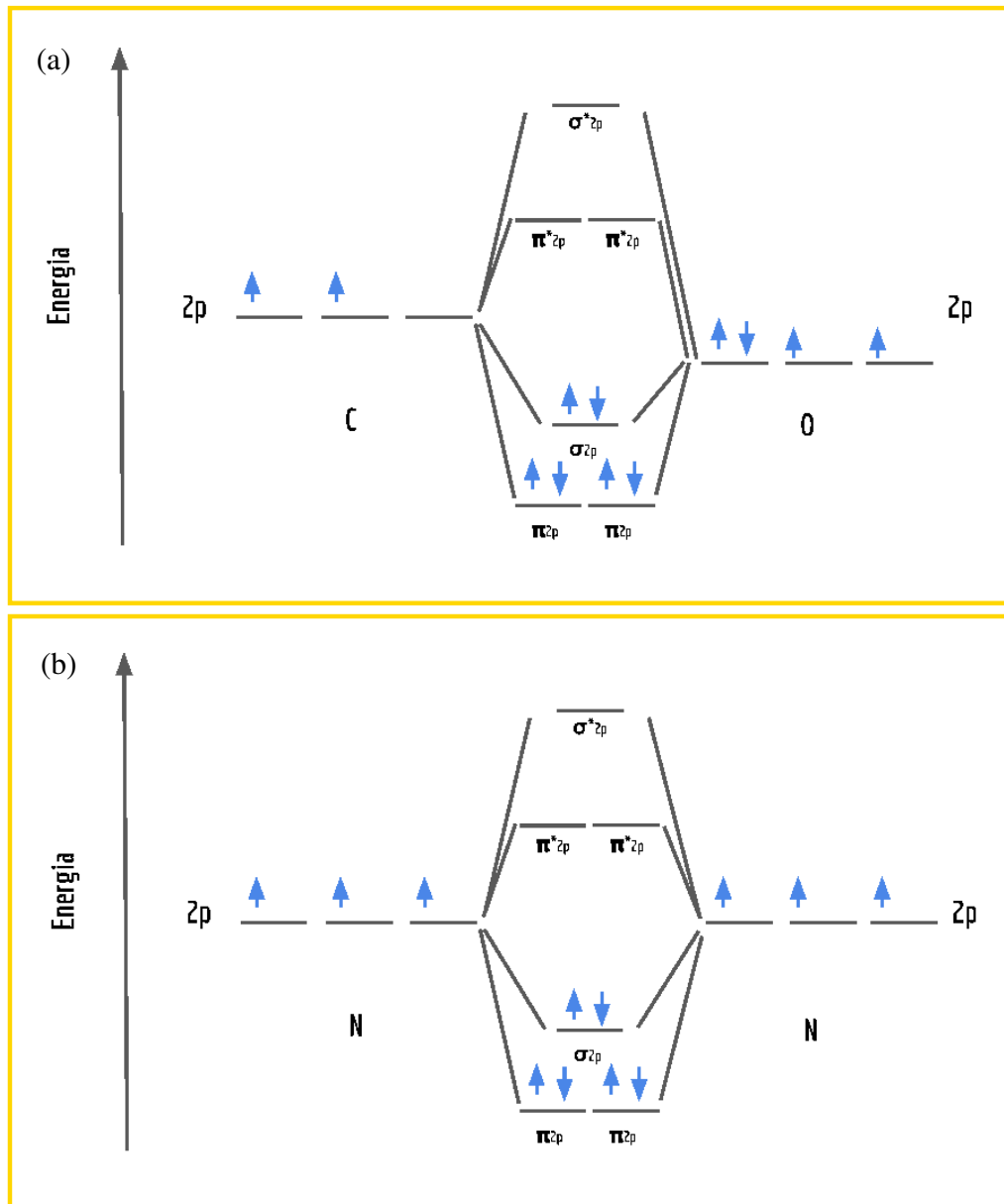


Fonte: Adaptado de (FELIX et al., 2023).

B.5 Distribuição em Orbitais Moleculares

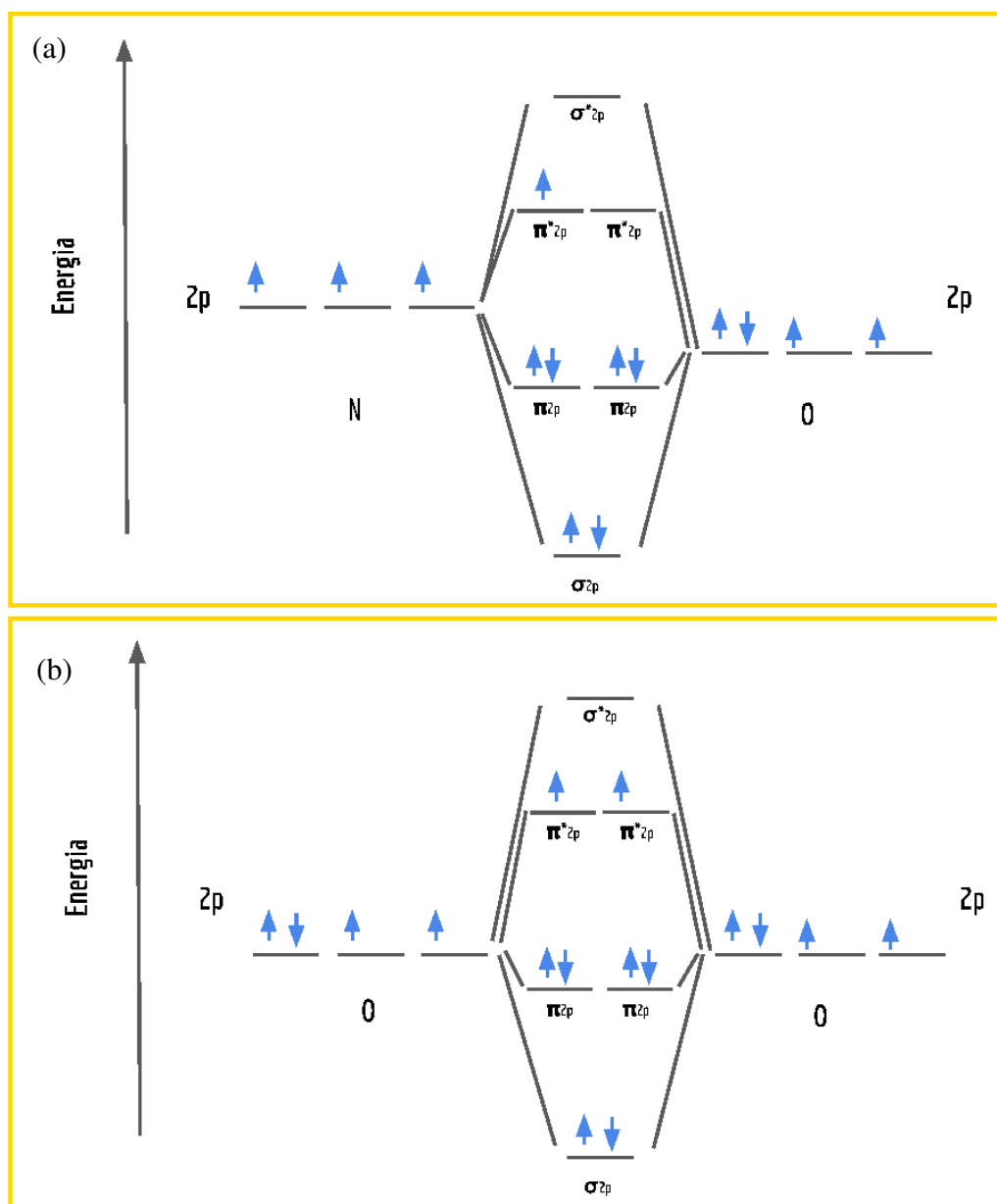
Nas Figuras 38 e 39 são representados os orbitais moleculares (ATKINS; FRIEDMAN, 1996) em relação aos orbitais atômicos p das moléculas de CO, N₂, NO e O₂.

Figura 38 – Diagramas esquemáticos das distribuições eletrônicas em orbitais moleculares, em relação aos subníveis p , das moléculas de CO (a) e de N₂ (b), respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

Figura 39 – Diagramas esquemáticos das distribuições eletrônicas em orbitais moleculares, em relação aos subníveis p , das moléculas de NO (a) e de O₂ (b), respectivamente.



Elaborado pelo autor (2023).

B.6 Coordenadas Atômicas

Ag

Ag₂

Ag -1.2828548575877736 0.0078402089101886 0.0000000000000000

Ag 1.2828548575877736 -0.0078402089101886 0.0000000000000000

Ag₃

Ag -0.0155003625682095 0.8487460029191052 0.0000000000000000
 Ag -2.2855002124803532 -0.4656505795081003 0.0000000000000000
 Ag 2.3010005750485618 -0.3830954234110067 0.0000000000000000

Ag₄

Ag -0.9095718558562886 -0.5393867354417008 0.7680511470733684
 Ag 0.9083665888731893 0.5384831160658976 -0.7664448713305312
 Ag -1.2755566406714998 2.0383514767633777 -0.0792027791750840
 Ag 1.2767619076546026 -2.0374478573875736 0.0775965034322468

Ag₅

Ag -0.4329218251065790 -0.7411857831897528 -0.4505995679069592
 Ag -0.3532978310802548 1.0867685275631018 1.6153255538829860
 Ag 1.6236823204854982 1.0990308643007545 -0.2928240337848269
 Ag 1.5002777285020059 -0.6978686431626357 -2.3137731140976019
 Ag -2.3377403928006668 -0.7467449655114642 1.4418711619064126

Ag₆

Ag 0.6771400987766469 1.4339813656939153 0.2842999010508507
 Ag 2.8843073008819715 0.5712690577497153 -0.9762420258936917
 Ag -1.5003198336787786 -0.2977268748086850 0.5068580140513035
 Ag -1.3023370922292035 -2.7563889935544825 -0.5527078376810497
 Ag 0.8214805502796558 -1.1339626962980951 -0.7910267360216121
 Ag -1.5802710240302780 2.1828281412176338 1.5288186844942011

Ag₇

Ag -0.0335517623477095 -1.4925839246832169 -0.1455749065714844
 Ag 0.0342235645813354 1.4924102558722883 0.1453459110007689
 Ag 2.0046509815496325 -0.1662988873684750 1.2525852105523398
 Ag -2.3638921872240193 0.0369953026457761 0.1618587987868629
 Ag 1.8202569555409092 0.1064313193518593 -1.5143003457384179
 Ag -0.8800925769767840 0.2331622321463165 -2.1876610211521381
 Ag -0.5815949751233731 -0.2101162979645448 2.2877463531220705

Au

Au₂

Au -1.2554751790023566 0.0000000000000000 0.0000000000000000
 Au 1.2554751790023566 0.0000000000000000 0.0000000000000000

Au₃

Au 0.4194834034142847 2.3366793851450787 -0.2562495036468686
Au 0.0459130300980313 -0.0231848727563388 0.6177313791753640
Au -0.4653964335123177 -2.3134945123887407 -0.3614818755284972

Au₄

Au -1.1119909389678799 0.5603969797884023 -1.9766725711180904
Au 0.7335706890839688 1.0815455108648599 -0.1056407873290404
Au -0.7347788077467072 -1.0830055152875868 0.1063904822317028
Au 1.1131990576306183 -0.5589369753656790 1.9759228762154279

Au₅

Au 1.6710694758316738 0.7950427821455435 0.6209026797045389
Au -0.9379504496078237 0.3186579443940829 -0.2044140463393820
Au 0.9755661462423539 -1.6867049734485757 -0.0687991600914089
Au -1.5318014365730726 -2.1398004417352627 -0.8507050123541973
Au -0.1768837358931261 2.7128046886442103 0.5030155390804545

Au₆

Au -2.0301526466474424 0.2321664806221513 -2.2290322068580259
Au 0.3022725989043433 0.9426133297688075 -1.2696818267005927
Au -0.5679882245722041 -1.7689447730653267 2.3852359456274019
Au 1.0820153279052196 -0.1242131470742809 1.1865061672276624
Au 2.5987839994823361 1.5379377705620136 -0.1558856266099315
Au -1.3849310550722507 -0.8195596608133719 0.0828575473134894

Au₇

Au 0.4299402524509777 1.3982484480552273 3.1933352455786075
Au 1.8438344100115813 -2.2961660199106371 0.6657490406994349
Au -0.9411404001139232 2.2155210866926378 1.0413349849843190
Au -1.1009951265536397 0.8862295119558627 -1.2101568329229568
Au 0.3740967960332231 -1.4744797481803893 -1.3342765362202265
Au -1.095955007179720 -0.6598420524882833 -3.3497428699259331
Au 0.4902195688897635 -0.0695112261244137 0.9937569678067604

mol/AgN₂/Ag₄

Ag -2.1829919210463320 -1.3781242167843804 0.5272189079468994
Ag 0.1482401140123617 -2.7474339738958102 0.3250594746799340

Ag -2.4245664079331224 1.3021559976699901 0.2034375946330194
 Ag -0.0150715962687435 -0.0165549996961953 -0.0120721904580261
 N 1.7735738540524100 1.1205108368702579 -0.4255118548944328
 N 2.7008159571834245 1.7194463558361495 -0.6181319319073992

N_2/Ag_6

Ag 0.0069923997076025 1.7350587419198451 -0.5574405234853490
 Ag 1.9989573692884406 1.0486332121247006 -2.2168816460307861
 Ag -1.6241315847836990 -2.6703672128805387 -0.8811624949169179
 Ag -1.9585122248733011 2.2663477538523296 1.1886485198919345
 Ag 0.1807242427097027 -0.8345793990216048 -1.6347252995309969
 Ag -1.8299101831341211 -0.2228452606278299 0.1975774610233056
 N 1.1485201471302133 -0.8847593168754955 2.1646390316791049
 N 2.0773598339551658 -0.4374885184914064 1.7393449513696968

NO/Ag_4

Ag -0.0231569562073961 0.0260951219062928 0.1348464390147761
 Ag -1.6041591437480704 2.0412076623667623 -0.8139726306756714
 Ag -0.5337973289586397 -2.5693684450397933 -0.5447331432636489
 Ag -2.1004055703554130 -0.5467498010272251 -1.4240160050911008
 N 1.5533462268197606 0.4094092746882279 1.4161249624502137
 O 2.7081727724497640 0.6394061871057382 1.2317503775654330

NO/Ag_6

Ag 1.4185243779559915 0.4407793228283925 -1.1132492326399088
 Ag -0.6794837253869854 1.2173673293288605 0.3895421054178971
 Ag -2.7324657204723310 -0.5917083005022086 0.8971494266593645
 Ag -2.4949507289780790 -3.0995508043585307 -0.0302645766296443
 Ag -2.8688060487638065 1.9491310919625722 1.7625927076771823
 Ag -0.4679745133096702 -1.3983984716312143 -0.5156235012842121
 N 3.5390361382800322 0.6194686011292365 -1.1425284490031462
 O 4.2861202206748388 0.8629112312428973 -0.2476184801975290

CO/Ag_4

Ag 0.0197068118105790 0.0126172786851164 0.0252610724491369
 Ag -1.7000067852718530 2.0779598081849375 -0.5662128370846169
 Ag 0.3294533094912477 -2.0829613470050994 -1.7361976525145888
 Ag -1.3434280840800579 -0.0185089539841972 -2.2308694047107833

C 1.0549497854674215 0.0102572417571167 1.7580429626489469
O 1.6393249625826645 0.0006359723621223 2.7499758592118990

CO/Ag₆

Ag 2.5487724713882738 -0.5249612474755114 -0.8152762065221317
Ag 0.1793218229752984 0.5886639152454709 -0.0444542163336941
Ag -1.8100116687231633 -1.3267051934901346 0.5910570877635877
Ag -1.7174058348392691 -3.7545111759003662 -0.5735051630698162
Ag -1.8558813426757812 1.0946814147978596 1.6969762624535214
Ag 0.4532455694947419 -2.1601640925897305 -0.6784271820854286
C 0.7921251797860602 2.6184311633498361 -0.3305285638533135
O 1.4098338025938428 3.4645652160625851 0.1541579816472698

O₂/Ag₄

Ag -1.8690117082829580 -1.1569710205240487 0.4713975274370963
Ag -0.2984599208236531 0.9032551079762552 -0.3343034928737918
Ag -2.9376782782499209 1.2216990570130299 -0.3862691946512538
Ag 0.7556708409901933 -1.7057784661958380 0.6225527312013668
O 1.9456666240741072 0.9513429645456561 -0.3980139182070914
O 2.4038124422922316 -0.2135476428150547 0.0246363470936792

O₂/Ag₆

Ag 1.6070098385531697 0.1790582049255889 -0.3901666199238623
Ag -0.6670803684951885 1.1066666263029408 0.7096332403785475
Ag -2.9106927756285081 -0.5384915317905428 0.7582174391674794
Ag -2.7365159560349817 -2.9980565889791233 -0.3093587659291934
Ag -2.9793409435407323 1.9330237580828342 1.8088409820397047
Ag -0.5409459882276746 -1.4459968270539054 -0.3786626426400304
O 3.8471816431252854 0.3206980695804589 -0.9919041674505618
O 4.3803845502486407 1.4430982889317452 -1.2065994656420855

mol/Au

N₂/Au₄

Au 1.8396049291928449 0.3330879818769876 -3.2466796060767944
Au -0.3566467470872130 -0.2184960359910502 0.6884633747647531
Au 1.0729632964286484 -1.1415919139974822 -1.3520590458752135
Au 0.2941038015832920 -2.7344093378561123 0.5918073267453767
N -1.1936880778006245 1.4115837749309659 1.4541103279143091

N -1.6563372023169478 2.3498255310366893 1.8643576225275744

N_2/Au_6

Au -3.2087661405594829 -0.5475975008460043 -2.1698247914504023

Au -0.8819507453420030 0.1542523994125116 -1.1536964949769892

Au 1.4704253538602181 0.7537822217817638 -0.1234353213753714

Au -0.1608645731602927 -0.8675568374862834 1.2114163890022027

Au -2.6475451619117196 -1.6307174301198319 0.1467720680777855

Au -1.7751265634117335 -2.5412923039952862 2.4462651618176512

N 3.2652411312915213 1.8917647594044329 -0.1552431531532701

N 3.9385866992334968 2.7873646918487118 -0.2022538579416100

NO/Au_4

Au -0.0600881410191718 2.6383522185617618 0.1947149297938271

Au -0.7579889306613659 -1.5749820436525770 1.9976722564278031

Au -0.1106297038233262 -0.0525463943764901 -0.1542644330724059

Au -0.7522605955978996 1.0516933311417080 2.1789354993589765

N 0.3141247382930494 -0.8584580037649854 -1.8959158897680286

O 1.3668426328087104 -1.2040591079094138 -2.3211423627401802

NO/Au_6

Au -3.1412673314536992 -0.4240528830926387 -2.1652759694324430

Au -0.7910025388729451 0.1898990410283385 -1.1542293609622121

Au 1.6351524478070054 0.5683548149612090 -0.2006086152223840

Au -0.0638506930455094 -0.9021494166225352 1.2153917732357442

Au -2.5787844349455771 -1.5265489818990403 0.1455864252605839

Au -1.7698960255152816 -2.5105502803194524 2.4309226494722793

N 3.2825068859044766 1.7294801610288086 0.0006937246953100

O 3.4271416901215410 2.8755675449153077 -0.2724806270468765

CO/Au_4

Au 2.0589175271164581 1.4406877466652563 -1.0945004290024833

Au -0.0834639256858267 0.0591357478573258 0.0161267684771804

Au 2.2116889822514327 -1.0941641643888342 -0.4535176768018836

Au 0.3628889761793967 -2.6332139287532348 0.5805422064432637

C -1.7628145813504510 0.8713813576620542 0.3682132005546421

O -2.7872169785110108 1.3561732409574301 0.5831359303292771

CO/Au₆

Au -3.1941866535604797 -0.5489253816655477 -2.1719795417510763
Au -0.8578457662270278 0.1281452970898247 -1.1376417265640679
Au 1.4920436508683110 0.8510811813801276 -0.0767617184469778
Au -0.1324443469843306 -0.8600852866699817 1.1834068297637597
Au -2.6584250173202442 -1.6443706858082976 0.1478678364976336
Au -1.7543815421328492 -2.5288002271646750 2.4414617802981997
C 3.0985088469580901 1.9484417834314272 -0.1708615686836286
O 4.0067308283985295 2.6545133194071369 -0.2154918911138459

O₂/Au₄

Au 1.3993759195018960 0.7613971003000053 -2.1472334955982912
Au 0.1028261382759652 0.0600273853939193 0.1351966520344501
Au 1.1262956246837419 -1.7584207962925031 -1.4049082828487247
Au -0.1438650226832596 -2.5734639730877094 0.7618397477066843
O -0.6501264722321078 1.5403944917773558 1.4095354109731897
O -1.8345061875462356 1.9700657919089348 1.2455699677327026

O₂/Au₆

Au -3.1116357946846502 -0.6443936216159845 -2.4194113463288662
Au -0.8393647353778473 0.1708094610433815 -1.3684531986846142
Au -1.6620493715023539 -2.6341690684693280 2.1940603712050173
Au -0.0908892408406299 -0.8661664908530557 1.0468397994595531
Au 1.3824743431731239 0.9200292226265994 -0.1929745711267632
Au -2.4909834495754009 -1.6944901643069503 -0.1047431331367026
O 3.2350001498580188 2.1013685301933034 -0.1211822294408709
O 3.5774480989497253 2.6470121313820467 0.9658643080532610

APÊNDICE C – Informações de Suporte - II

C.1 Detalhes Computacionais

Os valores de ENMAX (energia de corte máxima) recomendados na construção dos projetores PAW, juntamente com os valores de carga de valência de cada espécie química envolvida neste estudo, estão listados na Tabela 13.

Tabela 13 – ENMAX dos projetores de onda aumentada (PAW) conforme fornecidas no POTCAR para as espécies de C, N, O e Pt, com valências representadas por Z_{val} .

Elemento	Projetor	Z_{val}	ENMAX (eV)
C	PAW PBE C 08Apr2002	04	400,000
N	PAW PBE N 08Apr2002	05	400,000
O	PAW PBE O 08Apr2002	06	400,000
Pt	PAW Pt_pv_GW 23Mar2010	16	248,716

Todas as otimizações estruturais foram realizadas através do VASP como código principal. Além dos parâmetros definidos por meio de testes de convergência e das configurações padrões no arquivo de entrada do VASP (INCAR) para os cálculos de otimização, detalhamos aqui alguns dos parâmetros específicos usados nos cálculos dos nossos sistemas, baseados no manual de utilização do VASP (KRESSE; HAFNER et al., 2023).

C.1.1 Relaxação Eletrônica

- O algoritmo de minimização eletrônica usado foi o esquema de iteração Davidson bloqueado (ALGO = Normal);
- Foram realizados um mínimo de 6 passos de autoconsistência eletrônica (SC) (NELMIN = 6);
- O número máximo de passos de SC eletrônica foi definido como 120 (NELM = 120);
- Foram realizados 8 passos não autoconsistentes (NELMDL = -8);
- O modo de cálculo utilizado foi o de precisão normal (PREC = Normal);
- Foram considerados cálculos de polarização de *spin* (ISPIN = 2);
- Uma grade de suporte adicional foi usada para avaliar as cargas de aumento (ADDGRID = .TRUE.);

- Contribuições não esféricas relacionadas ao gradiente da densidade nas esferas PAW foram incluídas (LASPH = .TRUE.);
- Os operadores de projeção foram avaliados no espaço real, com otimização totalmente automática dos operadores de projeção (LREAL = AUTO);
- A correção de van der Waals DFT+D3 foi incluída (IVDW = 11).

C.1.2 Relaxação iônica e Integração na Zona de Brillouin

- Foi estabelecido um máximo de 200 passos iônicos para determinar como os íons são atualizados e movimentados (NSW = 200);
- O algoritmo do gradiente conjugado foi utilizado para a relaxação iônica (IBRION = 2);
- A constante de escala para as larguras dos passos foi definida como 0,50 (POTIM = 0,50);
- O tensor de tensão não foi calculado (apenas as forças foram calculadas);
- As posições iônicas foram relaxadas (ISIF = 0);
- Foi usada uma integração gaussiana (ISM EAR = 0);
- A largura de alisamento foi configurada como 5 meV (SIGMA = 0,005).

C.1.3 Dinâmica Molecular *Ab Initio*

- O algoritmo de minimização eletrônica usado foi o esquema de iteração Davidson bloqueado (ALGO = Normal);
- Foram realizados um mínimo de 6 passos de autoconsistência eletrônica (SC) (NELMIN = 6);
- O número máximo de passos de SC eletrônica foi definido como 100 (NELM = 100);
- Foram realizados 8 passos não autoconsistentes (NELMDL = -8);
- O modo de cálculo utilizado foi o de precisão de grade única (PREC = SINGLE);
- Foram considerados cálculos de polarização de *spin* (ISPIN = 2);
- Uma grade de suporte adicional foi usada para avaliar as cargas de aumento (ADDGRID = .TRUE.);

- Contribuições não esféricas relacionadas ao gradiente da densidade nas esferas PAW foram incluídas (LASPH = .TRUE.);
- Os operadores de projeção foram avaliados no espaço real, com otimização totalmente automática dos operadores de projeção (LREAL = AUTO);
- A correção de van der Waals DFT+D3 foi incluída (IVDW = 11);
- Foi estabelecido um máximo de 5000 passos iônicos para determinar como os íons são atualizados e movimentados (NSW = 5000);
- O algoritmo de Verlet foi utilizado para a integração das equações de movimento (IBRION = 0);
- A constante de escala para as larguras dos passos foi definida como 1,0 (POTIM = 1,0);
- As posições iônicas foram relaxadas (ISIF = 0);
- O tensor de tensão não foi calculado (apenas as forças foram calculadas);
- O *ensemble* canônico foi simulado usando o algoritmo Nosé-Hoover (SMASS = 0).
- Na simulação, a temperatura inicial foi de 300,0 K (TEBEG = 300) e a temperatura final foi de 0 K (TEEND = 0);
- A simulação assume que $\psi_{\mathbf{k}} = -\psi_{\mathbf{k}}^*$, o que reduz a amostragem da zona de Brillouin, mesmo sem considerar mais argumentos de simetria (ISYM = 0);
- Foi usada uma integração gaussiana (ISMEAR = 0);
- A largura de alisamento foi configurada como 5 meV (SIGMA = 0,005).

C.2 Frequências Vibracionais

Abaixo estão as frequências vibracionais (em cm^{-1}) para as configurações de menor energia dos subnanoclusters de Pt_n ($n = 2 - 7$ átomos). As frequências dos sistemas de Pt_n suportados em Gr são representadas na sequência. As frequências de estiramento das moléculas adsorvidas sobre Pt_n (tanto suportados quanto em fase gasosa) também estão listadas.

C.2.1 Subnanoclusters de Pt



237,25;



233,14; 155,91; 153,44;



211,37; 196,88; 148,56; 137,37; 114,35; 24,27;



223,50; 167,22; 155,32; 155,13; 142,41; 93,32; 91,53; 69,17; 67,84;



237,99; 237,32; 196,21; 191,82; 171,22; 104,86; 90,30; 82,57; 81,44; 49,16; 42,77; 41,61;

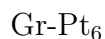


253,18; 244,89; 178,78; 148,82; 146,00; 122,93; 120,29; 111,41; 104,90; 85,46; 72,19; 55,43;
49,81; 25,29; 20,33.

C.2.2 Subnanoclusters de Pt suportados em Gr

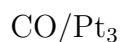


220,12; 186,09; 144,38;



230,97; 215,63; 191,54; 183,69; 177,23; 144,65; 138,40; 101,77; 87,12; 74,72; 67,90; 66,21.

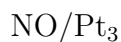
C.2.3 Frequências moleculares



2013,18;



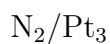
2011,22;



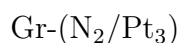
1864,71;



1811,18;



2219,78;



2228,53

O₂/Pt₃
1288,82;
Gr-(O₂/Pt₃)
1194,87
CO/Pt₆
2030,69;
Gr-(CO/Pt₆)
1826,15;
NO/Pt₆
1647,93;
Gr-(NO/Pt₆)
1583,47;
N₂/Pt₆
2237,65;
Gr-(N₂/Pt₆)
2217,81
O₂/Pt₆
810,70;
Gr-(O₂/Pt₆)
788,00.

C.3 Coordenadas Atômicas

Pt

Pt₂

Pt -1.1613750317866334 -0.0532129935678682 0.0000000000000000

Pt 1.1613750317866334 0.0532129935678682 0.0000000000000000

Pt₃

Pt -1.2754402505183347 0.6591665528910529 0.0000000000000000

Pt 1.2086486628902193 0.7750705827055260 0.0000000000000000

Pt 0.0667915876281153 -1.4342371355965788 0.0000000000000000

Pt₄

Pt 1.2745300407703475 -0.1674855784561728 -0.0397883731341615

Pt -1.2564954708184022 -0.2739456011167398 0.0266890615224504

Pt -0.0666518035028609 0.2811828053839811 -2.1043060339183084

Pt 0.0486172335509174 0.1602483741889333 2.1174053455300168

Pt₅

Pt -1.8721153850361922 -1.3005303361734573 -0.0400273888681859

Pt -1.9599574273037437 1.1639915895460824 -0.0418649474075323

Pt 0.5062306880241874 1.2254232928246864 0.0118546023188095

Pt 0.5922350964944734 -1.1864101081484542 0.0126433276632412

Pt 2.7336070278212699 0.0975255619511444 0.0573944062936675

Pt₆

Pt -2.4193543382464462 -1.4303428001758043 0.0000000000000000

Pt 0.0165560634476147 -1.5389298290937123 0.0000000000000000

Pt 2.4497146063651005 -1.3795165657420370 0.0000000000000000

Pt -1.3419624273413291 0.7556537364366722 0.0000000000000000

Pt 1.3240374495794818 0.7829155209757435 0.0000000000000000

Pt -0.0289913538044182 2.8102199375991379 0.0000000000000000

Pt₇

Pt -0.8741543644101437 -2.0926881993560791 0.9474121315436932

Pt -0.9743371690896847 2.0714887405766564 0.8957508693492411

Pt 0.8471531413949815 2.1387187439332394 -0.9932416666534003

Pt 0.9494285985911883 -2.1197106100144003 -0.9401592620857997

Pt 0.1092384430084916 0.0034451992874889 0.0561318151663883

Pt -0.7473278311950740 0.0122036164982511 2.4043517151494740
Pt 0.6899991817002462 -0.0134574909251555 -2.3702456024695993

mol/PtCO/Pt₃

Pt -2.7621577824825438 -0.3506535847811421 0.0435607770680928
Pt -0.3406037093299634 0.5175880747982884 0.0062306076390133
Pt -0.9786351657722943 -1.9743819262161217 -0.0014562634042719
C 1.4615980304613370 0.8342295796889303 -0.0173014758620234
O 2.6197986271234655 0.9732178565100522 -0.0310336454408127

NO/Pt₃

Pt -2.5871426478672639 -0.0735493179570721 0.0167816773489449
Pt -0.0246492553211848 -0.0184712920087424 -0.0039966003360359
Pt -1.4249315677587244 -2.1658050729609997 0.0239913952699684
N 1.5042718163156579 0.8379582115090649 -0.0168123502429616
O 2.5324516546315152 1.4198674714177422 -0.0199641220399105

N₂/Pt₃

Pt -2.7443817028156925 -0.3083540331600592 0.0343545063233108
Pt -0.3820483166017361 0.4582022992846380 0.0008243133602637
Pt -0.9590927326981600 -1.9816635004508303 0.0081435235377647
N 1.4856438804545249 0.8109785348187657 -0.0183356770541288
N 2.5998788716610655 1.0208366995074840 -0.0249866661672105

O₂/Pt₃

Pt 0.0292386218719933 -0.1162949387070995 0.4120609565022360
Pt 1.8801730081558556 -1.6208926607941923 -0.1674918859540053
Pt -0.4584089914269924 -2.4400321217403036 -0.2118323349056794
O -0.5690413335288866 1.6081223731152079 0.3769254717562767
O -0.8819613050719610 2.5690973481263857 -0.4096622073988243

CO/Pt₆

Pt -0.7804856933410420 -2.0268398404712284 -0.0000003749999937
Pt -1.1336852714521566 2.2819040348946107 -0.0000003749999937
Pt -3.2328249533863858 -2.0973489630814424 -0.0000003749999937
Pt 0.5547773089664343 0.3617924287222714 -0.0000003749999937
Pt -2.1689525485506156 0.1134658363727965 -0.0000003749999937
Pt 1.6219360500112820 -1.9616431407583761 -0.0000003749999937

C 2.0803785293395833 1.3484954749733973 -0.0000003749999937
 O 3.0588565784128967 1.9801741693479755 0.0000026249999703

NO/Pt₆

Pt 3.1051073753812695 -1.2944978462543038 -1.6811890028215171
 Pt -1.4295224347356346 -1.7089918988348831 0.4634256959721093
 Pt 0.8450351066874831 2.7924073958602769 -0.1041235648552430
 Pt 1.9317706018643186 0.7541250560297819 -0.8939651909927555
 Pt 0.8963174568919019 -1.5994473598558212 -0.6463890182914884
 Pt -0.3603850923110361 0.6389275018647869 0.2492036660879666
 N -1.9789210920180942 0.0870149036918360 1.0192297130210299
 O -3.0094019217602028 0.3304622474983283 1.5938077018799000

N₂/Pt₆

Pt 3.1612648734600945 -1.0608311572797273 -1.9208909134794556
 Pt -1.2140513625876146 -2.2307956489156862 -0.1958170330852376
 Pt 0.7394347429708059 2.3905404842702254 0.4673650579497224
 Pt 1.9363610796919684 0.6842313272244418 -0.7160666740982311
 Pt 0.9488293610976317 -1.6511182249055256 -1.0516106489044379
 Pt -0.5225118872897117 0.1745595516444958 0.3159457551815859
 N -2.0619118825824856 0.6913140411749765 1.2642059294653230
 N -2.9874149247606852 1.0020996267868014 1.8368685269707292

O₂/Pt₆

Pt 2.2665861416454689 -0.4689951734491604 -1.4176911159956784
 Pt -2.2482384211463868 -2.3304619402033335 -0.4025661632873199
 Pt 1.9263178201532440 1.9954258491710863 -1.3823239282683506
 Pt 0.0888731375904825 0.8707711061151784 -0.0321726034939580
 Pt -0.0245177655662907 -1.3933183772958966 -1.0142567613269584
 Pt -1.2535146380815743 -0.8188706177127383 1.2480741063115417
 O 0.8689520662271200 2.6239504302741850 0.0706227060605027
 O -1.6244583408220628 -0.4785012768993244 2.9303137600002298

Gr-Pt

Gr-Pt₃

C 0.7069869864437424 0.2976929557035897 0.0836321806136073
 C 3.1943331952628027 0.2976929557035897 0.0836321806136073
 C 5.6736523938640699 0.3122077756192780 -0.0952152215189059
 C -6.6822095992247679 0.3168461804021163 -0.1582675332480292

C -4.2175819801976164 0.3168461804021163 -0.1582675332480292
C -1.7555720593863313 0.3122077756192780 -0.0952152215189059
C 0.7143257954617495 2.4678540480005875 -0.0342164669052814
C 3.2099428415703821 2.4788329289823583 0.0049622259187494
C 5.6928794502983591 2.4678540480005875 -0.0342164669052814
C -6.6799121569537530 2.4586896176785160 -0.1337974387525414
C -4.2137949668817765 2.4578356088128963 -0.1611663289136160
C -1.7466906523129619 2.4586896176785160 -0.1337974387525414
C 0.7229995607396971 4.6002430873867990 -0.1322883709288032
C 3.1941858598070274 4.5989241960291736 -0.1024863105323526
C 5.6737683508142256 4.5989241960291736 -0.1024863105323526
C -6.6767503079578265 4.6002430873867990 -0.1322883709288032
C -4.2103935697907300 4.5996029956577473 -0.1611812582262520
C -1.7440962916916529 4.5996029956577473 -0.1611812582262520
C 0.7268380858227017 -6.0994460888944717 -0.1678141338575578
C 3.1950514947679194 -6.1024813470225201 -0.1528786978819259
C 5.6663119453251634 -6.1039010594911653 -0.1469933018578846
C -6.6840170261658463 -6.1024813470225201 -0.1528786978819259
C -4.2122968030258860 -6.0994460888944717 -0.1678141338575578
C -1.7416839555797354 -6.0976345317209049 -0.1752652475210876
C 0.7288113117957709 -3.9605142485070122 -0.1675949921719457
C 3.1974247635569588 -3.9653689830100634 -0.1667629214477717
C 5.6667047815068949 -3.9652587393015484 -0.1675742356058159
C -6.6878163347244399 -3.9652587393015484 -0.1675742356058159
C -4.2186644976442205 -3.9653689830100634 -0.1667629214477717
C -1.7444452813386526 -3.9605142485070122 -0.1675949921719457
C 0.7241035406496996 -1.8267653075979045 -0.1237152148407041
C 3.2000585921969060 -1.8292248192391458 -0.1204487295003887
C 5.6685155807744794 -1.8262748551613868 -0.1553742185784408
C -6.6868021173464145 -1.8255384232582390 -0.1693668041268932
C -4.2197422913824569 -1.8262748551613868 -0.1553742185784408
C -1.7546925103136184 -1.8292248192391458 -0.1204487295003887
C 1.5499165725785113 1.7584577658731693 0.0990974619300875
C 4.0381515218820647 1.7584577658731693 0.0990974619300875
C 6.5020263684538202 1.7474328506349224 -0.0879062162487418
C -5.8588840679218546 1.7430888339949622 -0.1548419434925101
C -3.3940233515317244 1.7430888339949622 -0.1548419434925101
C -0.9266888671544660 1.7474328506349224 -0.0879062162487418
C 1.5461879464701012 3.8878645768883686 -0.0897396284473349

C 4.0221380086805505 3.8855962240743072 -0.0799713778040694
C 6.5007052215066077 3.8878645768883686 -0.0897396284473349
C -5.8570470382335778 3.8859026655041724 -0.1418885372686933
C -3.3896620867614198 3.8852756293645072 -0.1625736303952614
C -0.9215530963213112 3.8859026655041724 -0.1418885372686933
C 1.5493672365635396 6.0245950012111482 -0.1536250988113324
C 4.0177380226153074 6.0196701949172038 -0.1363796766955225
C 6.4907523578276711 6.0196701949172038 -0.1363796766955225
C -5.8584190620414338 6.0245950012111482 -0.1536250988113324
C -3.3889785507772725 6.0247221175488175 -0.1696981184094160
C -0.9199264933969671 6.0247221175488175 -0.1696981184094160
C 1.5516236952297051 -4.6755925547479489 -0.1694719369565654
C 4.0199424559418739 -4.6786432961259479 -0.1654816142827116
C 6.4882506441052792 -4.6802614725016713 -0.1638707142349833
C -5.8647994233989529 -4.6786432961259479 -0.1654816142827116
C -3.3929599699751893 -4.6755925547479489 -0.1694719369565654
C -0.9197734542231952 -4.6740437841016895 -0.1741236708200429
C 1.5523997992266070 -2.5398255917026922 -0.1420760057612149
C 4.0238032027622408 -2.5410477818580626 -0.1530125626124548
C 6.4909288914788830 -2.5400335606265494 -0.1682272587931575
C -5.8663331635632012 -2.5400335606265494 -0.1682272587931575
C -3.4003794790485617 -2.5410477818580626 -0.1530125626124548
C -0.9275638118824885 -2.5398255917026922 -0.1420760057612149
C 1.5356098029900567 -0.4211952305690216 -0.0274827657009613
C 4.0319328749273415 -0.4094778491425730 -0.0544183549081811
C 6.4937272074795542 -0.3989305237248653 -0.1429813336146886
C -5.8625969039277690 -0.3979731177588217 -0.1667501836497216
C -3.3967996501195605 -0.3989305237248653 -0.1429813336146886
C -0.9471842023055865 -0.4094778491425730 -0.0544183549081811
Pt 2.3107294519072186 0.9213080820255097 4.4126700781847656
Pt 1.1264588554084876 0.9875576028842286 2.2297426407956902
Pt 3.5714504058090411 0.9875576028842286 2.2297426407956902

Gr-Pt₆

C 0.9107296818385784 0.2073446085117983 -0.2025121199103399
C 0.9540112127270959 2.3863542570465537 -0.0270549927664643
C 0.9214802213535220 4.5097621407229127 -0.2072753170019439
C 0.9167172021325021 -6.1813704052245484 -0.3061426851836995
C 0.9163211593286356 -4.0468476295356677 -0.3501448341027853

C 0.9138905854601598 -1.9145059337773898 -0.3278534497061329
C 3.3866488366908367 0.2279762977706392 -0.2760100585144549
C 3.4113467642079023 2.3748488726277426 -0.2024850953466419
C 3.3916124472189466 4.5103078295712020 -0.3002335482545426
C 3.3851245291075429 -6.1790366486437911 -0.3536585488717936
C 3.3813242645084323 -4.0453381443349041 -0.3585863664400506
C 3.3814206423387478 -1.9107232584769598 -0.3350725722890502
C 5.8483736894086942 0.2289456625145672 -0.3110814759337686
C 5.8575841673691560 2.3661427604453387 -0.3089016729794611
C 5.8584323860482215 4.5055572107525403 -0.3436101678859167
C 5.8535184771419804 -6.1782981282469365 -0.3853989435334615
C 5.8479478416983195 -4.0469259124483763 -0.3739976969991119
C 5.8475856406888873 -1.9092972687210601 -0.3302031482979331
C -6.4944425236717134 0.2251867502074338 -0.2413035974349818
C -6.4846468813403000 2.3674036632227402 -0.3006231859141515
C -6.4820058906457456 4.5030533493966232 -0.3480052978674362
C -6.4820361971657841 -6.1810068365076853 -0.3920705226014469
C -6.4820160528312032 -4.0428898192351710 -0.3785582863998602
C -6.4938338915541838 -1.9145370393822558 -0.2958259554580493
C -4.0340837004988792 0.2070746708826015 -0.0421943437714809
C -4.0350339753819036 2.3754832934004195 -0.1341478855604485
C -4.0175144537918559 4.5011613616828043 -0.2835464752014492
C -4.0154590597382827 -6.1828192231958941 -0.3688692656899892
C -4.0175614677139571 -4.0482071799606016 -0.3889177010434324
C -4.0173018582810691 -1.9151923616151612 -0.3154286167563800
C -1.5620115883983816 0.2042086162041548 -0.1827512425002578
C -1.5360108829002277 2.3823409037400847 0.0997373034462754
C -1.5452209122540292 4.5045176184807385 -0.1748806168490464
C -1.5507311000208475 -6.1830059111522973 -0.3209429545488867
C -1.5511082067184345 -4.0498653997678851 -0.3682290633221132
C -1.5511818129718042 -1.9157389839266461 -0.3348930628270228
C 1.7577076181859059 1.6450099974391339 -0.0729547174791882
C 1.7577410296420624 3.8087852628636085 -0.1957268940513330
C 1.7413377447527463 5.9294011926477328 -0.3007107975406971
C 1.7389174647487931 -4.7570555469609772 -0.3447081856049099
C 1.7377460825309115 -2.6243444395442741 -0.3440388870229452
C 1.7354926894372902 -0.4904950230821932 -0.2733314592647869
C 4.2171208805191824 1.6528318673231652 -0.2614678778425628
C 4.2160010375221493 3.7949579687447450 -0.2835047158248756

C 4.2102820839047581 5.9302334172446454 -0.3599930709275583
 C 4.2047877592444802 -4.7573819070817622 -0.3703506972097816
 C 4.2019957987914509 -2.6213944382642809 -0.3475296155076766
 C 4.2043456212861496 -0.4831722095617987 -0.3125120855702530
 C 6.6730334527282231 1.6524112092355967 -0.3138536375214223
 C 6.6781674233127788 3.7916347751645141 -0.3348857573386166
 C 6.6768588437658032 5.9275144882257234 -0.3812601724545690
 C 6.6724707738316198 -4.7564159933522445 -0.3854440680831690
 C 6.6674109261957977 -2.6229681049743228 -0.3411840532009141
 C 6.6671143313532468 -0.4862141861862135 -0.3015981331173681
 C -5.6679438570264189 1.6581476241611988 -0.2374031265649403
 C -5.6607493925554850 3.7905260472938735 -0.3125812093877798
 C -5.6610338834919780 5.9258082130496650 -0.3740719946396549
 C -5.6597659385168306 -4.7566531011775393 -0.3940571316507757
 C -5.6633198331779546 -2.6241736499864112 -0.3311209179326315
 C -5.6879369162991766 -0.4978079011768886 -0.2003428293716603
 C -3.2293890278551021 1.6510044715543835 0.0731738666615733
 C -3.2004997269893445 3.7906320129107360 -0.1907337456495917
 C -3.1939314987663439 5.9259917403245321 -0.3263329393392542
 C -3.1941769236746294 -4.7602063722709289 -0.3828100113830324
 C -3.1947995035332766 -2.6256034911026700 -0.3595683423241383
 C -3.1906308342946144 -0.5001240184178499 -0.2078109256900742
 C -0.7354441908970779 1.6367314408241089 0.0169169244067238
 C -0.7145292171807869 3.8097953766276813 -0.0902808074975194
 C -0.7268201319879983 5.9247578702891399 -0.2715732474180435
 C -0.7290959267996344 -4.7606722845061693 -0.3522979285258394
 C -0.7276165510098593 -2.6256767343256335 -0.3495763803152858
 C -0.7292313963177222 -0.4956716803646302 -0.2590978359819633
 Pt -3.9074565814779239 0.7698608117814416 4.5985288827180106
 Pt -1.1437408160217357 1.5427024963960072 4.6060656122978330
 Pt 1.6100146848394470 2.2920953252989431 4.5786059934432828
 Pt -1.0651665779002792 1.7886655183747013 2.1528627608780138
 Pt 1.6332130315485713 2.1239369027500192 2.0988950503928070
 Pt -3.9503498457566297 0.7405312687839549 2.1113385727542120

Gr-(mol/Pt)

Gr-(CO/Pt₃)

C 0.5613736220382926 0.2721878365145542 0.0270595837926759
 C 3.0514741805420620 0.2757656054459385 -0.0236423490391378

C 5.5246326732836000 0.2874282720638437 -0.2207064336305962
C -6.8308878552576546 0.2899619101672659 -0.2696694730800235
C -4.3646938663531714 0.2893852346029480 -0.2615569149751575
C -1.9009802632207951 0.2849696234969983 -0.1912069681652291
C 0.5674838136093969 2.4410865874162795 -0.1264493062370580
C 3.0703993657581528 2.4493293438352381 -0.0686533918981951
C 5.5400972934453581 2.4382601810228284 -0.1563602239611530
C -6.8291059223555948 2.4306232179827205 -0.2518586011978030
C -4.3614250499386333 2.4302366146664429 -0.2681279094800129
C -1.8934126121545738 2.4313075613495112 -0.2370678350125495
C 0.5767659039836799 4.5726444194258367 -0.2253396091224840
C 3.0495163542524111 4.5714001469648711 -0.1842137891529259
C 5.5277175584624594 4.5722364268410214 -0.1925661609243896
C -6.8250969178570600 4.5721216595023293 -0.2351053127385150
C -4.3584429920904011 4.5716524209199267 -0.2578474402448894
C -1.8912379752116468 4.5717162365121116 -0.2539250043394627
C 0.5802475786742516 -6.1268869743384000 -0.2492994918822777
C 3.0489605596229552 -6.1294735367972990 -0.2370757296896340
C 5.5208736124168141 -6.1303576199212699 -0.2314277834026868
C -6.8302038912235847 -6.1288498863484859 -0.2410580743148838
C -4.3588293505802138 -6.1265313080857000 -0.2505925481747564
C -1.8887180669458363 -6.1257030895451772 -0.2525768416458760
C 0.5816338171987541 -3.9889253614072095 -0.2336803016686435
C 3.0511253029925900 -3.9913774313725554 -0.2483218902970297
C 5.5204491878569097 -3.9911913763479241 -0.2526851456390737
C -6.8339175951774669 -3.9916320866160211 -0.2519818147201729
C -4.3643032937457997 -3.9917866443796144 -0.2440880209761662
C -1.8896579639103397 -3.9867916181963383 -0.2299175711692723
C 0.5800536982314499 -1.8545462511060684 -0.1692476986603424
C 3.0535059669517466 -1.8538305663056658 -0.2056670162652701
C 5.5214317848663068 -1.8519980528742490 -0.2525806133260069
C -6.8335990451625150 -1.8518560481427233 -0.2632615408930121
C -4.3660213610563181 -1.8527922766295228 -0.2430196390376089
C -1.9001378815919825 -1.8553262858973749 -0.1897491915521616
C 1.4044701593954318 1.7321435638936187 0.0315042433598123
C 3.8907879480902121 1.7295658841231187 -0.0242890180233619
C 6.3503447976799539 1.7179560321233645 -0.2178445913070064
C -6.0078673668183917 1.7155063853277372 -0.2685569485524031
C -3.5409523600690593 1.7157821411512479 -0.2608771808446804

C -1.0723451458869908 1.7200244337836139 -0.1887837889640878
C 1.3995922898411788 3.8600621287987114 -0.1809161126176040
C 3.8795418575738161 3.8597552997940685 -0.1581264187213254
C 6.3518815020070409 3.8592389031977099 -0.1964737017725060
C -6.0055444469418457 3.8575008361445722 -0.2485047364783064
C -3.5373369277481017 3.8572027604961416 -0.2616608234754452
C -1.0687257643156869 3.8578803429692652 -0.2392831444623873
C 1.4029616034122068 5.9970545525426395 -0.2400455151752094
C 3.8716769093569052 5.9920578054971472 -0.2197789950421107
C 6.3455352292229446 5.9944071189005825 -0.2247298708594307
C -6.0054036991342574 5.9969935140633677 -0.2446333507290017
C -3.5362014704722293 5.9967062824020037 -0.2546452826335486
C -1.0668273874299876 5.9969940439090514 -0.2528050114043516
C 1.4048152178092348 -4.7030011708973012 -0.2458281195377872
C 3.8734240169620087 -4.7052100088672795 -0.2488040104398657
C 6.3422511036340374 -4.7061638689447403 -0.2484108786812023
C -6.0106478748776349 -4.7050339859502337 -0.2486013077901834
C -3.5386698290377581 -4.7023293584347954 -0.2429359869144054
C -1.0659654296089691 -4.7014966123128286 -0.2398306787274915
C 1.4058770761467656 -2.5667694237381569 -0.2035447409936495
C 3.8768037306655661 -2.5666131540945489 -0.2415131467487690
C 6.3437239014431555 -2.5662361912396436 -0.2592859454151348
C -6.0126520769638336 -2.5664562189454432 -0.2560227010703144
C -3.5457815785721785 -2.5675652263570203 -0.2309989228603175
C -1.0714787250841518 -2.5662870820387558 -0.1954719713778239
C 1.3989527552110310 -0.4446443460020815 -0.0747738647802549
C 3.8826917362458637 -0.4332015157372133 -0.1614251045481350
C 6.3455309192935232 -0.4252015145896557 -0.2553051384015053
C -6.0100036543523849 -0.4249507507458450 -0.2693453201028788
C -3.5434269608752871 -0.4261125923928999 -0.2396163743070190
C -1.0940317274386562 -0.4365085096969095 -0.1327170961800945
Pt 1.8579065249372242 0.9631182982009880 4.4131982193883168
Pt 0.9299335207154709 0.9905158212149248 2.1025023945671393
Pt 3.3911478229267580 0.9652964659461913 2.4196030710646976
C 5.1373294234096090 0.9576056670733184 2.9868119115410483
O 6.2396120092937295 0.9579563650130982 3.3662340127402413

Gr-(NO/Pt₃)

C 0.5976484293679425 0.2784110800571282 -0.0858528459529015

C 3.0753205571903974 0.2872416394105821 -0.2500623625434137
C 5.5436847877340041 0.2906169228419504 -0.2678246268203370
C -6.8115709308006878 0.2903856904889812 -0.2526720963335247
C -4.3431685120397345 0.2903021165239013 -0.2422562382921232
C -1.8789883349618943 0.2867094122972214 -0.2075639661688307
C 0.5923653856035402 2.4385143078017979 -0.1622839593522745
C 3.0934790091155131 2.4391852392854751 -0.1901842302135588
C 5.5441547602830452 2.4306547385157806 -0.2622527383098259
C -6.8107565582317697 2.4300587499445943 -0.2559147750095434
C -4.3414046172261358 2.4300960762126298 -0.2456739364611398
C -1.8718683624372288 2.4306255982512450 -0.2310564092812086
C 0.5985819623159658 4.5714281726711050 -0.2160900353354158
C 3.0719234014224410 4.5693001935231479 -0.2050372239768770
C 5.5474931537497492 4.5712945626080543 -0.2332294927622200
C -6.8089060954250691 4.5704162849436365 -0.2428927518732333
C -4.3400530562612385 4.5698663677056910 -0.2385156868825611
C -1.8700579158080624 4.5705515005090493 -0.2318221311201967
C 0.6003593188097289 -6.1282487719853140 -0.2272642982643820
C 3.0704639611158475 -6.1293215638573759 -0.2226020343251367
C 5.5426302188872141 -6.1293585069561027 -0.2264467803259400
C -6.8097780570210347 -6.1284645302591043 -0.2317144622059502
C -4.3387858583669310 -6.1269792458144821 -0.2292494711226869
C -1.8688079052841333 -6.1268001172001902 -0.2278528815908967
C 0.6023308196567276 -3.9898116595096282 -0.2296552975534958
C 3.0718105476440707 -3.9897123538027146 -0.2342066168699191
C 5.5413789948689169 -3.9902211033965655 -0.2325538648196535
C -6.8118238156664592 -3.9901834174869775 -0.2294915450437074
C -4.3422436491952574 -3.9903359374671457 -0.2217227548248424
C -1.8677924152501122 -3.9864148960627128 -0.2174078019045975
C 0.6049509377611662 -1.8520874830989085 -0.2145443880293474
C 3.0728718376204514 -1.8509891880968254 -0.2468047964202427
C 5.5422572147725448 -1.8497618123950401 -0.2480718504152897
C -6.8123220250613370 -1.8501180259967436 -0.2397645418825292
C -4.3440605112029012 -1.8520905068759266 -0.2234620536671130
C -1.8759441928558225 -1.8534760137146771 -0.1948788767962224
C 1.4338455390228271 1.7272577897554271 -0.0833772083568611
C 3.9021354212347186 1.7192652804716246 -0.2482009093210706
C 6.3668601399597877 1.7165427944007856 -0.2670467583272718
C -5.9880819137493049 1.7165615017043141 -0.2523616549950987

C -3.5200144595323231 1.7160770007186610 -0.2426282933332295
 C -1.0518797462182130 1.7194079204365131 -0.2083797419336246
 C 1.4220528936244952 3.8591808082961467 -0.1954410466511902
 C 3.9016987115044630 3.8580688638012361 -0.2123598534827451
 C 6.3685292525022925 3.8576469258350645 -0.2453947213916372
 C -5.9866184554269237 3.8565414431281244 -0.2464561695886562
 C -3.5172147244760330 3.8568628463805013 -0.2391498171698565
 C -1.0471703214105696 3.8582028520551308 -0.2253541634872143
 C 1.4236144407794056 5.9965206307348033 -0.2231367890066043
 C 3.8936071648846040 5.9927853219848934 -0.2187426667126129
 C 6.3677124311368596 5.9962486552041270 -0.2314636358320694
 C -5.9861400735613799 5.9964631338789900 -0.2345766685601500
 C -3.5159731762197088 5.9967660943611119 -0.2307039563390703
 C -1.0457935444845496 5.9965892992580550 -0.2290428393867234
 C 1.4253937721025176 -4.7023946178602323 -0.2305713218834455
 C 3.8947070922762927 -4.7037032795228688 -0.2298706565360789
 C 6.3642338848067075 -4.7038756034896316 -0.2298131551857079
 C -5.9883803084792575 -4.7027143841512986 -0.2276367378021025
 C -3.5165999964127317 -4.7014719281086403 -0.2212624039648325
 C -1.0445008429228446 -4.7013360951500633 -0.2242119754480818
 C 1.4275432781661292 -2.5648857354484957 -0.2337773808783243
 C 3.8957404317737323 -2.5637025533517788 -0.2435820464163978
 C 6.3648646873004848 -2.5632976117655111 -0.2401069228473158
 C -5.9894769256096021 -2.5640759592454336 -0.2312404854899626
 C -3.5217704691147556 -2.5653547155346152 -0.2143043584715194
 C -1.0459752076195992 -2.5631917272504761 -0.2052537963094263
 C 1.4352359989507102 -0.4333403043512236 -0.1937377527672890
 C 3.8962662752054671 -0.4238044393966787 -0.2642733405969633
 C 6.3651740880559471 -0.4231275507496468 -0.2572969262281166
 C -5.9889436365134436 -0.4233130558470437 -0.2458258212713158
 C -3.5202225637062168 -0.4244441070190286 -0.2293798074466640
 C -1.0651875262679180 -0.4327552942003567 -0.1622674233406300
 Pt 0.9495988492708571 0.9674198949993409 4.4489753624164852
 Pt 0.9138004012420344 0.9908386482729750 1.9962472863340714
 Pt 3.1642182751027539 0.9576750951708082 3.3199670742873639
 N 4.9079750759649459 0.9433478520927006 3.2235319472293593
 O 6.0897633020338331 0.9332347898860736 3.2483873592439529

Gr-(N₂/Pt₃)

C 0.5604981922413268 0.2726516491773570 0.0221863797215303
C 3.0496847600413535 0.2761935091758057 -0.0178363044331267
C 5.5229367307461601 0.2877838507577337 -0.2120095944298868
C -6.8321866616776372 0.2905509796077848 -0.2618362885958057
C -4.3658347564982041 0.2900973013666501 -0.2551664638756748
C -1.9020174024025822 0.2854095167640862 -0.1886666615803083
C 0.5667363159472734 2.4417264155105221 -0.1270819092531159
C 3.0686515846254157 2.4497525202969905 -0.0700668615316449
C 5.5381040515297961 2.4383439219871912 -0.1480223590508309
C -6.8304468769149311 2.4312712284698064 -0.2436885319344899
C -4.3626432219193667 2.4307963872679386 -0.2607387968010357
C -1.8946745759977546 2.4319765786892118 -0.2321120669337251
C 0.5756657733021724 4.5732500977358592 -0.2226522327563174
C 3.0484145072261875 4.5720633772646329 -0.1838194885286324
C 5.5264159678985312 4.5727133197340910 -0.1887033200043486
C -6.8265030299902447 4.5726401306008588 -0.2288460929024794
C -4.3597806381373134 4.5721144702563015 -0.2518023547182633
C -1.8924839228976023 4.5722810595375689 -0.2495025260936306
C 0.5790322834480506 -6.1263865639143580 -0.2464618879543217
C 3.0479535711608055 -6.1287808336491807 -0.2344187531717701
C 5.5196676557937963 -6.1297358325676390 -0.2283982561384565
C -6.8314520903956799 -6.1283467713679753 -0.2372945335196519
C -4.3601814659122216 -6.1260499278869531 -0.2474487204370188
C -1.8899570972415161 -6.1252501376918005 -0.2499715469710289
C 0.5802977228661446 -3.9884587320933331 -0.2315778046528969
C 3.0498700205101024 -3.9909633961751370 -0.2446795919016882
C 5.5192965254727220 -3.9905586629854959 -0.2488800263609310
C -6.8350728146412427 -3.9909272320188327 -0.2491725988616977
C -4.3655142445788391 -3.9912713184012913 -0.2430237173391614
C -1.8910744699246695 -3.9864854350683645 -0.2300347270289294
C 0.5785456311635402 -1.8540134266908765 -0.1710817031545098
C 3.0519905494881190 -1.8535190338963998 -0.1996002245225714
C 5.5202366233781532 -1.8513107046396780 -0.2467095000269754
C -6.8347073670257457 -1.8511943131213062 -0.2580877302997528
C -4.3671566713373711 -1.8521395802631400 -0.2401964602381970
C -1.9012514991801410 -1.8548829408978991 -0.1906982981729310
C 1.4035729712701706 1.7324798424210082 0.0269967277957726
C 3.8888698483290955 1.7296874046650954 -0.0174714318256584
C 6.3488362668345246 1.7186718176838651 -0.2085470196410260

C -6.00915111040859391 1.7161119792970121 -0.2604502907555855
C -3.5421693865515955 1.7164804990060647 -0.2541131056227961
C -1.0732902424172437 1.7207139639407556 -0.1857149704359369
C 1.3986430260469049 3.8607344100654233 -0.1802246762227231
C 3.8780127819093426 3.8600128530518321 -0.1577246485819881
C 6.3504787176243518 3.8598085129890540 -0.1893015656387558
C -6.0069899437678078 3.8580044711112889 -0.2415572463413067
C -3.5384537175287458 3.8578143607356283 -0.2554732852026103
C -1.0699020075293060 3.8585004951698751 -0.2351417096249619
C 1.4019942694744643 5.9977534904067307 -0.2372889970920937
C 3.8705559205341995 5.9926974793049110 -0.2176205348356657
C 6.3442734333923312 5.9948839236185796 -0.2208321498693735
C -6.0066030224802898 5.9975014157435078 -0.2403652869814881
C -3.5374961804793403 5.9971941456474438 -0.2505740476161549
C -1.0680575125600695 5.9974407485993071 -0.2497204206175692
C 1.4034189096734515 -4.7025574662852119 -0.2428581432394434
C 3.8722123731736016 -4.7047020984261154 -0.2454430255430591
C 6.3411918030507675 -4.7055303258579242 -0.2449995852658589
C -6.0119181068967977 -4.7044817557091188 -0.2460898449526248
C -3.5401029448049912 -4.7019961205396310 -0.2417677654075714
C -1.0672464292748174 -4.7010644236000338 -0.2387519740168358
C 1.4045082025980147 -2.5663757838124401 -0.2014699043173298
C 3.8755383503790828 -2.5660856237878629 -0.2361464763307453
C 6.3425844439783035 -2.5655529174050766 -0.2541834857838285
C -6.0138328979595634 -2.5657348842278611 -0.2526617746140314
C -3.5469190640191455 -2.5669598748372007 -0.2299564718084781
C -1.0730252449631204 -2.5660586825600014 -0.1973230996090614
C 1.3970491417953763 -0.4443870945910398 -0.0780010301725973
C 3.8812301812021612 -0.4323781125800030 -0.1542846601420820
C 6.3441493589896698 -0.4246566255269029 -0.2479056781286442
C -6.0110107192186852 -0.4241365696261798 -0.2626511787216561
C -3.5446431481620047 -0.4254868814845310 -0.2354430632408135
C -1.0949785332745936 -0.4361250336810922 -0.1343061611811667
Pt 1.8573985471822727 0.9565191518451810 4.4146249874130259
Pt 0.9362994328378953 0.9895478068866366 2.1063304850073301
Pt 3.3706821696135467 0.9623815509202949 2.4092378198772355
N 6.2876848178047879 0.9409810445530979 3.1974376893016867
N 5.1955455781131032 0.9470074360048866 2.9098385544406291

Gr-(O₂/Pt₃)

C 0.6505664811849856 0.2740112866406630 -0.1269988080632896
C 3.1326397514768987 0.2740194147993948 -0.1253237642287139
C 5.6124062608206833 0.2864452858904230 -0.2746376706029388
C -6.7433875467564022 0.2899943787527572 -0.3274180659517452
C -4.2777997232753204 0.2899714317234752 -0.3280605602365494
C -1.8146029902384866 0.2862113423693176 -0.2768741173513654
C 0.6517688158716242 2.4404194691557137 -0.2036818817776549
C 3.1502043021641812 2.4533012013215956 -0.1743517467191236
C 5.6335643337321644 2.4405035134233746 -0.2002471734780933
C -6.7392899118266572 2.4316326683171656 -0.2992827200795620
C -4.2742407106691820 2.4312126494857846 -0.3283039835102226
C -1.8087314688600555 2.4317234920817139 -0.3010695706391182
C 0.6628108890897879 4.5741545739396017 -0.2935902473462733
C 3.1332357462238134 4.5726355870199580 -0.2713417085060037
C 5.6144238786526524 4.5726999436433111 -0.2710914096951633
C -6.7368113190498491 4.5740323591570657 -0.2927637011038513
C -4.2714039827466674 4.5720558212057458 -0.3225816247800957
C -1.8046120760893238 4.5724653813027007 -0.3227630562099737
C 0.6658919536516104 -6.1258468388772958 -0.3285297012081294
C 3.1347911363846981 -6.1280637624268195 -0.3180147534239843
C 5.6064230063698828 -6.1298028029938232 -0.3160904719381961
C -6.7435865986097889 -6.1283240477478147 -0.3185694850741818
C -4.2721196110263993 -6.1259160149798930 -0.3286708531199096
C -1.8026124975109674 -6.1251100673118355 -0.3336639978692855
C 0.6673030884790530 -3.9875339598322013 -0.3223191893181863
C 3.1367120552957486 -3.9903075402874362 -0.3295080289243693
C 5.6059826829924377 -3.9911698176472936 -0.3345456082555565
C -6.7473596330133701 -3.9913086382664713 -0.3349780910474625
C -4.2772129090650957 -3.9905003923548326 -0.3300305380061079
C -1.8045481549434959 -3.9875654507429710 -0.3224571315567708
C 0.6634908325469260 -1.8530737696934345 -0.2787622267545355
C 3.1380997165522055 -1.8540295001510554 -0.2875811057007773
C 5.6074594168642742 -1.8521210121314686 -0.3249233377453038
C -6.7472121680505417 -1.8518378434639695 -0.3374202498900480
C -4.2792646159040100 -1.8525597601924462 -0.3254913584210275
C -1.8119194339291553 -1.8540320943313837 -0.2882705460885440
C 1.4870580518343948 1.7280241635986702 -0.0946959452067713
C 3.9755761617240930 1.7280362686722430 -0.0920015218751207

C 6.4418412884060858 1.7179814490041796 -0.2585720359218584
C -5.9194061159456188 1.7160264472393294 -0.3229186060806661
C -3.4549925385487050 1.7160011365337784 -0.3237428230053556
C -0.9909951626417941 1.7178917206345261 -0.2616106992240557
C 1.4858170655049756 3.8623888098731722 -0.2542719038816408
C 3.9632825684098512 3.8613884542655157 -0.2505271861283358
C 6.4416091620835845 3.8624662643841354 -0.2525800877157796
C -5.9172432255216991 3.8584176846231575 -0.3031879775942237
C -3.4504271713058312 3.8578807876735688 -0.3260985506054261
C -0.9829961489179242 3.8587328337102704 -0.3043911117611273
C 1.4886152230539507 5.9983900281213050 -0.3157769921497771
C 3.9573229065096820 5.9944057357606990 -0.3047257354388826
C 6.4319913378491895 5.9943260556319462 -0.3052719730511519
C -5.9182106842915854 5.9982208418406362 -0.3158882374712242
C -3.4495629702933068 5.9976637912823936 -0.3295953897856752
C -0.9805753958420578 5.9978084068014983 -0.3295598384707237
C 1.4903231695899803 -4.7015743160273473 -0.3287646467331111
C 3.9595158971289086 -4.7037133400421611 -0.3304718703606575
C 6.4284007615306438 -4.7058010040996168 -0.3319359821680621
C -5.9237436971325543 -4.7039634993551740 -0.3310172910977176
C -3.4520781082185295 -4.7017688275141261 -0.3290552050238169
C -0.9803661165359898 -4.7007453842802001 -0.3284836450226738
C 1.4907851984287754 -2.5654543687361988 -0.2982866571666367
C 3.9622779558333088 -2.5658081850850705 -0.3191269627470881
C 6.4299294366543647 -2.5656790850352627 -0.3358951979516860
C -5.9255144552000942 -2.5659345110544218 -0.3364059293512192
C -3.4580142364834652 -2.5661170196716392 -0.3196466976590067
C -0.9862833808565039 -2.5654594683568757 -0.2983636972842447
C 1.4786004947580791 -0.4414182551356820 -0.2029886998485964
C 3.9674823784301365 -0.4327853965200488 -0.2365977600288147
C 6.4322952662793957 -0.4251097963557218 -0.3157427199328353
C -5.9232765710200592 -0.4247739314168095 -0.3345531361976875
C -3.4562675454759009 -0.4253996660931687 -0.3166866860139912
C -1.0002809968010808 -0.4330090768419943 -0.2385956909835834
Pt 2.5965712959314073 1.5109153494052965 4.2271962896372806
Pt 1.1705925925506255 1.2071066219517101 2.0778088130851291
Pt 3.6781944697942093 1.2044424746969256 2.0824753249912114
O 2.3006393464369017 1.0208663760852845 6.0324623291642769
O 1.6004534955213012 -0.1632530569660648 6.5583008186832821

Gr-(CO/Pt₆)

C 0.9763078184796123 0.1440805985504934 -0.3008935991305410
C 1.0232655062963962 2.3235413129819094 -0.1031392288014832
C 0.9837760671250431 4.4436994609819145 -0.3437307699070864
C 0.9791486308348327 -6.2459579621099319 -0.4501553380376819
C 0.9786530027481488 -4.1120375428766280 -0.4838144377006675
C 0.9769308366473295 -1.9793402362045232 -0.4455386017917764
C 3.4490274585912699 0.1624046668825629 -0.4105685220896689
C 3.4767378321299818 2.3092594101881758 -0.3466755016388703
C 3.4508705181544306 4.4436699326434894 -0.4484662670780235
C 3.4459086971905402 -6.2454266154833302 -0.5041425370871373
C 3.4441361462217985 -4.1105479156144966 -0.5017713618213131
C 3.4439128624160249 -1.9753581573282109 -0.4703696741349468
C 5.9109887443360902 0.1643770826325728 -0.4589784511929604
C 5.9206124365668424 2.3016478212500981 -0.4635480271050643
C 5.9195936864900949 4.4394392148202648 -0.4995036638229884
C 5.9151049691723978 -6.2441214912958509 -0.5398875710396034
C 5.9097253520011739 -4.1121190156524925 -0.5208265765258862
C 5.9097091044173800 -1.9743858632811531 -0.4735986326378185
C -6.4329385115922895 0.1616536135408504 -0.3873068380595406
C -6.4231044241199395 2.3021469266912042 -0.4520273405767004
C -6.4187447496050609 4.4383744354705108 -0.4994183490967767
C -6.4199467161974377 -6.2457424784875055 -0.5398528255161956
C -6.4202289271109247 -4.1082540781498675 -0.5195964314577184
C -6.4314738322310516 -1.9802682602786952 -0.4310367055698254
C -3.9728139948778325 0.1433217796032489 -0.1637599167908519
C -3.9724529753213043 2.3109232964446669 -0.2802919686855301
C -3.9549889390106379 4.4371916461251288 -0.4292505575929102
C -3.9534255688365620 -6.2477319500597543 -0.5078312732762047
C -3.9545648749890825 -4.1132450296418241 -0.5169670701555367
C -3.9542969516288737 -1.9799116366478522 -0.4351293628568538
C -1.4992369681991580 0.1376460234875188 -0.2714433157432588
C -1.4795886138349088 2.3193663402510172 -0.0130188680107572
C -1.4835186374408558 4.4396513018268919 -0.3178278585817154
C -1.4876587393869842 -6.2475970863809662 -0.4596187137531373
C -1.4882889098265020 -4.1139752053689032 -0.4933332169092974
C -1.4886110573044462 -1.9802757428878071 -0.4403540076180743
C 1.8271298374479956 1.5807215343785774 -0.1809526325787836
C 1.8207217094088604 3.7456709679801143 -0.3254389107524904

C 1.8031786772382494 5.8638138768862298 -0.4468136213256528
C 1.8011287658417006 -4.8220330411564838 -0.4855977384563825
C 1.8002961707699727 -2.6886697778741357 -0.4727469036391927
C 1.7993424637031223 -0.5552216776287882 -0.3887361612922735
C 4.2804599237859753 1.5884836172761734 -0.4101082169209960
C 4.2779038233620570 3.7280483346609401 -0.4346243891561006
C 4.2707574252699425 5.8640148095774176 -0.5147590796785702
C 4.2664895790037365 -4.8223525757062955 -0.5188052639330083
C 4.2649192616128966 -2.6861336099747022 -0.4885520686099500
C 4.2661813097633106 -0.5483432886234745 -0.4519577611841470
C 6.7356820320523783 1.5877685240658694 -0.4657812553488831
C 6.7401694628576925 3.7264941523820330 -0.4906875557680159
C 6.7386098824739848 5.8625314365072132 -0.5355208380344640
C 6.7346153707224952 -4.8216145923734359 -0.5338146728067619
C 6.7292457920291939 -2.6882362679871576 -0.4832700389058662
C 6.7288845194622118 -0.5500694169826561 -0.4486743213357105
C -5.6077417314450164 1.5927914212555869 -0.3875550152408014
C -5.5986119717769753 3.7262911187383541 -0.4623576028517657
C -5.5980298929439964 5.8614538737235211 -0.5204891302429537
C -5.5976500931226045 -4.8214236169312841 -0.5336455866294925
C -5.6011768764418433 -2.6886283106456355 -0.4644164508550066
C -5.6267402385362351 -0.5627900058435031 -0.3324861026016084
C -3.1676872726355643 1.5892367171683883 -0.0757360606055268
C -3.1376238740620477 3.7271843652752548 -0.3354999404337189
C -3.1320656029417275 5.8614398736961331 -0.4671104159862196
C -3.1317730015672538 -4.8242471312843360 -0.5128236063336606
C -3.1316497852820206 -2.6901261363203863 -0.4750860849329257
C -3.1262303957127622 -0.5658775999273535 -0.3179410578904847
C -0.6731612235092435 1.5715969243861663 -0.0501250485515179
C -0.6545580835291371 3.7458042708680832 -0.2223473463011238
C -0.6640743874319579 5.8614971243079186 -0.4147365214474732
C -0.6658445464706677 -4.8247903606971665 -0.4846265423689591
C -0.6654930594730368 -2.6906896523648736 -0.4640663104155003
C -0.6661233471290631 -0.5600096468061651 -0.3518245868081031
Pt -3.9011780991736016 0.1547060110001652 4.4157032207668419
Pt -0.8940718243923946 1.5925947801844682 4.5588628563538158
Pt 1.9188046296917607 2.8315058260867261 4.3404242728373443
Pt -1.0170409346553226 1.7788538709960982 2.0270417434936530
Pt 1.7008689634757941 2.1218126541411557 1.9638657719867432

Pt -3.9488222156820219 0.6317631229250953 1.9539759113516801
C -2.5153333354883918 1.9616766465595177 5.0811724105771194
O -2.6612340848759315 2.8474022574779490 5.5323420346515118

Gr-(NO/Pt₆)

C 0.9663617299871072 0.1453740099353134 -0.3210299052182215
C 1.0130113368927915 2.3264355199867834 -0.1352254886776691
C 0.9768648939469582 4.4468005697400441 -0.3635741003420794
C 0.9708113095468054 -6.2438952306210727 -0.4624537408037384
C 0.9700588607170442 -4.1100484216180133 -0.4923858494949283
C 0.9678438631221002 -1.9771523524739205 -0.4561334181994692
C 3.4410337594891054 0.1644188084275813 -0.4288848375921717
C 3.4678796730193522 2.3119740538099007 -0.3667536991254163
C 3.4443186282721108 4.4467217228414411 -0.4628212619222616
C 3.4393255312363316 -6.2422804888435337 -0.5140020081519250
C 3.4358193467933589 -4.1080109051253313 -0.5135035926465292
C 3.4350639815944533 -1.9738814189863048 -0.4857357302384901
C 5.9033471872529475 0.1659670481188114 -0.4762210030845875
C 5.9128460260545115 2.3030044889409540 -0.4776520778269777
C 5.9126361253894544 4.4419135778864449 -0.5115289582263802
C 5.9082810396177994 -6.2407428636668438 -0.5471705253852548
C 5.9025889192986618 -4.1090896446977290 -0.5309311341748773
C 5.9018746397856301 -1.9724256515299938 -0.4917887814401212
C -6.4395552721393052 0.1618240598103817 -0.4105449029852668
C -6.4292221466679340 2.3034213347925645 -0.4629096051520101
C -6.4266718943304255 4.4403549675097755 -0.5070583154423485
C -6.4276810902497683 -6.2435698776060180 -0.5431155960215532
C -6.4271061412545452 -4.1051897280855716 -0.5203959167990364
C -6.4379170080845531 -1.9753025154077495 -0.4444922487054583
C -3.9809197687502005 0.1474762327358574 -0.1692705952905325
C -3.9771645762025467 2.3119741498712036 -0.3035813269557828
C -3.9631447170767613 4.4386934128895019 -0.4399813192573347
C -3.9613530338267844 -6.2456260972294091 -0.5107214598764918
C -3.9629172143419811 -4.1106472320660137 -0.5134849406757862
C -3.9630496752069604 -1.9778161273095600 -0.4284832900414308
C -1.5086038590470423 0.1408642354150871 -0.2755951869866546
C -1.4892685941556572 2.3195422676587478 -0.0751913207642865
C -1.4917776136441088 4.4411336340840384 -0.3412474401497914
C -1.4961659572164683 -6.2455145624016044 -0.4679206493302761

C -1.4972190977908300 -4.1124007615092015 -0.4953885529050321
C -1.4974260336571543 -1.9784488424988922 -0.4407706519317465
C 1.8165591988980960 1.5837112670820659 -0.2062555675227635
C 1.8131869777013794 3.7477229139315122 -0.3445315820423236
C 1.7954398136518446 5.8658190623267705 -0.4598551118278884
C 1.7927705779108063 -4.8199418021860874 -0.4960497473558441
C 1.7916738069507261 -2.6870032439994120 -0.4840816715837608
C 1.7904024623383332 -0.5532332518851346 -0.4066937423223198
C 4.2724581029110542 1.5901138621437472 -0.4276424465169768
C 4.2701698449670662 3.7304797302591490 -0.4513424713918681
C 4.2639763368001891 5.8670947054351545 -0.5245051082719598
C 4.2594633815188185 -4.8197903346365250 -0.5286147941322339
C 4.2560904812169955 -2.6845323122704579 -0.5037545697749835
C 4.2582375600624189 -0.5465268359318705 -0.4687796011151057
C 6.7281461293577447 1.5888510076697866 -0.4799097383419380
C 6.7324907103587979 3.7283675602450037 -0.5017864283891544
C 6.7316334928681361 5.8648040307782301 -0.5426017137641654
C 6.7273046033793644 -4.8189922631915829 -0.5402406657898062
C 6.7220683055844752 -2.6850520698395282 -0.4983079677028925
C 6.7220939883847262 -0.5489785943800589 -0.4693713286282115
C -5.6140029820076007 1.5936091387482483 -0.4016417591714223
C -5.6056761992236366 3.7277221930042481 -0.4714075598758320
C -5.6062303254374868 5.8630077461544188 -0.5246748668894634
C -5.6053394842268407 -4.8191422123038272 -0.5323717800927632
C -5.6082668966917524 -2.6863408877580821 -0.4638592039701628
C -5.6329316275973653 -0.5599131775985571 -0.3553399770655421
C -3.1645833241604318 1.5940086103731970 -0.1229621889798302
C -3.1445981124592817 3.7285623543405260 -0.3556057661063168
C -3.1402077245265461 5.8630040752338060 -0.4740013005869326
C -3.1398324845246659 -4.8225835047247578 -0.5124506303854028
C -3.1406176861949322 -2.6884532270772366 -0.4702601776551845
C -3.1364091725440759 -0.5631977431444977 -0.3144344844610210
C -0.6815128036952860 1.5766659277388779 -0.0744477955802836
C -0.6631449069147530 3.7453007288941231 -0.2551429344873792
C -0.6719211803514105 5.8632489079876011 -0.4286893240783023
C -0.6747798617098519 -4.8232317481427422 -0.4904898830445141
C -0.6743690823341675 -2.6886601080462253 -0.4678415335884019
C -0.6751622079582216 -0.5583763344664989 -0.3586420987007752
Pt -3.8341936022823169 0.3613137655809640 4.4378783491915801

Pt -0.8764833814165733 1.5761018755320446 4.5510324798786534
Pt 1.9342357524671758 2.5825903002409527 4.3649773318459530
Pt -1.0015137086833779 1.7417160738604744 2.0453674007345288
Pt 1.7050501163212672 2.0894157198915648 1.9445169033983856
Pt -3.9142218911428781 0.6979891660262885 1.9807590722939814
N -2.3930210991871856 1.8489093003056611 5.5825063631803804
O -2.3772350567520002 2.8679682550209291 5.8894990524920292

Gr-(N₂/Pt₆)

C 1.0242104596622248 0.1909614987177033 -0.3790228841439660
C 1.0620142436320830 2.3681342931173512 -0.2076730172537840
C 1.0351713190889633 4.4933269632984940 -0.3891681412273744
C 1.0326544537521354 -6.1959119549300841 -0.4695686086130557
C 1.0319619523442558 -4.0623418610449997 -0.5064219659911533
C 1.0289856856595492 -1.9304702755309302 -0.4906385240109650
C 3.5007082242842831 0.2112660270780244 -0.4461018122828744
C 3.5242585399736583 2.3573839299890880 -0.3810253694548837
C 3.5044831798122988 4.4935687276743268 -0.4679697385601251
C 3.5005266779659117 -6.1946864080949036 -0.5076947808635310
C 3.4984698838248587 -4.0602657200079406 -0.5112667568818097
C 3.4973881700493816 -1.9257601877281729 -0.4946663212687596
C 5.9645364190710275 0.2132235948903336 -0.4811742230729052
C 5.9717513316718005 2.3497689974057758 -0.4782981280332841
C 5.9714680872491464 4.4877045928560593 -0.5055998837450799
C 5.9679647416891228 -6.1953788202234907 -0.5404575955718824
C 5.9647142523835743 -4.0620259235996370 -0.5293356473668709
C 5.9646403965043362 -1.9243429536254073 -0.4947380366237777
C -6.3757678262240818 0.2128378326617240 -0.4447377800977463
C -6.3694910595559859 2.3504998420919039 -0.4835615016894348
C -6.3669908638419352 4.4857638329734018 -0.5093307972577321
C -6.3680084317076151 -6.1983874269104691 -0.5452473943487925
C -6.3682874058516923 -4.0613332170744805 -0.5447928791292274
C -6.3749262270251856 -1.9298717222896578 -0.4851251692983016
C -3.9090280921584033 0.2032205956257886 -0.3572724916063343
C -3.9127447809072904 2.3545401244448341 -0.3876911370544747
C -3.9014647312662563 4.4843444840744917 -0.4628396457590949
C -3.9008497087400826 -6.1997280187549366 -0.5218322987420967
C -3.9028533937929852 -4.0649003619530477 -0.5463551081326550
C -3.9034095443006334 -1.9311764619615222 -0.5134194019793279

C -1.4460423064071311 0.1899097957119409 -0.3846002311042671
C -1.4358786768695726 2.3572725627517732 -0.1696127097259588
C -1.4313276868330664 4.4873632730991089 -0.3792505155157393
C -1.4346874469772697 -6.1985702988559472 -0.4842924878187880
C -1.4362059454538150 -4.0658193763016719 -0.5233224356560342
C -1.4373884100702847 -1.9327592470114405 -0.5062105654769171
C 1.8689398014246930 1.6278189496940056 -0.2536743361560418
C 1.8702994871962488 3.7928952750927136 -0.3743233563184276
C 1.8567778625044156 5.9140436535466820 -0.4642753736181859
C 1.8553174934274654 -4.7717893776818645 -0.5001074789169442
C 1.8535107266774862 -2.6392751396211604 -0.5024384285113435
C 1.8505239854465678 -0.5067773718044508 -0.4430718413947119
C 4.3305582857404854 1.6367025315456489 -0.4352218729200938
C 4.3291378270509249 3.7772651552544589 -0.4537250046225836
C 4.3244727625428609 5.9137690890926455 -0.5172166118737822
C 4.3213690394976059 -4.7722070908840148 -0.5213825765422397
C 4.3194639468796971 -2.6361378135970885 -0.5045859999536875
C 4.3193030108664683 -0.4991939991891856 -0.4776772455041680
C 6.7885193905938745 1.6363045951521409 -0.4859180461435493
C 6.7917425286393023 3.7742231878648242 -0.4989905628013620
C 6.7907883759720491 5.9106414930785212 -0.5372030468656677
C 6.7879109870822205 -4.7729823717110094 -0.5428450296246226
C 6.7854503910351074 -2.6378688888897703 -0.5066302342790161
C 6.7841960286514347 -0.5006574408864175 -0.4767515996456773
C -5.5523344862427555 1.6401177890932592 -0.4514156819380837
C -5.5458862697222822 3.7737612383146244 -0.4869553478890616
C -5.5463012654981849 5.9087207698633284 -0.5279271080580719
C -5.5460967878168805 -4.7740270293735874 -0.5515641589173441
C -5.5482408572538091 -2.6399282201216399 -0.5193595217018609
C -5.5607643593448861 -0.5071610445124684 -0.4255265562703308
C -3.1054277604453011 1.6330074439633160 -0.2701331462946950
C -3.0829782467596454 3.7738786727430549 -0.4030018331155460
C -3.0788973440230807 5.9093361813571432 -0.4890063095475465
C -3.0795494648780339 -4.7764966447471799 -0.5349051344437266
C -3.0809720424707230 -2.6423313707919984 -0.5316389464168596
C -3.0789574545666234 -0.5131523345877858 -0.4426925288445034
C -0.6280294977715348 1.6187453199899950 -0.1912994391586178
C -0.6045406065249974 3.7894345337211517 -0.3046685259316817
C -0.6106388031464789 5.9104605667963801 -0.4463672687605271

C -0.6130046311762891 -4.7757289281914765 -0.5086481127204108
C -0.6136680882930765 -2.6420853070439438 -0.5109964573801840
C -0.6152890062842147 -0.5121846343931029 -0.4391791941985304
Pt -3.8525333058088167 0.6962399406496322 4.4829966212364880
Pt -1.0194513834901757 1.5638678307955853 4.4303229432494788
Pt 1.7393322301575562 2.3526015857811702 4.3624068092089896
Pt -1.0507803435613754 1.7051715039187405 1.9809952854664257
Pt 1.6858863254715502 2.1059084093515770 1.8984233332182683
Pt -3.9399182238507371 0.6041143264755977 2.0104149991156870
N -4.4966096246979692 0.6914942817850669 7.4914940857183741
N -4.1731861138652260 0.7020999505436452 6.4045858254249453

Gr-(O₂/Pt₆)

C 1.0210222109512275 0.1909034817187623 -0.3475058997219467
C 1.0670969354102331 2.3704377218411592 -0.1752997231263222
C 1.0325223868014595 4.4935809549674159 -0.3397796527092325
C 1.0281337156614496 -6.1971935978022055 -0.4238787273484466
C 1.0272922698497977 -4.0632361794767053 -0.4629690933335926
C 1.0242105599087692 -1.9310783537847724 -0.4522367760443764
C 3.4972468906499907 0.2114370873678615 -0.4255417865882087
C 3.5223869050539358 2.3588096476556606 -0.3648780714336883
C 3.5026066614455695 4.4943469912605218 -0.4482474261402949
C 3.4964038572922869 -6.1949474258164372 -0.4787441644280062
C 3.4927209081590318 -4.0612413995951098 -0.4738822582551840
C 3.4923322948772073 -1.9269041052742848 -0.4605575184004316
C 5.9598075803615123 0.2133243038876991 -0.4448963088210274
C 5.9683887303074750 2.3497440576191435 -0.4533585420644659
C 5.9697008784209560 4.4896743263630237 -0.4834518165313195
C 5.9647343615493087 -6.1941316747146216 -0.5076602883124348
C 5.9590376308085675 -4.0631579447501780 -0.4852583656946035
C 5.9590092841156386 -1.9255642268239406 -0.4483972125067375
C -6.3830006031701485 0.2092262134606617 -0.3664911256558661
C -6.3736782043294884 2.3515468304961660 -0.4267502813706940
C -6.3710646856195972 4.4873601157682854 -0.4700556887922556
C -6.3711779394139478 -6.1971157610644489 -0.5028179727046851
C -6.3719239995009902 -4.0598943970154391 -0.4815014127084662
C -6.3828817642224598 -1.9312252489853448 -0.4049150484323292
C -3.9226941056673037 0.1908657641339220 -0.1515303450736241
C -3.9239994862664620 2.3617218609392241 -0.2532965905028508

C -3.9072242717115730 4.4859336656695623 -0.3970255704854999
C -3.9049983557700583 -6.1989433985112106 -0.4733787133487350
C -3.9074417363323306 -4.0652795155028247 -0.4875889470958708
C -3.9079961514606154 -1.9329663063689324 -0.4161721480648755
C -1.4520643466856473 0.1868136401437210 -0.2907825756993194
C -1.4244631919091271 2.3660904021826648 -0.0254351768401815
C -1.4339222269128440 4.4885629922574166 -0.2955869068015424
C -1.4397564796193940 -6.1988107626829647 -0.4288990228566085
C -1.4406919978279289 -4.0665828291170403 -0.4729384258771088
C -1.4421625481655020 -1.9335129404371862 -0.4443827786673360
C 1.8692339255992616 1.6293739693250968 -0.2376418764613302
C 1.8686352723303044 3.7920083639996927 -0.3415248168999678
C 1.8523267829837335 5.9130681404903394 -0.4267789687831680
C 1.8501316226593501 -4.7729038501293246 -0.4592223895841681
C 1.8487497266298165 -2.6406775419629911 -0.4647736456320430
C 1.8459092284131122 -0.5073246890195966 -0.4158897583569416
C 4.3281833210820642 1.6363018760462600 -0.4176508739600351
C 4.3268157316569544 3.7790805439673205 -0.4377721161042061
C 4.3212345609387244 5.9144235179571814 -0.4928785677393854
C 4.3159403144417672 -4.7734929668091812 -0.4868214318137873
C 4.3131743077055491 -2.6375125758763547 -0.4661162108594787
C 4.3152854409195536 -0.4992637397626192 -0.4494544766239237
C 6.7840080929620070 1.6361797404674414 -0.4494779541494633
C 6.7890319673955188 3.7756010107548343 -0.4718059680943334
C 6.7881211064454812 5.9117750532782170 -0.5052546747800788
C 6.7829897428297476 -4.7728233885821396 -0.4957848467704498
C 6.7782097690646888 -2.6395040683324993 -0.4522773212115503
C 6.7788739867433021 -0.5019791468718102 -0.4272545359278848
C -5.5575578199886948 1.6425364380595093 -0.3611627301742821
C -5.5498491780214207 3.7748328618486342 -0.4325059066773207
C -5.5502617414978266 5.9096973863824500 -0.4854314719082495
C -5.5496661704669918 -4.7733040795780148 -0.4957924216778054
C -5.5538670356175146 -2.6414938578170171 -0.4336144786040368
C -5.5768489048079033 -0.5144423328657242 -0.3178938656754351
C -3.1143393072818166 1.6379109164147598 -0.0489996907747088
C -3.0895716621766538 3.7756875496478957 -0.3082861730806528
C -3.0835329919939101 5.9102882332696440 -0.4339033357049598
C -3.0836621887338400 -4.7767276615085912 -0.4837240070877744
C -3.0857013892439982 -2.6434830785094547 -0.4599684080684430

C -3.0812916723095958 -0.5188002645605359 -0.3116020858735808
C -0.6222425200423070 1.6219853323045923 -0.1045880916869848
C -0.6033211797682645 3.7941219107421444 -0.2176319475426514
C -0.6152192758366253 5.9093339446318742 -0.3870241279862636
C -0.6180596834634811 -4.7769032367133546 -0.4595600490799505
C -0.6178922801725308 -2.6429380609743012 -0.4617319022279212
C -0.6201848970614936 -0.5134197662462556 -0.3799023979498326
Pt -4.0723090798303572 0.5242029000638926 4.4876482295889488
Pt -0.9075174372868231 1.8591076502882453 4.5258821410009240
Pt 1.6755436447013414 2.1632481279058551 4.3960532787982967
Pt -0.9442297706661096 1.7885473464529467 2.0194915841031840
Pt 1.7348829783928243 2.0687812266853038 1.9285391962485186
Pt -3.8699540099251841 0.7650480692114581 1.9545159389624427
O -5.9245091294091798 -0.9284551930062008 4.4974787345497909
O -2.4992041653316868 2.1837133989213493 5.1381867847193643