

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS**

HAUSTIN STELMASTCHUK VIEIRA

**UMA COMPARAÇÃO TEÓRICA DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS DE PEQUENOS CLUSTERS
BIMETÁLICOS E MONOCOMPONENTES DE PRATA, OURO E
COBRE**

DISSERTAÇÃO

**LONDRINA
2019**

HAUSTIN STELMASTCHUK VIEIRA

**UMA COMPARAÇÃO TEÓRICA DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS DE PEQUENOS CLUSTERS
BIMETÁLICOS E MONOCOMPONENTES DE PRATA, OURO E
COBRE**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Londrina.

Orientador: Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta

Co-orientador: Prof. Dr. Luís Henrique Cardozo Amorin

**LONDRINA
2019**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Biblioteca UTFPR - Câmpus Londrina

V658c Vieira, Haustin Stelmastchuck

Uma comparação teórica das propriedades estruturais e espectroscópicas de pequenos clusters bimetálicos e monocomponentes de prata, ouro e cobre / Haustin Stelmastchuck Vieira. - Londrina : [s.n.], 2019.

96 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta

Coorientador: Prof. Dr. Luís Henrique Cardozo Amorim

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná.
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.
Londrina, 2019.

Bibliografia: f. 28-39.

1. Funcionais de densidade. 2. Metais. 3. Estrutura eletrônica. 4. Análise espectral. 5. Prata. 6. Ouro. 7. Cobre. I. La Porta, Felipe de Almeida, orient. II. Amorim, Luís Henrique Cardozo, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. IV. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. V. Título.

CDD: 620.11

**UMA COMPARAÇÃO TEÓRICA DAS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS DE PEQUENOS CLUSTERS
BIMETÁLICOS E MONOCOMPONENTES DE PRATA, OURO E
COBRE**

HAUSTIN STELMASTCHUK VIEIRA

Esta Dissertação foi apresentada em 28 de novembro de 2019 como requisito para à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Felipe de Almeida La Porta
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Profa. Dra. Érica Cristina Moreno Nascimento
Universidade de Brasília

Prof. Dr. Vagner Alexandre Rigo
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Programa de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, à Deus pelo dom da vida, pela saúde e oportunidade de realização desta dissertação.

À minha esposa Aline pela paciência, incentivo e apoio de todo sempre no decorrer das etapas do curso.

À minha mãe Edilane por todo suporte fornecido e, também que, no início do curso, acordava toda segunda-feira de madrugada para levar-me ao ponto de ônibus. Ao meu pai Gerson, e aos meus irmãos Abner e Abqueila.

Aos meus tios/pais Airton e Solange; aos meus primos/irmãos Luís Gustavo e Ana Flávia que me acolheram durante a graduação, sendo essa, condição inicial para ingresso no PPGCEM.

À minha avó Lolita e meu avô Polaco por todo suporte financeiro no início do curso.

Ao meu primo Fábio, pelo apoio na etapa inicial do curso.

Ao meu orientador professor Dr. Felipe pelo auxílio na elaboração desta dissertação que, mesmo fora do País, sempre esteve presente sanando minhas dúvidas. Também, pelas suas considerações, correções, seus direcionamentos e apoio incondicional ao longo desta caminhada.

Ao meu coorientador professor Dr. Luís, pelas considerações e correções na etapa final do trabalho. Também, por estar sempre disposto em sanar minhas dúvidas e pelo auxílio e direcionamento das figuras.

Ao grupo de pesquisa NanoQC pelas vivências compartilhadas.

Ao colegiado do PPGCEM pela oportunidade que me proporcionaram para a finalização desta dissertação, jamais irei esquecê-la. Em especial, aos professores Drs. Carlos e Fernando pela compreensão e palavras de incentivo que foram fundamentais para conclusão do curso.

À UTFPR-LD por oferecer sua infraestrutura.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Brasil, CAPES

Ao professor Dr. Vagner Rigo da UTFPR-CP e à professora Dra. Érica Moreno da UnB por terem aceito em participar da banca avaliadora e, também, por suas contribuições para a dissertação.

Aos demais familiares e amigos que participaram direta e indiretamente desta formação.

A todos os professores da rede pública de ensino que contribuíram para a minha formação até o presente momento.

O meu MUITO OBRIGADO!

EPÍGRAFE

“Então disse o SENHOR a Moisés: Por que clamas a mim? Dize aos filhos de Israel que marchem”.

(Êxodo 14:15)

RESUMO

VIEIRA, Haustin S. **UMA COMPARAÇÃO TEÓRICA DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ESPECTROSCÓPICAS DE PEQUENOS CLUSTERS BIMETÁLICOS E MONOCOMPONENTES DE PRATA, OURO E COBRE**. 2019. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2019.

O *design* computacional têm sido cada vez mais empregado no desenvolvimento racional de novos materiais com propriedades altamente direcionadas para aplicações multifuncionais, ou seja, devido a otimização das propriedades em um intervalo de tempo extremamente curto para obtenção de resultados. Em particular, pequenos *clusters* (aglomerado de átomos/moléculas) bimetálicos de metais nobres e seus monocomponentes, têm sido foco de inúmeros estudos em diversos campos de aplicação tecnológica. Apesar da grande importância reconhecida desses materiais, no entanto, existe um consenso de que muita de suas propriedades ainda não são muito bem compreendidas a nível microscópico. Assim, o presente trabalho apresenta uma análise teórica detalhada de pequenos *clusters* bimetálicos e monocomponentes de prata (Ag), ouro (Au), cobre (Cu) e suas combinações. Para tanto, empregou-se a teoria do funcional de densidade de Kohn-Sham e cálculos da teoria funcional de densidade dependente do tempo utilizando o funcional BP86 com o conjunto de bases LANL2DZ, conforme implementado no código ORCA 4.0. Os resultados teóricos mostraram que, na análise populacional de Mulliken, a presença de distribuições de carga e polaridades definidas entre os átomos de alguns dos *clusters*, indicaram potenciais de ligação a ligantes polarizados. A análise do *gap* de energia a partir da diferença das energias LUMO-HOMO evidenciou uma oscilação de seus valores à medida que o tamanho e geometria do *cluster* é alterado. Para o caso dos decâmeros (*clusters* com 10 átomos) de Ag, Au e Cu, é possível observar uma significativa alteração no espectro absorvância de UV-vis para os *clusters* iônicos e neutros. Isso deve-se ao fato que a presença de carga positiva/negativa modifica as propriedades estruturais dos *clusters*, como o comprimento médio de ligação (d_{avg}). Da mesma forma, uma sutil alteração nos espectros de UV-vis em diferentes solventes foi visualizada em bom acordo com a literatura. Essas pequenas alterações foram atribuídas devido à simetria dos *clusters*, uniformidade na distribuição dos átomos constituintes e, possivelmente, também, na polaridade dos solventes utilizados e como isso altera o d_{avg} entre os átomos no *cluster*. Além disso, tais alterações estruturais provocam diferentes tipos de distorções, ou seja, para o caso dos *clusters* de Ag e Au nossos dados sugerem que estas distorções são mais simétricas, enquanto que no caso do Cu podemos observar uma distorção mais assimétrica do *cluster*. Portanto, esses resultados são empregados para elucidar os efeitos do tamanho, geometria e da composição, na estrutura eletrônica e nas propriedades espectroscópicas desses *clusters* bimetálicos.

Palavras-chave: Teoria do funcional da densidade. Pequenos *Clusters*. Bimetálico. Monocomponentes. Prata. Ouro. Cobre.

ABSTRACT

VIEIRA, Haustin S. **A THEORETICAL COMPARISON OF STRUCTURAL AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF SMALL BIMETALIC AND SINGLE-COMPONENTS SILVER, GOLD AND COPPER CLUSTERS.** 2019. Dissertation – Post-Graduate Program in Materials Science and Engineering, University Technology Federal of Paraná. Londrina, 2019.

Computational design has been increasingly employed in the rational development of new materials with highly targeted properties for multifunctional applications, i.e., due to the optimization of properties in an extremely short time to obtain results. Small bimetallic clusters (atoms / molecules) of noble metals, in particular, and their single components have been the focus of numerous studies in various fields of technological application. Despite the recognized great importance of these materials, however, there is a consensus that much of their properties are not yet very well understood microscopically. Thus, the present work presents a detailed theoretical analysis of small bimetallic clusters and single-components of silver (*Ag*), gold (*Au*), copper (*Cu*) and their combinations. For this purpose, the Kohn-Sham density functional theory and time dependent density functional theory calculations were employed using the functional BP86 with the LANL2DZ base set, as implemented in the ORCA code 4.0. Theoretical results showed that, in the Mulliken population analysis, the presence of charge distributions and defined polarities between the atoms of some clusters indicated interaction potentials to polarized ligands. The energy gap analysis from the LUMO-HOMO energies difference showed an oscillation of their values as the cluster size and geometry is changed. For the decamers (10-atom clusters) of *Ag*, *Au* and *Cu*, a significant change in the UV-vis absorbance spectrum for ionic and neutral clusters can be observed. This is because the presence of positive / negative charge modifies the structural properties of clusters, such as the mean bond length (d_{avg}). Similarly, a subtle change in UV-vis spectra in different solvents was visualized in good agreement with the literature. These small changes were attributed due to the symmetry of the clusters, uniformity in the distribution of the constituent atoms and possibly also the polarity of the solvents used and how this alters the d_{avg} between atoms in the cluster. Moreover, such structural changes cause different types of distortions, that is, for *Ag* and *Au* clusters our data suggest that these distortions are more symmetrical, whereas in the case of *Cu* we can observe a more asymmetric cluster distortion. Therefore, these results are employed to elucidate the effects of size, geometry and composition, on the electronic structure and spectroscopic properties of these bimetallic clusters.

Keywords: Density functional theory. Small clusters. Bimetallic. Single-components. Silver. Gold. Copper.

LISTA DE ABREVIATURAS

AO	Orbital atômico
BP86	Funcional BECKE (1988)
CGTO	Orbital do tipo Gaussiana contraída
CPCM	Modelo de continuação polarizável tipo condutor
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
DOS	Densidade de estado
ECP	Potencial efetivo de caroço
ES	Equação de Schrödinger
GGA	Aproximação de gradiente generalizada
GTO	Orbital do tipo Gaussiana
HF	Hartree-Fock
HOMO	Maior orbital molecular ocupado
IE	Energia de interação
KS	Kohn e Sham
LANL2DZ	Pseudopotencial Los Alamos National Laboratory 2 Double-Zeta
LDA	Aproximação de Densidade Local
LUMO	Menor orbital molecular desocupado
MO	Orbital molecular
MP2	Møller-Plesset de segunda ordem
SCF	Campo auto consistente
STO	Orbital do tipo Slater
TD-DFT	Teoria do funcional de densidade dependente do tempo
UV-vis	Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível
VEA	Eletroafinidade vertical
VIP	Potencial iônico vertical

LISTA DE SÍMBOLOS

Ag	Prata
Au	Ouro
Cu	Cobre
d_{avg}	Comprimento médio de ligação
E_0	Energia no estado fundamental
E_{Ai}	Energia da atração elétron-núcleo
E_{ij}	Energia da repulsão elétron-elétron
E_{TF}	Energia de Thomas-Fermi
E_{TFD}	Energia de Thomas-Fermi-Dirac
E_X	Energia de troca
E_X^{LDA}	Energia de troca da Aproximação de Densidade Local
$E_{X,TFD}$	Energia de troca de Thomas-Fermi-Dirac
E_{xc}	Energia de correlação e troca
\hat{H}	Operador Hamiltoniano
\hbar	Constante de Planck
m	Número de Núcleos
M	Número de átomos do segundo elemento metálico
m_A	Massa do núcleo
m_i	Massa do elétron
n	Número de elétrons
N	Número de átomos do primeiro elemento metálico
R_{AB}	Distância radial núcleo-núcleo
r_{iA}	Distância radial elétron-núcleo
r_{ij}	Distância radial elétron-elétron
\vec{R}_m	Coordenada do núcleo
T_{TF}	Energia cinética de Thomas-Fermi
T_{TFD}	Energia cinética de Thomas-Fermi-Dirac
$v(r)$	Potencial externo
$v_{eff}(r)$	Potencial efetivo
V_{Ai}	Potencial de atração elétron-núcleo
V_{ij}	Potencial de repulsão elétron-elétron
v_{xc}	Potencial de correlação e troca
\vec{x}_n	Coordenada do elétron
ζ	Zeta
η	Dureza química
$\rho(\vec{r})$	Densidade eletrônica no ponto r
Ψ	Função de onda
ω_0	Frequência vibracional harmônica - Infravermelho
∇	Nabla, operador Laplaciano
∇_i^2	Laplaciano dos elétrons
∇_A^2	Laplaciano dos núcleos

SUMÁRIO

PRIMEIRA PARTE	9
1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	13
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	13
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER.....	14
3.2 CONCEITO INICIAL DA DFT: APROXIMAÇÃO DE THOMAS-FERMI-DIRAC.....	15
3.3 CONCEITO MODERNO DA DFT: TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN.....	16
3.4 FUNCIONAL DE CORRELAÇÃO E TROCA ELETRÔNICA.....	18
3.5 FUNÇÕES DE BASE E PSEUPOTENCIAL.....	21
3.7 MÉTODOS COMPUTACIONAIS APLICADOS NA MODELAGEM DE SISTEMAS COMPLEXOS.....	24
3.8 <i>CLUSTERS</i> BIMETÁLICOS E MONOCOMPONENTES DE PRATA, OURO E COBRE.....	25
REFERÊNCIAS	28
SEGUNDA PARTE – ARTIGO	41
4 ARTIGO - A THEORETICAL COMPARISON OF ELETRONIC STRUCTURE AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF BIMETALLIC AND SINGLE-COMPONENT SILVER, GOLD AND COPPER CLUSTERS (N = 2-10)	41
5 CONCLUSÃO	95

PRIMEIRA PARTE

1 INTRODUÇÃO

Recentemente, o *design* computacional de novos materiais emergentes tem sido amplamente utilizado em diversas pesquisas científicas e industriais, tornando-se uma prática padrão para o desenvolvimento de muitas aplicações de alto-desempenho (KRESSE e FURTHMULLER, 1996; NEUGEBAUER e HICKEL, 2013; LONGO e LA PORTA, 2017; NHAT e TAI, 2018). Utilizando-se destas ferramentas, baseadas geralmente nos princípios da mecânica quântica, em particular, é possível elucidar as regras de design para uma enorme variedade de sistemas emergentes (LONGO e LA PORTA, 2017). Portanto, a grande vantagem do emprego destas estratégias de simulação, em geral, está diretamente relacionada com o tempo extremamente curto para obtenção e otimização dos resultados, ou seja, direcionando novos experimentos em bancada. Além disso, os resultados teóricos podem ser comparados diretamente com os dados obtidos experimentalmente (CORMA et al., 2013; MOTL et al., 2014), e o sinergismo desta combinação tem possibilitado avançar na compreensão fundamental de suas propriedades em nanoescala (LONGO e LA PORTA, 2017). Por isso, existe um grande interesse econômico no emprego destas estratégias combinadas com o experimento, especialmente do ponto de vista industrial. Tanto, que isso motivou o governo americano a propor recentemente uma grande iniciativa, que em volume de recursos é equiparável, por exemplo, ao famoso projeto Manhattan. Esse programa, particularmente, é conhecido como “*Materials Genome Initiative*” e foi anunciado em junho de 2011 pela casa branca (THE WHITE HOUSE, A.A).

Além disso, com base nos últimos avanços no campo da computação, uma nova “era” está reluzindo com a possibilidade da utilização de processadores quânticos, que são hoje uma realidade (ARUTE et al., 2019). Em particular, uma série de experimentos preliminares sugerem que os processadores quânticos serão dominantes no futuro. Um notável exemplo, é o processador quântico Sycamore - desenvolvido pela Google - que precisou de apenas 200 segundos para resolver uma operação matemática complexa que em comparação com o processador mais avançado hoje, levaria cerca de 10.000 mil anos para concluir a mesma tarefa (ARUTE et al., 2019). Isso sem dúvida, irá impulsionar a pesquisa científica e computacional em todas as fronteiras do conhecimento.

Nesse contexto, os materiais baseados nos elementos do grupo 11 (1B) da tabela periódica – conhecida como a família do cobre – são importantes desde da antiguidade. Além disso, esses materiais podem ser facilmente sintetizados com tamanhos e formas controladas

(CORMA et al., 2013). Por isso, na literatura é possível destacar inúmeros trabalhos envolvendo pequenos *clusters* - aglomerado de átomos (ou moléculas) - contendo prata *Ag*, ouro *Au* e cobre *Cu*, contendo de dois a dez átomos (HÄKKINEN, 2008; KILIMIS e PAPAGEORGIOU, 2010; ZHAO et al., 2010; LINIC et al., 2011; DOAN-NGUYEN et al., 2014). Um dos aspectos mais interessantes, no entanto, sobre a forma física e comportamento químico que emergem desses pequenos *clusters* é, geralmente, muito diferente das propriedades exibidas por estes materiais na sua forma *de bulk* (HUANG et al., 2007; CORMA et al., 2013; MOTL et al., 2014). Eles têm sido propostos e amplamente investigados como materiais promissores em catálise (VALDEN et al., 1998; HUTCHINGS, 2008), e assim como, em dispositivos de diagnósticos óptico e magnético (SUDEEP et al., 2005; CLAUSSEN et al., 2009), ou seja, devido às suas vantajosas características relacionadas principalmente aos efeitos de ressonâncias de *Plasmon* superficiais que ocorrem especialmente na região do visível para essa importante família de metais (SCHATZ et al., 2007; HUANG et al., 2007; PIOTROWSKI et al., 2010; CORMA et al., 2013; MOTL et al., 2014; ANDERSON et al., 2015). Isso pode ser a base para muitas aplicações concebíveis em diversas tecnologias futuras que emergem com o avanço da “nanotecnologia”.

Estudos teóricos e experimentais anteriores relatam que esses *clusters* metálicos possuem diversos campos de aplicações (TORRES et al., 2008; ZHAO et al., 2009; PAL et al., 2009; ZHAO et al., 2010). Por exemplo, é bem conhecido que nanoclusters de *Ag* são importantes em catálise (LEI et al., 2010) e novos materiais eletrônicos (BAETZOLD, 1981). No caso do *Au*, na forma de nanopartículas, também existem diversos relatos sobre sua elevada atividade catalítica (XIA et al., 1999; CLAUSSEN et al., 2009), e dispositivos ópticos e magnéticos são baseados neste material (SUDEEP et al., 2005). Esses materiais, também, são de grande importância para as comunidades industriais e científicas, pois podem catalisar eficientemente a reação de oxidação do monóxido de carbono em baixas temperaturas (XIA et al., 1999; KUNG et al., 2007). Segundo Linic et al. (2011) e Aslam et al. (2018) fotocatalisadores baseados em *clusters* de *Au* apresentam qualidades significativas para a conversão de energia solar em energia química, e por este motivo são amplamente utilizados como contato em diversos dispositivos fotovoltaicos. Além disso, Zheng et al. (2006) relataram que é possível projetar *clusters* de *Au* com propriedades ópticas ajustáveis simplesmente alterando seu tamanho (devido ao efeito de confinamento quântico). Estes materiais emergentes, no entanto, apresentam propriedades catalíticas fascinantes, que são por sua vez fortemente dependentes do seu tamanho e de sua forma (SCHATZ et al., 2007; HUANG et al.,

2007; TORRES et al, 2008; PIOTROWSKI et al., 2010; CORMA et al., 2013; MOTL et al., 2014; ANDERSON et al., 2015; NHAT e TAI, 2018).

De fato, quando passamos de *clusters* puros para bimetálicos $Ag_M Au_N$, $Ag_M Cu_N$ and $Au_M Cu_N$, com $2 \leq (M + N) \leq 10$ há um aumento na complexidade devido à presença de dois diferentes tipos de átomos (FERRANDO et al., 2008). Por sua capacidade energética, esses pequenos clusters bimetálicos são um novo desafio e poucos trabalhos sobre eles podem ser encontrados na literatura (FERRANDO et al., 2008; KILIMIS e PAPAGEORGIOU, 2010). Por exemplo, do ponto de vista computacional, Bishea et al. (1991) estabeleceram o comprimento de ligação no equilíbrio e sua energia para o dímero $AgCu$. Jiang et al. (2006) calcularam as propriedades estruturais e eletrônicas de $Cu_{N-1}Ag$ com $N = 2 - 8$ e predizem estrutura bidimensional até o valor de $N = 6$. Wang et al. (2010) relacionaram as propriedades estruturais de *clusters* MAu_N^- ($N = 8 - 11$; $M = Ag, Cu$) com cálculos utilizando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT – *Density Functional Theory*). Gruene et al. (2008) afirmaram que, esse procedimento é extremamente eficaz para determinar as geometrias de *clusters*, sendo os resultados comparáveis ao método de cálculo MP2.

Como já dito, as propriedades notáveis dos *clusters* são fortemente dependentes de seu tamanho, composição e forma controlada (LI et al., 2007; ASSADOLLAHZADEH e SCHWERDTFEGGER, 2009). Por este motivo, é preciso compreender as suas estruturas e funcionalidades no nível atômico, isto é, explicado pelas leis da mecânica quântica. Para analisar as principais características destes *clusters*, é particularmente necessário compreender sua estabilidade bem como sua estrutura eletrônica (SINGH e SARKAR, 2015). Para tanto, diversos problemas de grande interesse em ciências e engenharia de materiais são tratados frequentemente via cálculos DFT (FORESMAN e FRISCH, 1996, LONGO e LA PORTA, 2017). A DFT advém de dois teoremas fundamentais (HOHENBERG e KOHN, 1964; KOHN e SHAM, 1965). No primeiro teorema, Hohenberg e Kohn (1964) provaram que a energia de um sistema composto por N elétrons, no seu estado fundamental, é completamente determinada pela densidade eletrônica de seu sistema; a partir de um método diferente da equação de Schrödinger (1926). É importante ressaltar que, o aprimoramento de métodos práticos/computacionais baseados na DFT teve um grande avanço especialmente após a publicação do segundo teorema; os quais conceituaram as equações de Kohn e Sham (KS) (KOHN e SHAM, 1965). A grande maioria dos trabalhos computacionais publicados hoje em dia, especialmente na área de materiais, explora uma variedade de modelos baseados no formalismo da DFT.

Assim, o presente trabalho é focado no entendimento da estrutura eletrônica e as propriedades espectroscópicas de pequenos *clusters* bimetálicos e monocomponentes neutros e iônicos de *Ag*, *Au* e *Cu*, compostos de 2 a 10 átomos, empregando os métodos da DFT e Teoria do Funcional de Densidade Dependente do Tempo (TD-DFT, Time-Dependent *Density Functional Theory*). Uma vez que a ordem local dessas espécies químicas pode estar diretamente relacionada às suas propriedades eletrônicas, em particular, acredita-se que estes resultados possam contribuir para revelar suas aplicações, além de possibilitar o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo geral comparar teoricamente a estrutura eletrônica e as propriedades espectroscópica de pequenos *clusters* bimetálicos de prata-ouro, prata-cobre e ouro-cobre com as de seus monocomponentes.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Em relação aos objetivos específicos, foram realizados os seguintes procedimentos na ordem que se segue:

- i. Modelar computacionalmente as estruturas dos *clusters* bimetálicos de prata-ouro, prata-cobre, e ouro-cobre a partir de seus monocomponentes;
- ii. Relacionar os modos vibracionais normais desses clusters bimetálicos com os seus respectivos monocomponentes;
- iii. Evidenciar a população atômica para os decâmeros (clusters com 10 átomos) bimetálicos de prata-ouro, prata-cobre e ouro-cobre;
- iv. Explorar o efeito da absorbância dos decâmeros bimetálicos em função da alteração de sua composição e carga.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

Basicamente, a interação entre o microscópico (dos átomos e moléculas) às propriedades macroscópicas (observáveis) tornou-se menos enigmática com o surgimento, no início do século XX, da mecânica quântica (LEVINE, 1991; ATKINS, 1998). A partir de uma série de artigos publicados em 1926, foi estabelecido a celebre equação de Schrödinger (ES) (SCHRÖDINGER, 1926), que promoveu um grande avanço científico, introduzindo o conceito de função de onda (ψ), que em teoria fornece um entendimento profundo do estado quântico de um sistema a ser estudado. As principais ideias desta elegante teoria são (de certo modo) muito simples, no entanto, representam um grande desafio matemático (ATKINS, 1998; MORGON e COUTINHO, 2008). Para se ter noção de sua complexidade matemática, desde sua formulação, em particular só é possível resolver a ES (Equação 3.1) de forma exata para o caso do átomo de hidrogênio e moléculas hidrogenóides.

$$\hat{H}\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_m) = E\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_3, \dots, \vec{x}_n, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \vec{R}_3, \dots, \vec{R}_m) \quad (3.1)$$

Onde \hat{H} corresponde ao Hamiltoniano, \vec{x}_n corresponde à coordenada do elétron n e \vec{R}_m corresponde à coordenada do núcleo m (MATTSSON et al., 2005; MORGON e COUTINHO, 2007)

Considerando, portanto, a presença de todos os m núcleos e n elétrons de um sistema molecular alvo, em particular, o \hat{H} pode então ser descrito em unidades atômicas através da Equação 3.2:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \sum_{A=1}^n \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^m \frac{1}{m_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^m \sum_{i=1}^n \frac{Z_A(ke^2)}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{ke^2}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^{m-1} \sum_{B>A}^m \frac{Z_A Z_B(ke^2)}{R_{AB}} \quad (3.2)$$

Em que: $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ é o operador laplaciano, $k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , m_i é a massa do elétron, m_A a massa do núcleo, r_{iA} a distância elétron-núcleo, r_{ij} a distância elétron-elétron e R_{AB} a distância núcleo-núcleo. Note que os laplacianos (∇) para os elétrons e núcleos são representados, respectivamente, por ∇_i^2 e ∇_A^2 . Essas equações são em princípio a base dos tradicionais métodos de cálculo, como por exemplo, os métodos Hartree-Fock (HF) ou pós-HF (CRAMER, 2002; MATTSSON et al., 2005; MORGON e COUTINHO, 2007).

3.2 CONCEITO INICIAL DA DFT: APROXIMAÇÃO DE THOMAS-FERMI-DIRAC

A solução geral da ES, por meio de técnicas analíticas, especialmente para átomos contendo mais de um elétron não pode ser descrita (CRAMER, 2002; MATTSSON et al., 2005; MORGON e COUTINHO, 2007). Assim, teoricamente falando, para contornar esse problema é necessário servir-se de métodos aproximados, como por exemplo, os métodos HF ou pós-HF (BORBÓN, 2011). Um modelo alternativo foi inicialmente proposto por Thomas (1927) e Fermi (1928) que é considerado por muitos como sendo a versão mais primitiva da DFT e, além disso, engloba tanto a mecânica Newtoniana quanto o eletromagnetismo clássico. Nesta aproximação, em particular, um funcional de densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ possibilita obter assim a energia total de um gás eletrônico homogêneo fornecendo assim a solução (aproximada) da ES para muitos elétrons e de sua função de onda $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n)$ (THOMAS, 1927; FERMI, 1928). Assim, a Equação 3.3 descreve o modelo de Thomas-Fermi (TF).

$$E_{TF}[\rho(\vec{r})] = T_{TF}[\rho(\vec{r})] + E_{Ai}[\rho(\vec{r})] + E_{ij}[\rho(\vec{r})] \quad (3.3)$$

Neste modelo, note que o estado fundamental do sistema é completamente descrito pela densidade eletrônica total no ponto r , $\rho(\vec{r})$. Para tanto, neste caso, não são considerados os efeitos de correlação e troca. Portanto, a energia funcional $E_{TF}[\rho(\vec{r})]$ são, exclusivamente, dependente da energia cinética $T_{TF}[\rho(\vec{r})]$, da atração elétron-núcleo $E_{Ai}[\rho(\vec{r})]$ e do termo de repulsão elétron-elétron $E_{ij}[\rho(\vec{r})]$, como proposto inicialmente (THOMAS, 1927; FERMI, 1928).

Uma importante modificação desta aproximação, no entanto, foi proposta por Dirac (1930) que insere na Equação 3.3 a energia de troca (Equação 3.4):

$$E_{\text{TFD}}[\rho(\vec{r})] = T_{\text{TFD}} \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} dr + V_{ij}[\rho(\vec{r})] + V_{Ai}[\rho(\vec{r})] - E_{X,\text{TFD}} \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr \quad (3.4)$$

$T_{\text{TFD}} = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}}$

$E_{X,\text{TFD}} = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}$

$V_{ij}[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)_i \rho(r)_j}{|r_i - r_j|} dr_i dr_j$

$V_{Ai}[\rho(r)] = \sum_A \int \frac{Z_A}{|r - r_A|} \rho(\vec{r}) dr$

Onde, T_{TFD} é a energia cinética, $E_{X,\text{TFD}}$ a energia de troca da aproximação de Thomas-Fermi-Dirac, V_{ij} e V_{Ai} são os potenciais clássicos da repulsão elétron-elétron e atração elétron-núcleo, respectivamente (CRAMER, 2002; LEVINE, 1991; MORGON e COUTINHO, 2007). A Equação 3.4 é particularmente denominada de equação de Thomas-Fermi-Dirac à qual corresponde a um funcional de energia de troca $E_{\text{TFD}}[\rho(\vec{r})]$ para um gás uniforme (FORESMAN e FRISCH, 1996). Assim, a teoria que engloba este modelo, em geral, descreve uma maneira simples de se obter a energia total de sistemas atômicos - em função da sua densidade eletrônica - estabelecendo os fundamentos para estudos mais avançados da DFT (LATTER, 1955; PARR e YANG, 1989; FINNIS, 2003; FORESMAN e FRISCH, 1996).

3.3 CONCEITO MODERNO DA DFT: TEOREMAS DE HOHENBERG E KOHN

A partir da publicação dos trabalhos clássicos de Hohenberg e Kohn em 1964 e um ano depois por Kohn e Sham, em particular, forneceram os fundamentos da DFT moderna (HOHENBERG e KOHN, 1964; KOHN e SHAM, 1965). Esses pesquisadores desenvolveram um elegante formalismo matemático no qual, através da $\rho(\vec{r})$, é possível extrair com grande precisão as propriedades do sistema no seu estado fundamental (MATTA e GILLESPIE, 2002). Por exemplo, a energia eletrônica total, as posições de equilíbrio, os momentos magnéticos e assim por diante, podem ser determinados com base no formalismo da DFT (FORESMAN e FRISCH, 1996).

É importante ressaltar aqui, que a ψ de um sistema multieletrônicos são, por sua natureza, dependentes das três coordenadas cartesianas (x, y, z) e uma de *spin* para cada elétron do sistema (LEVINE, 1991). As múltiplas variáveis associadas à ψ deste tipo de sistema

incitaram o questionamento sobre a existência de um parâmetro físico mensurável a partir do qual seria possível extrair diretamente os valores de energia total para qualquer sistema molecular (HOHENBERG e KOHN, 1964; KOHN e SHAM, 1965). Desta forma, empregou-se a densidade eletrônica uma vez que a sua integral pode fornecer diretamente o número total de elétrons n do sistema, como representado na Equação 3.9:

$$n = \int \rho(\vec{r}) \, d\vec{r} \quad (3.9)$$

Assim, o primeiro Teorema de Hohenberg e Kohn (1964) afirma que é possível determinar, por meio da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, tanto o número total de elétrons n e o potencial externo $v(r_i)$ quanto uma completa descrição de todas as propriedades observáveis (e.g., eletrônicas, vibracionais, entre outras) de um determinado sistema, as quais também são funcionais da $\rho(\vec{r})$ (HOHENBERG e KOHN, 1964). Isto é, a energia no estado fundamental E_0 pode ser então descrita (Equação 3.10), considerando como um funcional da densidade neste estado $E_v[\rho(\vec{r})]$:

$$E_0 = E_v[\rho_0(\vec{r})] < E_v[\rho(\vec{r})] \quad (3.10)$$

onde, o subscrito v deve possuir um valor para cada sistema atômico, pois enfatiza a dependência de E_0 com o potencial externo $v(r)$. A partir deste teorema proposto por Hohenberg e Kohn (1964), desenvolveram-se as equações de KS, que é um método diferente da ES. Tais equações são formalmente equivalente na resolução do problema de interações entre os elétrons do sistema característico da ES, no entanto, sendo realizado de maneira mais prática (MATTSSON et al., 2005). Os elétrons são transformados em uma série de equações de elétrons individuais (Equação 3.11), que precisam ser resolvidas de forma auto-consistente (MORGON e COUTINHO, 2007).

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \, d^3\vec{r}' + v_{xc}[\rho(\vec{r})] \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.11)$$

Em que a densidade eletrônica neste caso pode então ser descrita por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (3.12)$$

Note que o potencial de troca e correlação, $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$, descrito na Equação 3.11 é explícito como uma derivada parcial do termo $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$, em relação à densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$ (MORGON e CUSTODIO, 1995; CAPELLE, 2006):

$$v_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (3.13)$$

Em outras palavras, deve ser enfatizado que a qualidade dos resultados obtidos pelo cálculo DFT depende em todos os casos do potencial $v_{xc}[\rho(\vec{r})]$ utilizado (MORGON e CUSTODIO, 1995; CAPELLE, 2006). Portanto, os funcionais de densidade – responsáveis em converter a densidade em energia - são os “elementos chave” em qualquer cálculo realizado em nível DFT.

3.4 FUNCIONAL DE CORRELAÇÃO E TROCA ELETRÔNICA

Particularmente, a grande vantagem dos funcionais de Aproximação de Gradiente Generalizada (GGA – *Generalized Gradient Approximation*) em relação ao de Aproximação de Densidade Local (LDA – *Local Density Approximation*) é referente a homogeneidade do sistema, pois considera não só a $\rho(\vec{r})$, mas também seu gradiente $\vec{\nabla}\rho(\vec{r})$ (KOHN, 1999). Assim, cálculos baseados em funcionais GGA tende a obter melhores parâmetros estruturais para átomos e moléculas (ZIEGLER, 1991). Por exemplo, o popular funcional BP86 (PERDEW, 1986; BECKE, 1988), é descrito na seguinte Equação 3.15:

$$E_x = E_x^{\text{LDA}} - \beta \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} \frac{x_{\sigma}^2}{(1 + 6\beta x_{\sigma} \sinh^{-1} x_{\sigma})} d^3r \quad (3.15)$$

Onde:

- i. E_x é definido como a energia de troca;
- ii. E_x^{LDA} é a energia de troca HF de um sistema não homogêneo de muitos elétrons dado pela LDA. Em unidades atômicas, essa energia pode ser definida por $E_x^{\text{LDA}} = -C_x \sum_{\sigma} \int \rho_{\sigma}^{\frac{4}{3}} d^3r$, com $C_x = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}}$;
- iii. O termo β que aparece multiplicando o somatório é uma constante de valor 0,0042 a.u.;

- iv. Assim, o comportamento assintótico da densidade, em geral, é definido pelo $\lim_{r \rightarrow \infty} \rho_\sigma = e^{-\alpha_\sigma r}$;
- v. x_σ é uma relação adimensional caracterizada por $x_\sigma = \frac{|\nabla \rho_\sigma|}{\rho_\sigma^{\frac{4}{3}}}$.

Sabe-se que a expressão do funcional de energia de correlação e troca $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ não é descrita (PERDEW e WANG, 1986; PERDEW et al., 1992; KOHN, 1999). Diante disso, é amplamente necessário determinar uma boa aproximação para o termo de correlação e troca tornando-se assim possível utilizar as equações de KS (CAPELLE, 2006). Portanto, várias aproximações de alto nível foram desenvolvidas para este termo desconhecido (PERDEW e WANG, 1986; BECKE, 1988). Os funcionais GGA estão entre as aproximações mais utilizadas em diversos tipos de cálculos, provavelmente devido fornecer boas geometrias a um baixo custo computacional. Assim, o método GGA, é formalmente descrito na Equação 3.14:

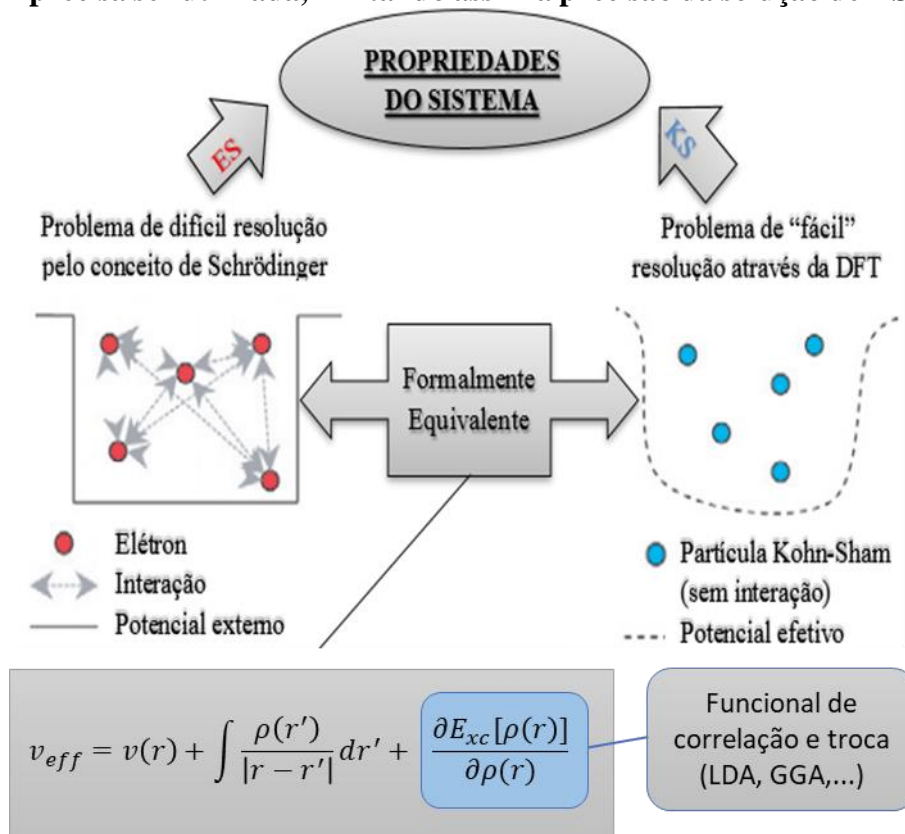
$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int E_{xc}[\rho(\vec{r}), \vec{\nabla}\rho(\vec{r})] d^3\vec{r} \quad (3.14)$$

Onde, $\rho(\vec{r})$ é expandida em termos do operador de Nabla $\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial x} \hat{i}, \frac{\partial}{\partial y} \hat{j}, \frac{\partial}{\partial z} \hat{k}$ e $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ é a energia de troca-correlação por partícula de um gás homogêneo de elétrons com densidade ρ (KURTH et al., 1999).

Além disso, vários outros funcionais continuam a ser desenvolvido (MARDIROSSIAN e HEAD-GORDON, 2017). A busca em encontrar um funcional universal que trate minuciosamente as propriedades físico-químicas de um sistema de particular interesse, é um campo de pesquisa multidisciplinar (HEY et al., 2005; PEACH et al., 2008; MARDIROSSIAN e HEAD-GORDON, 2017).

Pode-se dizer assim que, a DFT é formalmente equivalente a ES (SCHRÖDINGER, 1926): parte-se da remodelagem da ES de muitos corpos em um conjunto de equações acopladas de partículas individuais com a $E_{xc}[\rho(r)]$ (KOHN e SHAM, 1965). Assim, resolve-se um sistema composto por partículas de KS as quais não interagem sobre um potencial efetivo $v_{eff}(r)$ ao invés do sistema real com interações de elétrons sobre um potencial externo $v(r)$ (KOHN, 1999). Em outras palavras, isso significa dizer que, utiliza-se apenas uma integral tripla (um volume de controle) e não mais uma para cada elétron, como apresentado na Figura 1.

Figura 1 – As propriedades de um sistema podem ser obtidas resolvendo a ES (lado esquerdo da Figura). Uma maneira formalmente equivalente, é resolver as equações de KS (parte direita da Figura). Vale ressaltar que o funcional de correlação e troca, não é conhecido. Uma aproximação, como LDA ou GGA, precisa ser utilizada, limitando assim a precisão da solução de KS.



Fonte: Adaptado de MATTSSON et al., (2005, r.4).

Embora as equações KS calculadas no estado fundamental forneça resultados exatos na descrição das propriedades atômicas, ainda há necessidade de aplicar uma metodologia adequada para descrever os estados excitados (GROSS e KOHN, 1990). Para tanto, emprega-se a generalização dependente do tempo do formalismo DFT (TD-DFT – *Time-Dependent Density Functional Theory*) (RUNGE e GROSS, 1984). Basicamente trata-se de uma extensão dos conceitos da DFT no estado fundamental permitindo-se assim o estudo sistemáticos dos fenômenos físico-químicos com o tempo (CASIDA, 1995). Os principais parâmetros da ES são particularmente substituídos por um conjunto de equações de partículas individuais dependentes do tempo, cuja soluções são seus orbitais moleculares (GROSS e KOHN, 1990; CASIDA, 1995; CASIDA 1996).

3.5 FUNÇÕES DE BASE E PSEUPOTENCIAL

Em cálculos quânticos, também é necessário utilizar uma função de base. Assim, qualquer função pode ser obtida, matematicamente, ajustando-se os coeficientes da combinação linear de um conjunto de funções conhecidas, onde o conjunto de base geralmente se refere ao conjunto de funções de uma partícula (não ortogonais) usadas para construir os orbitais moleculares (JENSEN, 2007; LEWARDS, 2011).

Ao observar as características dos conjuntos de funções de base que descreve os orbitais do tipo Slater (STO – *Slater-Type Orbital*) e do tipo Gaussiana (GTO – *Gaussian Type Orbital*), é possível distingui-los pelo seu termo exponencial correspondente. Para o tipo STO, $(r - R)$, e para o GTO, $(r - R)^2$, ambos descritos nas Equações 3.17 e 3.18, respectivamente (JENSEN, 2007; LEWARDS, 2011).

$$\chi = Kx^i y^j z^k e^{-\zeta(r-R)} \quad (3.17)$$

$$\chi = Kx^i y^j z^k e^{-\zeta(r-R)^2} \quad (3.18)$$

Sendo:

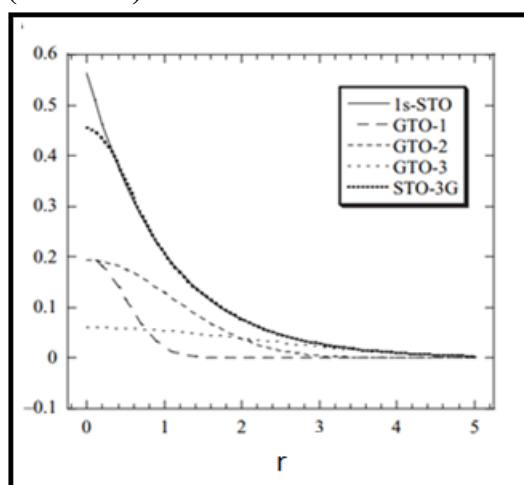
- K é usado como uma constante de normalização;
- ζ (zeta, expoente das funções), um parâmetro ajustável em cada STO de modo a minimizar a energia atômica;
- r, define a distância radial;
- R, define o vetor posição do núcleo.

Em geral, as funções STO possui mais exatidão do que o GTO em descrever os orbitais atômicos próximos ao núcleo (LEWARDS, 2011). Essas duas funções, no entanto, diferem substancialmente para o valor de $r = 0$ e, também, para valores muito elevados de r . Por outro lado, como apresentado na Figura 2 ilustra que é possível modelar uma função do tipo STO através de uma combinação linear de cerca de três GTO (ou STO-3G). Esse aumento no número de funções de base do tipo GTO, em geral, pode ser compensado pela grande facilidade com que as integrais podem ser resolvidas (JENSEN, 2007; LEWARDS, 2011). Matematicamente, em razão desta diferença semântica, entre as funções STO e GTO, em particular, o uso desta estratégia resulta na chamada GTO contraída (CGTO – *Contracted GTO*) (Equação 3.19):

$$\chi^{CGTO} = \sum_i c_i \chi^{CGTO} \quad (3.19)$$

Note que os coeficientes fixos c_i são então otimizados e normalizados para uma determinada função de base (JENSEN, 2007). Portanto, em termos de eficiência (ou custo) computacional, as funções do tipo GTOs são utilizados quase universalmente como funções de base em uma enorme variedade de cálculos de estrutura eletrônica (JENSEN, 2007).

Figura 2 – Representação gráfica de uma combinação linear de três GTOs (STO-3G)



Fonte: Adaptado de JENSEN, 2007.

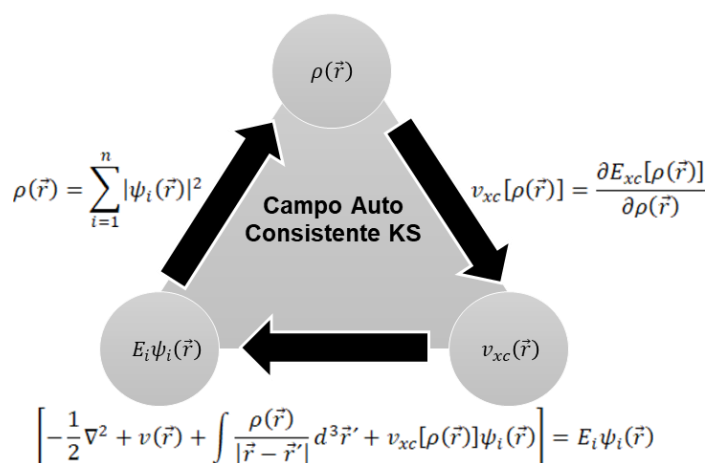
No entanto, estes cálculos utilizando estas funções de base podem ter um custo computacional considerável dependendo do tamanho do sistema. Por este motivo, é importante o desenvolvimento de novas estratégias para simplificar os cálculos quânticos de diversos sistemas interesse. Em 1959, para contornar este problema Philips e Kleimann desenvolveram uma metodologia interessante baseada no uso de pseudopotenciais, isto é, potenciais efetivos de caroço (ECPs - Effectives Core Potentials) (Philips e Kleimann, 1959). Nesta abordagem, apenas os elétrons de valência – uma vez que estes determinam a maior parte das propriedades de um átomo e por serem os elétrons mais disponíveis participam da formação de novas ligações químicas - são completamente descritos durante os cálculos computacionais. Conseqüentemente, está metodologia reduz substancialmente o esforço computacional em cálculos quânticos de estrutura eletrônica, uma vez que termos relacionados aos elétrons de caroço podem ser substituídos pelo uso de potenciais efetivos (KAHN et al., 1972; KAHN et al., 1976; CHRISTIANSEN et al., 1979; OLIVEIRA, 1997). No entanto, é importante enfatizar que está aproximação não pode ser utilizada em qualquer situação. Por exemplo,

pseudopotenciais não podem ser utilizados na simulação de parâmetros obtidos em espectros de Mössbauer, um típico caso onde os elétrons de caroço desempenham um papel fundamental (NEESE, 2003; MCWILLIAMS et al., 2017; MULLER et al., 2017). Portanto, um pesquisador teórico deve conhecer a fundo o seu problema de modo escolher a metodologia mais apropriada para resolver um determinado problema, somente assim ele terá sucesso ao longo de sua jornada.

Dentre os diversos pseudopotenciais propostos na literatura, em particular, o Los Alamos National Laboratory 2 *Double-Zeta*, popularmente conhecido como LANL2DZ, é um dos pseudopotencial mais utilizados para a descrição eletrônica de diversos metais pesados (HAY E WADT, 1985) e, além disso, utiliza duas funções de bases de valência com diferentes zetas (ζ) por orbital atômico (AO - *Atomic Orbital*) (DAVIDSON e FELLER, 1986; JENSEN, 2007). Assim, diversos trabalhos teóricos empregaram esse conjunto de base para caracterizar a estrutura eletrônica e propriedades espectroscópicas de *clusters* contendo *Au*, *Ag* e *Cu*, respectivamente (ZHEN et al., 2006; LI et al. 2007; KILIMIS e PAPAGEORGIOU 2010). Por este motivo, neste estudo adotamos este pseudopotencial em todos os cálculos que foram realizados. No entanto, para um pseudopotencial ser capaz de representar a ação do caroço iônico, em particular, é necessário resolver as equações de KS em um campo auto consistente (KOHN e SHAM, 1965).

A Figura 3 ilustra o procedimento auto consistente conforme as equações de KS. Isso é possível a partir da solução no procedimento auto consistente de um conjunto de partículas que não interagem, mas que fornece a mesma densidade, ρ , do estado fundamental (KOHN, 1999; FINNIS, 2003, MORGON e COUTINHO, 2007).

Figura 3 – Campo Auto Consistente KS



Fonte: Adaptado de Morgon e Coutinho (2007).

3.7 MÉTODOS COMPUTACIONAIS APLICADOS NA MODELAGEM DE SISTEMAS COMPLEXOS

Os métodos teóricos, no entanto, possibilitam obter resultados cada vez mais precisos dos diversos parâmetros físico-químico de interesse (CORMA et al., 2013). Por exemplo, comprimento de ligação, infravermelho, carga atômica, eletroafinidade, potenciais de ionização, dureza, energia do menor orbital molecular desocupado (LUMO - *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), energia do maior orbital molecular ocupado (HOMO - *Highest Occupied Molecular Orbital*), entre outros podem ser facilmente obtidos a partir do uso destes métodos (CRAMER, 2002). Esses resultados são importantes para elucidar em nível atômico o comportamento químico dos sistemas de interesse. Assim, uma série de programas gratuitos desenvolvidos por cientistas como, por exemplo, ORCA 4.0 (FRANK NEESE, 2012; FRANK NEESE, 2018), Avogadro 1.2.0 (HANWELL et al., 2012), GaussSum 3.0 (O'BOYLE et al., 2008), IboView (KNIZIA, 2013), entre outros estão amplamente disponíveis na literatura. Vale ainda ressaltar que, o desenvolvimento de processadores mais eficientes e eficazes, também, foram fundamentais para a popularização das diversas estratégias de simulação computacional (CARVALHO et al., 2003).

A medida que o tamanho do sistema aumenta, o custo computacional, também é relativamente aumentado (DEMICHELIS et al., 2010). Notavelmente, no entanto, a DFT surge como uma promissora alternativa para cálculos de sistemas maiores (CAPELLE, 2006). Deste modo, a metodologia DFT é muito utilizada na descoberta de diversos materiais funcionais (DEMICHELIS et al., 2010; LEE et al., 2014).

Uma das principais vantagens dos métodos computacionais teóricos sobre os experimentais, está diretamente relacionado com o tempo extremamente curto para a obtenção e otimização dos resultados (DEMICHELIS et al., 2010). Com isso, a aplicação de métodos computacionais para solucionar problemas em ciência e engenharia de materiais estende-se às áreas onde a ciência consolida-se como uma importante fonte de informações, direta ou indiretas (BARREIRO e RODRIGUES, 1997). Essas informações permitem uma análise rápida e direta de todas as propriedades físico-químicas de um sistema de interesse (CARVALHO et al., 2003).

Programas de visualização como, por exemplo, Avogadro 1.2.0 (HANWELL et al., 2012) e Molden (SCHAFTENAAR e NOORDIK, 2000) são capazes de desenhar estruturas moleculares e gerar arquivos de entrada (*input*) para cálculos de otimização, frequência, inserção de solventes, entre outros. Os arquivos de saída (*outputs*) podem ser utilizados em

outros programas como os arquivos de entrada, permitindo deste modo analisar diretamente os resultados calculados. Por exemplo, no caso deste trabalho foram utilizados o GaussSum 3.0 (O'BOYLE et al., 2008), Avogadro 1.2.0 (HANWELL et al., 2012) e IboView (KNIZIA, 2013).

No entanto, vale ressaltar que as estruturas moleculares bidimensional ou tridimensionalmente desenhadas, em particular, não necessariamente estão com a estrutura mais estável, ou seja, de menor energia (CARVALHO et al., 2003). Portanto, a minimização de energia e a análise estrutural são utilizadas interativamente para otimizar a geometria e corrigir possíveis distorções (PATRICK e FLANAGAN, 2001). Isso é fundamental para obter-se um bom acordo com os dados experimentais. Além disso, para o caso de trabalhos com clusters contendo um mesmo número de átomos, existe uma grande diversidade de estruturas possíveis que devem ser consideradas neste tipo de estudo.

3.8 CLUSTERS BIMETALICOS E MONOCOMPONENTES DE PRATA, OURO E COBRE

Um *clusters*, por sua natureza, pode ser entendido como um aglomerado de átomos ou moléculas, composto de um pouco até milhões de átomos ou moléculas podendo ser composto de um, dois ou mais átomos (ou moléculas) de diferentes elementos (BORBÓN, 2011). Um *cluster* em termos de tamanho pode ser relativamente pequeno, médio ou grande. Defini-los, dessa forma, no entanto, pode ser (ou não) confuso (KITTEL, 2005). Geralmente, as propriedades de pequenos *clusters* são fortemente relacionadas ao seu tamanho e geometria. Assim, a inclusão ou exclusão de qualquer átomo promoverá um efeito significativo em suas propriedades físico-química (KITTEL, 2005; BORBÓN, 2011).

Continuando, a terminologia nanocluster também pode ser convenientemente adotada para o estudo de sistemas de agregados atômicos, cujas dimensões compreendem aos diâmetros entre 1 e 3 nanômetros, enquanto que o termo para as nanopartículas versa sobre sistemas com diâmetros na ordem de dezenas e até centenas de nanômetros (DE SILVA e DAHL, 2005; SCHULZ-DOBRICK e JANSEN, 2006). Nanoclusters de metais de transição, comumente, apresenta muitos isômeros estruturais em estados metaestáveis com um número de átomos pré-estabelecido, os quais podem ser obtidos em função das condições do sistema (SIMONSEN et al., 2010; PAGE et al., 2011; DOAN et al., 2014). Por exemplo, sua interação com superfícies e com um ambiente molecular (ligantes e solventes) em estado de dispersão, presença de vácuo e temperatura (SIMONSEN et al., 2010; PAGE et al., 2011; DOAN et al., 2014). Analogamente, nanopartículas metálicas ou clusters podem apresentar uma estrutura

interna idêntica da fase cristalina, possibilitando um ordenamento estrutural (SIMONSEN et al., 2010; PAGE et al., 2011; DOAN et al., 2014).

Uma das características principais dos nanoclusters é a alta relação superfície/volume (JOHNSTON, 2002; BALETTO e FERRANDO, 2005). Isso implica, do ponto de vista físico, em uma grande concentração de átomos ocupando a superfície da nanopartícula tornando-a ideal, por exemplo, para aplicação no processo de catálise industrial (FERRANDO et al., 2008). Aplicações tecnológicas desses materiais em catálise, nos quais as mudanças nas propriedades atômicas podem se potencializar em função do tamanho/geometria/composição, alicerça o interesse por estudos que aspiram o aperfeiçoamento de técnicas de caracterização estrutural e processos de síntese (ADLHART e UGGERUD, 2006). Desta forma, o controle das propriedades se estabelece como uma das inspirações para ciência e engenharia de materiais, uma vez que, para os nanoclusters, a quantidade de átomos necessária para a composição da partícula é essencial para a estabilidade estrutural, bem como, para suas propriedades físico-química que dependem fortemente da morfologia do sistema (HEGGEN et al., 2012). Pode-se dizer assim que, o estudo da morfologia é um passo fundamental na determinação e melhoria das propriedades catalíticas destes materiais (HABERLAND, 1994; JOHNSTON, 2002; FERRANDO et al., 2008; SHAFAI et al., 2009; PERIYASAMY e REMACLE, 2009).

Neste contexto, é possível destacar nanoclusters de *Ag*, *Au*, e *Cu* e suas inúmeras combinações são interessantes do ponto de vista tecnológico. Um dos aspectos mais interessantes sobre a forma física e o comportamento químico desses pequenos *clusters* tornou-se disponível para novas propriedades que emergem no comportamento sob o regime nanométrico e que, geralmente, é muito diferente no cristal correspondentes (HABERLAND, 1994; JOHNSTON, 2002; BALETTO E FERRANDO, 2005; FERRANDO et al., 2008). Sistemas monocomponentes destes metais têm sido obtido por diferentes estratégias e amplamente utilizados como nanocatalisadores (VALDEN et al., 1998; HUTCHINGS, 2008) e em dispositivos de diagnósticos óptico e magnético (SUDEEP et al., 2005; CLAUSSEN et al., 2009), ou seja, devido às suas vantajosas características relacionadas aos efeitos de ressonâncias de *Plasmon* superficiais que ocorrem na região do visível para o *Ag*, *Au*, e *Cu* (SCHATZ et al., 2007; HUANG et al., 2007; PIOTROWSKI et al., 2010; CORMA et al., 2013; MOTL et al., 2014; ANDERSON et al., 2015). Sabe-se que, as contribuições dos orbitais *d* destes metais são fundamentais para um entendimento de sua resposta química (VOLLMER e KREIBIG, 1994). Assim, vários estudos têm mostrado que a *Ag* apresenta uma grande e estreita absorção centrada em torno de 4 eV, enquanto que a superfície plasmônica do cobre é significativamente

suavizada tanto pelos efeitos da hibridização $s - d$ quanto pelas transições entre bandas (VOLLMER e KREIBIG, 1994; CELEP et al., 2004).

De fato, ao passar de monocomponentes para combinações com diferentes metais de transição, mais especificamente no caso de sistemas bimetalicos, uma variável adicional (isto é, um tipo de átomo diferente) na relação entre estrutura e propriedades físico-químicas é inserida na composição do sistema (BORBÓN, 2011). Nesse sentido, espera-se que o uso intencional de um segundo tipo de metal pode potencializar ou controlar algumas das propriedades intrínsecas de um determinado material (KOPER, 2004; ANTOLINI et al., 2005; STAMENKOVIC et al., 2007; FERRANDO et al., 2008; STEPHENS et al., 2012; YU et al., 2012; LIM et al., 2014; MEI et al., 2016; BEERMANN et al., 2016). Por exemplo, compostos bimetalicos de Ag, Au e Cu são promissores para aplicações na catálise industrial (STEPHENS et al., 2012; MEI et al., 2016), células de combustível eletroquímicas (ANTOLINI et al., 2005), e na oxidação/hidrogenação de uma grande variedade de compostos orgânicos (LIM et al., 2014; BEERMANN et al., 2016). Portanto, a formação do sistema somada aos efeitos de ligantes são de suma importância no controle das propriedades e características dos nanoclusters, com intuito de se obter uma performance mais eficiente de suas aplicações (KOPER, 2004; STAMENKOVIC et al., 2007; YU et al., 2012).

REFERÊNCIAS

- ADLHART, C.; UGGERUD, E. Mechanisms of catalytic dehydrogenation of alkanes by rhodium clusters Rhn + probed by isotope labelling. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 249-250, p. 191–198, 2006.
- ALONSO, J. A. Electronic and atomic structure, and magnetism of transition-metal clusters. **Chemical Reviews**, v. 100, p. 637–677, 2000.
- ANDERSON, R. M.; YANCEY, D. F.; ZHANG, L.; CHILL, S. T.; HENKELMAN, G.; CROOKS, R. M. A theoretical and experimental approach for correlating nanoparticle structure and electrocatalytic activity. **American Chemical Society**, v. 48, p. 1351–1357, 2015.
- ANTOLINI, E.; SALGADO, J. R. C.; GIZ, M. J.; GONZALEZ, E. R. Effects of geometric and electronic factors on ORR activity of carbon supported Pt–Co electrocatalysts in pem fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 30, n. 11, p. 1213–1220, 2005.
- APRÁ, E.; FERRANDO, R.; FORTUNELLI, A. Density-functional global optimization of gold nanoclusters. **Physical Review B**, v. 73, p. 205414, 2006.
- ARUTE, F.; ARYA, K.; BABBUSH, R. BACON, D.; BARDIN, J. C.; BARENDS, R.; BISWAS, R.; BOIXO, S.; BRANDAO, F. G. S. L.; BUELL, D. A.; BURKETT, B.; CHEN, Y.; CHEN, Z.; CHIARO, B.; COLLINS, R.; COURTNEY, W.; DUNSWORTH, A.; FARHI, E.; FOXEN, B.; FOWLER, A.; GIDNEY, C.; GIUSTINA, M.; GRAFF, R.; GUERIN, K.; HABEGGER, S.; HARRIGAN, M. P.; HARTMANN, M. J.; HO, A.; HOFFMANN, M.; HUANG, T.; HUMBLE, T. S.; ISAKOV, S. V.; JEFFREY, E.; JIANG, Z.; KAFRI, D.; KECHEDZHI, K.; KELLY, J.; KLIMOV, M. V.; KNYSH, S.; KOROTKOV, A.; KOSTRITSA, F.; LANDHUIS, D.; LINDMARK, M.; LUCERO, E.; LYAKH, D.; MANDRÀ, S.; MCCLEAN, J. R.; MCEWEN, M.; MEGRANT, A.; MI, X.; MICHIELSEN, K.; MOHSENI, M.; MUTUS, J.; NAAMAN, O.; NEELEY, M.; NEILL, C.; NIU, M. Y.; OSTBY, E.; PETUKHOV, A.; PLATT, J. C.; QUINTANA, C.; RIEFFEL, E. G.; ROUSHAN, P.; RUBIN, N. C.; SANK, D.; SATZINGER, K. J.; SMELYANSKIY, V.; SUNG, K. J.; TRVITHICK, M. D.; VAINSENER, A.; VILLALONGA, B.; WHITE, T.; YAO, Z. J.; YEH, P.; ZALCMAN, A.; NEVEN, H.; MARTINIS, J. M. Quantum supremacy using a programmable superconducting processor. **Nature**, v. 574, p. 505–510, 2019.

ASLAM, U.; RAO, V. G.; CHAVEZ, S.; LINIC, S. Catalytic conversion of solar to chemical energy on plasmonic metal nanostructures. **Nature Catalysis**, v.1, p. 656–665, 2018.

ASSADOLLAHZADEH, B.; SCHWERDTFEGGER, P. A systematic search for minimum structures of small gold clusters Au_n ($n=2-20$) and their electronic properties. **The Journal of Chemical Physics**, v. 131, p. 064306, 2009.

ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. Estados Unidos: Oxford University Press, 6 ed., 1998.

BAETZOLD, R. C. Electronic Properties of Metal Clusters. **Surface Science**, v. 106, p. 243–250, 1981.

BALETTI, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Reviews of Modern Physics**, v. 77, p. 371, 2005.

BARREIRO, E. J.; RODRIGUES, C. R. Modelagem molecular: uma ferramenta para o planejamento racional de fármacos em química medicinal. **Química Nova**, São Paulo, v. 20, n. 3, p. 300-310, jun. 1997.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, p. 3098–3100, 1988.

BEERMANN, V.; GOCYLA, M.; WILLINGER, E.; RUDI, S.; HEGGEN, M.; Dunin-Borkowski, R. E.; WILLINGER, M.; STRASSER, P. Rh-doped Pt–Ni octahedral nanoparticles: Understanding the correlation between elemental distribution, oxygen reduction reaction, and shape stability. **Nano Letters**, v. 16, n. 3, p. 1719–1725, 2016.

BISHEA, G. A.; MARAK, N.; MORSE, M. D. Spectroscopic studies of jet-cooled CuAg. **The Journal of Chemical Physics**, v. 95, p. 5618–5629, 1991.

BORBÓN, L. O. P. **Computational studies of transition metal nanoalloys**. Alemanha: Berlin, Springer, 2011.

CARVALHO, I.; PUPO, M. T.; BORGES, A. D. L.; BERNARDES, L. S. C. Introdução a modelagem molecular de fármacos no curso experimental de química farmacêutica. **Química Nova**, São Paulo, v. 26, n. 3, p. 428-438, 2003.

CASIDA, M. E. **Recent Advances in Computational Chemistry, Recent Advances in Density Functional Methods**. World Scientific, v. 1, p. 155-192, 1995.

CASIDA, M. E. **Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory, Theoretical and Computational Chemistry**. Elsevier, v. 4, p. 391-439, 1996.

CELEP, G.; COTTANCIN, E.; LERMÉ, J.; PELLARIN, M.; ARNAUD, L.; HUNTZINGER, J. R.; VIALLE, J. L.; BROYER, M.; PALPANT, B.; BOISRON, O.; MÉLINON, P. **Physical Review B**, v. 70, p. 165409, 2004.

CHRISTIANSEN, P.A.; LEE, Y.S.; PITZER, K. S. Improved ab initio effective core potentials for molecular calculations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 71, p. 4445, 1979.

CLAUSSEN, J. C.; FRANKLIN, A. D.; HAQUE, A.; PORTERFIELD, D. M.; FISHER, T. S. Electrochemical Biosensor of Nanocube-Augmented Carbon Nanotube Networks. **ACS Nano**, v. 3, p. 37-44, 2009.

COHEN, A. J.; MORI-SÁNCHEZ, P.; YANG, W. Challenges for density functional theory. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 1, p. 289–320, 2012.

COHEN, N. C.; BLANEY, J. M.; HUMBLET, C.; GUND, P.; BARRY, D. C. Molecular modeling software and methods for medicinal chemistry. **Journal of Medicinal Chemistry**, v. 33, n. 3, p. 883–894, 1990.

CORMA, A.; CONCEPCIÓN, P.; BORONAT, M.; SABATER, M. J.; NAVAS, J.; YACAMAN, M. J.; LARIOS, E.; POSADAS, A.; LÓPEZ-QUINTELA, M. A.; BUCETA, D.; MENDONZA, E.; GUILERA, G.; MAYORAL, A. Exceptional oxidation activity with size-controlled supported gold clusters of low atomicity. **Nature Chemistry**, v.5, p. 775–781, 2013.

CRAMER, C. J.; TRUHLAR, D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 46, p. 10757, 2009.

CRAMER, Christopher J. **Essentials of Computational Chemistry**. Inglaterra: Chichester: John Wiley, 2002.

DAVIDSON, E. R.; FELLER, D. Basis set selection for molecular calculations. **Chemical Reviews**, v. 86, p. 681-696, 1986.

DE SILVA, N.; DAHL, L. F. Synthesis and structural analysis of the first nanosized platinum–gold carbonyl/phosphine cluster, Pt₁₃[Au₂(PPh₃)₂]₂(CO)₁₀(PPh₃)₄, containing a Pt-centered [Ph₃PAu–AuPPh₃]-capped icosahedral Pt₁₂ cage. **Inorganic Chemistry**, v. 44, n. 26, p. 9604–9606, 2005.

DEMICHELIS, R.; CIVALLERI, B.; FERRABONE, M.; DOVESI, R. On the performance of eleven DFT functionals in the description of the vibrational properties of aluminosilicates. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 110, p. 406–415, 2010.

DIRAC, P. A. M. A theory of electrons and protons. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 126, p. 360-365, 1930.

DOAN-NGUYEN, V. V. T.; KIMBER, S. A. J.; PONTONI, D.; HICKEY, D. R.; DIROLL, B. T.; YANG, X.; MIGLIERINI, M.; MURRAY, C. B.; BILLINGE, S. J. L. Bulk metallic glass-like scattering signal in small metallic nanoparticles. **ACS Nano**, v. 8, n. 6, p. 6163–6170, 2014.

FERMI, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. **Zeitschrift für Physik**, v. 48, p. 73-79, 1928.

FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 108, p. 845-910, 2008.

FINNIS, Mike. **Interatomic Forces in Condensed Matter**. Inglaterra, Oxford: Oxford University Press, 2003.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, E. **Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods**. Estados Unidos: Pisttsburgo, Gaussian Inc, 2 ed., 1996)

GROSS, E. K. U.; KOHN, W. Time-dependent density-functional theory. **Advances in Quantum Chemistry**, v. 21, p. 255-291, 1990.

GRUENE, P.; RAYNER, D. M.; REDLICH, B.; VAN DER MEER, A. F. G. V.; LYON, J. T.; MEIJER, G.; FIELICKE, A. Structures of neutral Au_7 , Au_{19} , and Au_{20} clusters in the gas phase. **Science**, v. 321, p. 674-676, 2008.

HABERLAND, H. **Clusters of Atoms and Molecules**. Alemanha: Berlim, Springer, v. 1 e 2, 1994.

HÄKKINEN, H. Atomic and electronic structure of gold clusters: understanding flakes, cages and superatoms from simple concepts. **Chemical Society Reviews**, v. 37, n. 9, p. 1847, 2008.

HANWELL, M. D.; CURTIS, D. E.; LONIE, D. C.; VANDERMEERSCH, T.; ZUREK, E.; HUTCHISON, G. R. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics.**, 4:17, 2012.

HAY, P. J.; WADT, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. **The Journal of Chemical Physics**, v. 82, p. 270–283, 1985.

HEGGEN, M.; OEZASLAN, M.; HOUBEN, L.; STRASSER, P. Formation and analysis of core-shell fine structures in pt bimetallic nanoparticle fuel cell electrocatalysts. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 19073–19083, 2012.

HEYD, J.; PERALTA, J. E.; SCUSERIA, G. E. Energy band gaps and lattice parameters evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid functional. **The Journal of Chemical Physics**, v. 123, p. 174101, 2005.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, p. B864-B871, 1964.

HUANG, X.; JAIN, P.; EL-SAYED, I. H.; EL-SAYED, M. A. Gold nanoparticles: Interesting optical properties and recent applications in cancer diagnostics and therapy. **Nanomedicine**, v. 2, p. 681–693, 2007.

HUTCHINGS, G. J. Supported gold and gold palladium catalysts for selective chemical synthesis. **Catalysis Today**, v. 138, p. 09–14, 2008.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. Inglaterra: Chicester, John Wiley e Sons, 2. ed., 2007.

JIANG, Z. Y.; LEE, K. H.; LI, S. T.; CHU, S. Y. Structures and charge distributions of cationic and neutral $Cu_{n-1}Ag$ clusters ($n=2-8$). **Physical Review B**, v. 73, p. 235423, 2006.

JIN, R.; ZENG, C.; ZHOU, M.; CHEN, Y. Atomically precise colloidal metal nanoclusters and nanoparticles: Fundamentals and opportunities. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 18, p. 10346–10413, 2016.

JOHNSTON, R.L. **Atomic and Molecular Clusters**. Inglaterra: Londres, Taylor e Francis, 2002.

LONGO, E.; LA PORTA, F. A. **Recent Advances in Complex Functional Materials**. Suíça: Gewerbestrasse, Springer International Publishing AG, 2017.

KAHN, L. R.; BAYBUTT, P.; TRUHLAR, D. G. Ab initio effective core potentials: Reduction of all-electron molecular structure calculations to calculations involving only valence electrons. **The Journal of Chemical Physics**, v. 65, p.3826-3853, 1976.

KAHN, L. R.; COWAN, R. H.; HAY, P. J. Relativistic effects in ab initio effective core potentials for molecular calculations. Applications to the uranium atom. **The Journal of Chemical Physics**, v. 68, p. 2368, 1978.

KILIMIS, D. A.; PAPAGEORGIOU, D. G. Structural and electronic properties of small bimetallic Ag-Cu clusters. **European Physical Journal D**, v. 56, p. 189–197, 2010.

KITTEL, Charles. **Introduction to Solid State Physics Charles Kittel**. Estados Unidos: John Wiley e Sons, 8 ed., 2005.

KNIZIA, G. Intrinsic atomic orbitals: An unbiased bridge between quantum theory and chemical concepts. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, p. 4834, 2013.

KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. **Reviews of Modern Physics**, v.71, p. 1253, 1999.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133-A1138, 1965.

KOHN, W. Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. **Reviews of Modern Physics**, v. 71, p. 1253, 1999.

KOPER, M. T. M. Electrocatalysis on bimetallic and alloy surfaces. **Surface Science**, v. 548, p. 1–3, 2004.

KRESSE, G.; FURTHMULLER, J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. **Computational Materials Science**, v.6, p. 15-50, 1996.

KUNG, M. C.; DAVIS, R. J.; KUNG, H. H. Understanding Au-Catalyzed Low-Temperature CO Oxidation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 11767–11775, 2007.

KURTH, S.; PERDEW, J. P.; BLAHA, P. Molecular and solid-state tests of density functional approximations: LSD, GGAs, and meta-GGAs. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 75, p. 889-909, 1999.

LATTER, R. Atomic Energy Levels for the Thomas-Fermi and Thomas-Fermi-Dirac Potential. **Physical Review**, v. 99, p. 510–519, 1955.

LEE, Jihang; LU, Wei D.; KIOUPAKIS, Emmanouil. Electronic properties of tantalum pentoxide polymorphs from first-principles calculations. **Applied Physics Letters**, v. 105, n. 20, p. 202108, 2014.

LEI, Y.; MEHMOOD, F.; LEE, S.; GREELEY, J.; LEE, B.; SEIFERT, S.; WINANS, R. E.; ELAM, J. W.; MEYER, R. J.; REDFERN, P. C.; TESCHNER, D.; SCHLOGL, R.; PELLIN, M. J.; CURTISS, L. A.; VAJDA, S. Increased Silver Activity for Direct Propylene Epoxidation via Subnanometer Size Effects. **Science**, v. 328, p. 224–228, 2010.

LEVINE, I. N. **Quantum Chemistry**. Estados Unidos: Prentice Hall College Div, 4 ed., 1991.

LEWARS, Errol G. **Computational Chemistry: Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. New York: Springer, 2. ed., 2011.

LI, X. B.; WANG, H. Y.; YANG, X. D.; ZHU, Z. H. Size dependence of the structures and energetic and electronic properties of gold clusters. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, p. 084505, 2007.

LIM, D.-H.; JO, J. H.; SHIN, D. Y.; WILCOX, J.; HAM, H. C.; NAM, S. W. Carbon dioxide conversion into hydrocarbon fuels on defective graphene-supported Cu nanoparticles from first principles. **Nanoscale**, v. 6, p. 5087–5092, 2014.

LINIC, S.; CHRISTOPHER, P.; INGRAM, D. B. Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. **Nature Mater**, v. 10, p. 911–921, 2011.

MARDIROSSIAN, N.; HEAD-GORDON, M. Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. **Molecular Physics**, v. 115, p. 2315-2372, 2017.

MATTA, C. F.; GILLESPIE, R. J. Understanding and Interpreting Molecular Electron Density Distributions. **Journal of Chemical Education**, v. 79, p. 1141, 2002.

MATTSSON, A. E.; SCHULTZ, P. A.; DESJARLAIS, M. P.; MATTSSON, T. R.; LEUNG, K. Designing meaningful density functional theory calculations in materials science—a primer. **Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering**, v. 13, n. 1, 2004.

MCWILLIAMS, S. F.; BRENNAN-WYDRA, E.; MACLEAD, C.; HOLLAND, P. L. Density functionals calculations for prediction of ^{57}Fe Mossbauer isomer shifts and quadrupole splittings in β -diketiminato complexes. **ACS Omega**, v. 2, n. 6, p. 2594-2606, 2017.

MEI, D.; DAGLE, V. L.; XING, R.; ALBRECHT, K. O.; DAGLE, R. A. Steam reforming of ethylene glycol over MgAl_2O_4 supported Rh, Ni, and Co catalysts. **ACS Catalysis**, v. 6, n. 1, p. 315–325, 2016.

MORGON, N. H.; CUSTÓDIO, R. Teoria do Funcional de Densidade. **Química Nova**, v. 18, p. 44-55, 1995.

MORGON, Nelson H.; COUTINHO, Kaline. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.

MOTL, N. E.; SMITH, A. F.; DESANTIS, C. J.; SKRABALAK, S. E. Engineering plasmonic metal colloids through composition and structural design. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 3823–3834, 2014.

MULLER, C. S.; AUERBACH, H.; STEGMAIER, K.; WOLNY, J. A.; SCHUNEMANN, V.; PIERIK, A. J. **Mossbauer spectroscopy and DFT calculations on all protonation states of the 2FE-2S cluster of the Rieske protein**. Suíça: Springer International Publishing AG, v. 238, p. 102, 2017.

NEESE, F. Quantum chemical calculations of spectroscopic properties of metalloproteins and model compounds: EPR and Mossbauer properties. **Current Opinion in Chemical Biology**, v.7, p. 125-135, 2003.

NEESE, Frank (2018). Software update: The ORCA program system, version 4.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 8, e. 1327, 2017.

NEESE, Frank. The ORCA program system. **Wiley interdisciplinary Reviews - Computational Molecular Science**, v. 2. p. 73-78, 2012.

NEGISHI, Y.; NAKAMURA, Y.; NAKAJIMA, A.; KAYA, K. Photoelectron spectroscopy of gold-silver binary cluster anions ($Au_nAg_m^-$, $2 \leq n + m \leq 4$). **The Journal of Chemical Physics**, v. 115, p. 3657–3663, 2001.

NEUGEBAUER, J.; HICKEL, T. Density functional theory in materials science. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 3, p. 438-448, 2013.

NHAT, P.V.; TAI, T.B. Electronic structure of coinage metal clusters M_{20} ($M = Cu, Ag, Au$) from density functional calculations and the phenomenological shell model. **Chemical Physics Letters**, v. 706, p. 127–132, 2018.

O'BOYLE, N. M.; TENDERHOLT, A. L.; LANGNER, K. M. cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms. **Journal of Computational Chemistry**, v. 29, p. 839-845, 2008.

OLIVEIRA, Antonio J. S. **Estudos de diferentes pseudopotenciais de norma conservada em cálculo de espalhamento de elétrons por molécula**. 1997. 117 f. Tese de Doutorado – Departamento de Física, Unicamp, Campinas, 1997.

PAGE, K.; HOOD, T. C.; PROFFEN, T.; NEDER, R. B. Building and refining complete nanoparticle structures with total scattering data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 44, n. 2, p. 327–336, 2011.

PAL, R.; WANG, L. M.; HUANG, W.; WANG, L. S.; ZENG, X. C. Structural Evolution of Doped Gold Clusters: MAu_x^- (M = Si, Ge, Sn; x = 5-8). **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, p. 3396–3404, 2009.

PARR, R. G.; YANG, W.; **Density Functional Theory of Atoms and Molecules**. Inglaterra, Oxford: Oxford University Press, 1989.

PATRICK, D. L.; FLANAGAN, J. Contact mechanics and bond rupture in chemical force microscopy: a study using atomistic molecular dynamics simulation. **Abstracts of Papers of the American Chemical Society**, v. 221, n. 1, p. U341-U341, 2001.

PEACH, M.; BENFIELD, P.; HELGAKER, T.; TOZER, D. J. Excitation energies in density functional theory: An evaluation and a diagnostic test. **The Journal of Chemical Physics**, v. 128, p. 044118, 2008.

PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLETTI, C. Atoms, Molecules, Solids and Surfaces: Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation. **Physical Review B**, v. 46, p. 6671-6687, 1992.

PERDEW, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. **Physical Review B**, v. 33, p. 8822, 1986.

PERDEW, J.P.; WANG, Y. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. **Physical Review B**, v. 33, p. 8800, 1986.

PERIYASAMY, G.; REMACLE, F. Ligand and solvation effects on the electronic properties of Au₅₅ clusters: A density functional theory study. **Nano Letters**, v. 9, p. 3007–3011, 2009.

PHILLIPS, J.C.; KLEIMANN, L. New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules. **Physical Review**, v. 116, p. 287-294, 1959.

PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; DA SILVA, J. L. F. Density functional theory investigation of 3d, 4d, and 5d 13-atom metal clusters. **Physical Review B**, v. 81, p. 155446, 2010.

RUNGE, E.; GROSS, E. K. U. Density-functional theory for time-dependent systems. **Physical Review Letters**, v. 52, p. 997, 1984.

SCHAFTENAAR, G.; NOORDIK, J. H. Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. **Journal of Computer-Aided Molecular Design**, v.14, p. 123-134, 2000.

SCHATZ, G. C.; VAN DUYN, R. P.; CHAN, G. H.; HICKS, E. M.; ZHAO, J. Plasmonic Properties of Copper Nanoparticles Fabricated by Nanosphere Lithography. **Nano Letters**, v. 7, p. 1947–1952, 2007.

SCHRODINGER, E. An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules. **Die Naturwissenschaften**. v. 28, p. 1049-1070, 1926.

SCHULZ-DOBRICK, M.; JANSEN, M. Supramolecular intercluster compounds consisting of gold clusters and keggin anions. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 22, p. 4498–4502, 2006.

SHAFI, G.; HONG, S.; BERTINO, M.; RAHMAN, T. S. Effect of ligands on the geometric and electronic structure of Au₁₃ clusters. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 28, p. 12072–12078, 2009.

SIMONSEN, S. B.; CHORKENDORFF, I.; DAHL, S.; SKOGLUNDH, M.; SEHESTED, J.; HELVEG, S. Direct observations of oxygen-induced platinum nanoparticle ripening studied by in situ tem. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 23, p. 7968–7975, 2010.

SINGH, N. B.; SARKAR, U. Geometry, chemical reactivity and Raman spectra of gold clusters. **Cogent Chemistry**, v. 1, p. 1–17, 2015.

STAMENKOVIC, V. R.; MUN, B. S.; ARENZ, M.; MAYRHOFER, K. J. J.; LUCAS, C. A.; WANG, G.; ROSS, P. N.; MARKOVIC, N. M. Trends in electrocatalysis on extended and nanoscale Pt-bimetallic alloy surfaces. **Nature Materials**, v. 6, p. 241–247, 2007.

STEPHENS, I. E. L.; BONDARENKO, A. S.; GRONBJERG, U.; ROSSMEISL, J.; CHORKENDORFF, I. Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. **Energy Environ.**, v. 5, p. 6744–6762, 2012.

SUDEEP, P. K.; JOSEPH, S. T. S.; THOMAS, K. G. Selective detection of cysteine and glutathione using gold nanorods. **Journal of the American Chemical Society**, v.127, p. 6516–6517, 2005.

THE WHITE HOUSE, A.A. *Materials Genome Initiative*. Disponível em: <https://obamawhitehouse.archives.gov/mgi/> Acesso em: 29 de abril de 2019.

THOMAS, L. H. The calculation of atomic fields. **Proceedings of the Cambridge Philosophical Society**, v. 23, p. 542-548, 1927.

TORRES, M. B.; FERNÁNDEZ, E. M.; BALBÁS, L. C. Theoretical study of oxygen adsorption on pure Au_{n+1}^+ and doped MAu_n^+ cationic gold clusters for M = Ti, Fe and n = 3-7. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 112, p. 6678–6689, 2008.

VALDEN, M.; LAI, X.; GOODMAN, D. W. Onset of catalytic activity of gold clusters on titania with the appearance of nonmetallic properties. **Science**, v. 281, p. 1647–1650, 1998.

VOLLMER, M.; KREIBIG, U. **Optical Properties of Metal Clusters**. Estados Unidos: Nova Iorque, Springer, 1994.

WANG, L. M.; PAL, R.; HUANG, W.; ZENG, X. C.; WANG, L. S. Observation of earlier two-to-three dimensional structural transition in gold cluster anions by isoelectronic substitution: MAu_n^- (n=8-11; M=Ag,Cu). **The Journal of Physical Chemistry**, v. 132, p. 114306, 2010.

XIA, G. G.; YIN, Y. G.; WILLIS, W. S.; WANG, J. Y.; SUIB, S. L. Efficient stable catalysts for low temperature carbon monoxide oxidation. **Journal of Catalysis**, v. 185, p. 91–105, 1999.

YU, W.; POROSOFF, M. D.; CHEN, J. G. Review of Pt-based bimetallic catalysis: From model surfaces to supported catalysts. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 5780–5817, 2012.

ZHAO, S.; REN, Y.; REN, Y.; WANG, J.; YIN, W. Density functional study of hydrogen interaction on gold and silver-gold clusters. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, p. 4917–4923, 2010.

ZHAO, Y.; LI, Z.; YANG, J. A density functional study on cationic $Au_nCu_m^+$ clusters and their monocarbonyls. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, p. 2329–2334, 2009.

ZHENG, J.; NICOVICH, P. R.; DICKSON, R. M. Highly Fluorescent Noble-Metal Quantum Dots. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 58, p. 409–431, 2006.

ZIEGLER, T. Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics. **Chemical Reviews**, v.91, p. 651-667, 1991.

SEGUNDA PARTE – ARTIGO**4 ARTIGO - A THEORETICAL COMPARISON OF ELETRONIC STRUCTURE AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES OF BIMETALLIC AND SINGLE-COMPONENT SILVER, GOLD AND COPPER CLUSTERS (N = 2-10)**

Theoretical comparison of electronic structure and spectroscopic properties of small bimetallic and single-component silver, gold and copper clusters

Haustin Stelmastchuk,^a Luis Henrique Cardozo Amorin^a and Felipe de Almeida La Porta^{a}*

^aNanotechnology and Computational Chemistry Laboratory (NANOQC), Postgraduate Program in Materials Science & Engineering (PPGCEM), Federal Technological University of Paraná, Avenida dos Pioneiros 3131, 86036-370, Londrina, PR, Brazil.

**felipelaporta@utfpr.edu.br*

<https://orcid.org/0000-0003-0990-7947>

Abstract

This paper presents a detailed theoretical analysis of small clusters Ag_N^v , Au_N^v , Cu_N^v (with $N = 2 - 10$, and $v = \pm 1$) and bimetallic clusters $Ag_M Au_N^v$, $Ag_M Cu_N^v$ and $Au_M Cu_N^v$, with $2 \leq (M + N) \leq 10$, on the basis of the Kohn–Sham density functional theory and time-dependent density functional theory calculations using the BP86 functional with the LanL2DZ basis set, as implemented in ORCA 4.0 code. In particular, the theoretical results are employed to elucidate the effects of size and geometric changes on the electronic structure and spectroscopic properties of such clusters. The theoretical results showed that the all optimization calculations showed the gold cluster preference to adopt two-dimensional geometry up to $N = 9$, while silver and copper clusters at $N > 6$. Silver, gold and copper bimetallic clusters tended to maintain the same geometric pattern as their respective single components. In the Mulliken population analysis, the presence of charge distributions and defined polarities between the atoms of some clusters indicated interaction potentials to polarized ligands. Gap energy analysis from the HOMO-LUMO of the bimetallic clusters showed an oscillation of their values as the cluster size increases. For Ag, Au and Cu decamers, a significant change in the UV-vis spectrum was visualized between ionic and neutral clusters. The ionic decamers exhibited stronger absorption bands above 400 nm and 600 nm. Similarly, a subtle change in UV-vis absorption spectra was visualized in different solvents. Thus, these results are employed to elucidate the effects of size and geometric changes on the electronic structure and spectroscopic properties of these.

Keywords: density functional theory. small clusters. bimetallic. single-components. silver. gold. copper.

Introduction

Computer modeling and simulation have been increasingly used, for example, to aid the research and development of new functional materials. Such strategies, which are generally based on quantum principles, offer an attractive route to investigate the nanoscale behavior of matter, hence contributing to new materials design with tunable properties.^{1,2}

Metal nanoparticles and clusters, such as copper (*Cu*), silver (*Ag*), gold (*Au*) and their diverse combinations, have a pivotal role in many technological applications.¹⁻¹⁷ Interestingly, the physical characteristics and chemical behavior of these small multimetallic clusters impart new properties owing to their behavior under the sub nanometer regime, which is generally very different from that of the corresponding bulk materials¹⁻³.

For this reason, these complex systems have been the target of several syntheses⁴⁻⁷. For instance, Chen et al.⁵ recently explored the combinatorial synthesis of five metallic elements (*Au, Ag, Co, Cu, and Ni*). Moreover, it is well-known that multimetallic nanoparticles and clusters (more specifically based on *Au, Ag, and Cu*) are expected to be advantageous for both catalysis and plasmonics applications,^{1-3,8,9} and could be applied in many conceivable technologies that emerge in the realm of nanotechnology. In addition, these materials exhibit fascinating catalytic properties, which depend on their size and shape.^{1-3,8-11} However, the electronic structure and spectroscopic properties of these systems have not been clearly elucidated. Therefore, we believe that fundamental studies based on computational strategies can, in principle, contribute to the development of more efficient multimetallic systems.

Previously reported theoretical and experimental studies confirm that these clusters have many fields of application.¹²⁻¹⁵ For example, silver clusters are important in catalysis,^{16,17} new electronic materials,^{15,18} and photography.^{18,19} The presence of *Au* clusters has been analyzed in nanocatalysis systems^{20,21} and in optical and magnetic diagnostic devices.^{22,23} These clusters are important in industrial and scientific communities, because they can efficiently catalyze oxidation reactions of carbon monoxide

at low temperatures.^{24,25} Moreover, according to Linic et al.²⁶ and Aslam et al.²⁷, *Au* clusters are promising for the conversion of solar energy to chemical energy when used as photocatalysts. In addition, Zheng et al.²⁸ reported that it is possible to design gold clusters with adjustable optical properties simply by changing their size.

The electronic properties such as vertical ionization potential, vertical electron affinity, HOMO-LUMO gap of homonuclear (*Cu, Ag, Au*) clusters have also been extensively studied.²⁹⁻³⁷ This group possesses valence electron configurations similar to those of simple alkali-metal because of the presence of a single *s* shell valence electron.³⁸⁻⁴⁰ Therefore, the analysis of the physical and chemical properties of these clusters are fundamental to gain a broad insight into the essence of atomic bonding in solids.⁴¹ On the other hand, most analyses are missing a systematic comparison of the atomic arrangement of neutral and charged clusters. Au_N^v ($v = -1, 0, +1$) clusters adopt planar structures and have larger values of N than those in Ag_N^v and Cu_N^v , which primarily differentiates the two cluster types.⁴² The main reason for this difference is attributed to the relativistic effects of the Au 6s orbital.⁴³ The transition from two-dimensional to three-dimensional (3D) structures of small anionic⁴⁴ and cationic⁴⁵⁻⁴⁷ gold clusters occurs with $N = 14$ for Au_N^- and $N = 9$ ⁴⁵ or $N = 7$ ^{46,47} for Au_N^+ . For small neutral gold clusters, this transition happens at $N = 10$.³⁶ Weis et al.⁴⁸ systematized cationic Ag_N^+ clusters with $N < 12$, obtaining 3D structures with different geometries at $N \geq 5$. For small cationic Cu_N^+ copper clusters, Calaminici et al.³⁰ and Guzmán-Ramírez et al.⁴⁹ obtained 3D configuration at $N = 5$, while anionic Cu_N^- at $N > 5$ ⁴⁹ and neutral Cu_N at $N > 6$.⁴⁹ In Cu_N^+ , an electrostatic effect promotes the stabilization relativist wherein the positive charge is more evenly distributed in a 3D structure. In this way, the transition could be expected to occur in smaller clusters sizes.³⁰

In recent years, there has been an increasing interest in the combinative application of density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TD-DFT) for the development of new and more efficient multimetallic systems. In practice, the DFT and TD-DFT calculations involve the use of density-functional approximations (i.e., exchange and correlation contributions) in order to determine, with good precision, the energy of a system of interest. In general, currently, the number of

density-functional approximations available is quite large⁵⁰⁻⁵².

In fact, when transitioning from pure metal clusters to bimetallic nanoalloys $Ag_M Au_N$, $Ag_M Cu_N$ and $Au_M Cu_N$, with $2 \leq (M + N) \leq 10$, there is an increase in complexity due to the presence of two different types of atoms.⁵³ Because of their energetic landscape, the application of these small bimetallic clusters can be challenging, as reported in the literature.^{53,54} For example, Bishea et al.,⁵⁵ by means of resonant two-photon ionization spectroscopy, established the equilibrium bond length and interaction energy for the $AgCu$ dimer. Jiang et al.⁵⁶ calculated geometric and electronic properties of $AgCu_{N-1}$ with $N = 2 - 8$, and predict the bidimensional structure until $N = 6$. James et al.⁵⁷ reported the vertical ionization potential for the mixed $AgCu$ dimer by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. For larger $AgCu$ clusters, Barcaro et al.⁵⁸ confirmed that the high surface segregation of Ag atoms and electronic shell closure are the two driving forces that stabilize the geometry of the cluster. The $AgAu$ and $AuCu$ dimers have been studied using resonant two-photon ionization spectroscopy⁵⁹. Fabbi et al.⁶⁰ studied the $AgAu$ dimer using dispersed fluorescence spectroscopy. The photoelectron spectroscopy of $Ag_M Au_N^-$ ($M + N \leq 4$) clusters was investigated by Negishi et al.⁶¹. Wang et al.⁶² investigated the geometric properties of MAu_n^- ($n = 8 - 11$; $M = Ag, Cu$) clusters combined photoelectron spectroscopy with DFT calculations.

In this study, we have investigated the effect of the size and geometric changes on the electronic structure and spectroscopic properties of $Ag - Au$, $Ag - Cu$, and $Au - Cu$ bimetallic small clusters and their respective single-components *with two to ten atoms*, on the basis of the DFT and TD-DFT. Finally, all our theoretical results in principle agreed with experimental data and literature available. Thus, provide a new perspective on the deeper physicochemical understanding of these compounds, which in turn offers new opportunity for their rational design.

Results and Discussion

Single-Components

The optimized geometries for all single component compounds studied are shown in Figure 1. The silver and copper clusters are found to be planar with $N < 7$, while gold clusters had $N < 10$. Previous theoretical calculation and experimental results are widely available in the literature. The theoretical from the BP86/LANL2DZ^{63,64} level agree well, yielding the following structures: $D_{\infty h}$ for dimers ($N = 2$), D_{2h} for tetramers ($N = 4$), D_{3h} for hexamers ($N = 6$), and D_{2d} for octamers ($N = 8$) and decamers ($N = 10$). The next sections of this work describe in detail the electronic structure, and spectroscopy properties of the clusters studied.

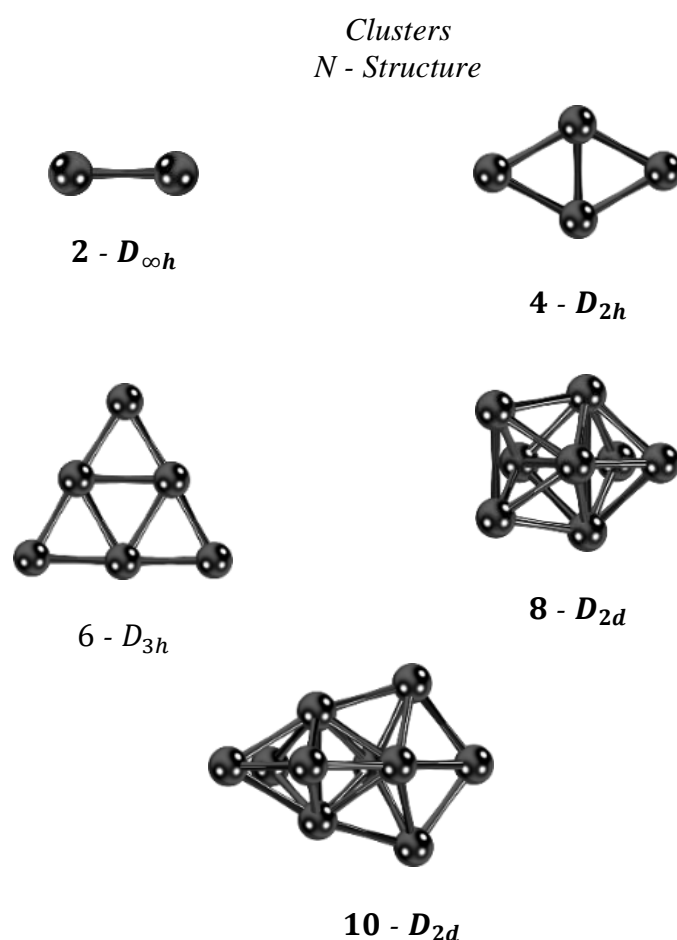


Figure 1. Optimized structures obtained with the BP86/LANL2DZ method for the anionic, neutral, and cationic Ag, Au, and Cu clusters with their size in the range from two to ten atoms.

Experimentally, the bond length for the silver, gold, and copper dimers (clusters with $\mathbf{N} = 2$) are related by the literature to be 2.530-2.534 Å^{65,66}, 2.470 Å⁶⁷ and 2.219-2.220 Å^{31,68}, respectively. For the tetramers ($\mathbf{N} = 4$) the calculated results pointed for two structures: the first being the rhombic structure (\mathbf{D}_{2h}), and the second being in “Y-shape” form (\mathbf{C}_{2v}). From the method imposed in this work, the global minimum was obtained with \mathbf{D}_{2h} for the \mathbf{Ag}_4 and \mathbf{Cu}_4 . An interesting case occurred with the \mathbf{Au}_4 . Hakkinen et al.⁴³, Wang et al.⁶⁹, Dong-Dong et al.⁷⁰, and Singh and Sarkar³⁶ predict that the most stable geometry for this same cluster is \mathbf{C}_{2v} structure. However, employing the BP86/LANL2DZ^{63,64} method, the error is in the third decimal case (see supporting Information). In this way, this work adopted \mathbf{D}_{2h} structure for the gold tetramer. Clusters with six atoms (hexamers) also show a uniformity concerning the global minima for every composition assuming \mathbf{D}_{3h} structures. Fernandez et al.⁴² claim that the transitions from 2D to 3D geometries in Ag and Cu clusters occurs at $\mathbf{N} > 6$. This bidimensional preference can be found, too, in earlier studies.^{25, 28, 30, 38-39, 66, 68-69, 73-75} The octamers (clusters with $\mathbf{N} = 8$) case is interesting because silver and copper clusters prefer to be 3D while the gold prefers to be two dimensional. The ground-state structure for \mathbf{Ag}_8 and \mathbf{Cu}_8 is with \mathbf{D}_{2d} symmetry^{32,42,71,72}, but for \mathbf{Au}_8 is a capped planar rhombus with \mathbf{D}_{4h} symmetry³⁶ (see supporting Information). Hakkinen et al.⁴³ report that the tendency of gold clusters to adopt planar structures may be attributed to the relativistic effects. The main reason for that, as described by Hakkinen et al.,⁴³ is a strong hybridization of 5d electrons and 6s orbitals due to relativistic effects allow 5d electrons to easily participate in bonding. Singh and Sarkar³⁶, claim that the transition from two dimensional to 3D gold clusters structures occurs at $\mathbf{N} > 9$. For subsequent calculations, the \mathbf{D}_{2d} symmetry was adopted for all the octamers. The bigger clusters studied in this work are the with ten atoms (decamers). The global minima for Ag and Cu are a \mathbf{D}_{2d} structure while for Au it is the other (as shown in supporting Information). This is according to Singh and Sarkar³⁶, Assadollahzadeh et al.³⁵, Fournier⁷³, and Zhu et al.⁷⁴. By means comparison, the \mathbf{D}_{2d} structure was adopted for all the decamers in study. The calculated equilibrium bond length average (\mathbf{d}_{avg}) for these ionics and neutral are shown in Figure 2.

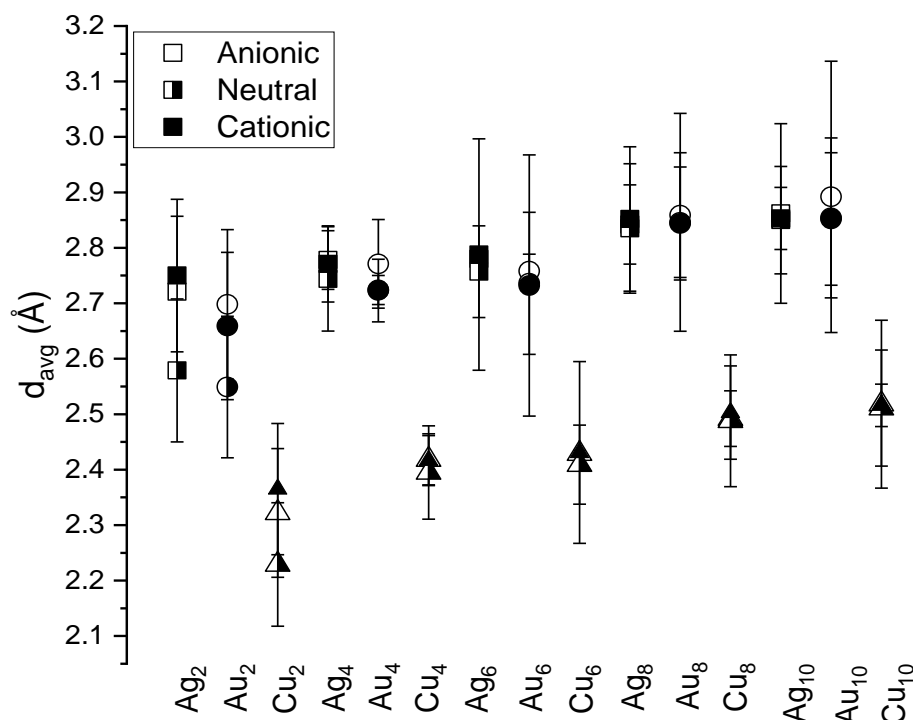


Figure 2 – Calculated equilibrium bond length for ionics and neutrals \mathbf{Ag}_{2N} , \mathbf{Au}_{2N} , \mathbf{Cu}_{2N} clusters with $N = 1 - 5$.

When compared with the theoretical literature and experimental works, the results plotted in Figure 2, agrees well for all the clusters studied. For the dimers^{29,30,32,37,41,54,75,76} and tetramers^{30,32,34,37,42,54,69,73,77–80}. In the case of \mathbf{Ag}_6 , Chen et al.⁷⁷ obtained an average distance of 2.756 Å, Li et al.³⁴ found 2.733 Å for the \mathbf{Au}_6 , and of the \mathbf{Cu}_6 , Jug et al.⁸⁰ calculated 2.431 Å. For the octamers, \mathbf{Ag}_8 2.700–2.740 Å^{73,79}, \mathbf{Au}_8 2.690–2.774 Å⁶⁹, and \mathbf{Cu}_8 2.350–3.225 Å^{32,37,80} and decamers \mathbf{Ag}_{10} , \mathbf{Au}_{10} , and \mathbf{Cu}_{10} are 2.710–2.740 Å^{73,79}, 2.852–2.892 2.790 Å⁶⁹, and 2.480–2.630 Å⁷⁴, respectively.

It is known that interaction energy is known to be a critical quantity that can be used to investigate the ability of nanoparticles to stabilize as a metal cluster. Higher values of this energy are related to stronger connections within the cluster. Thus, the mechanical strength of clusters can be measured^{16,81}. The calculated interaction energy results for the Ag, Au and Cu clusters are shown in Figure 3. These results

are as expected: increasing cluster size decreases energy (more stable).

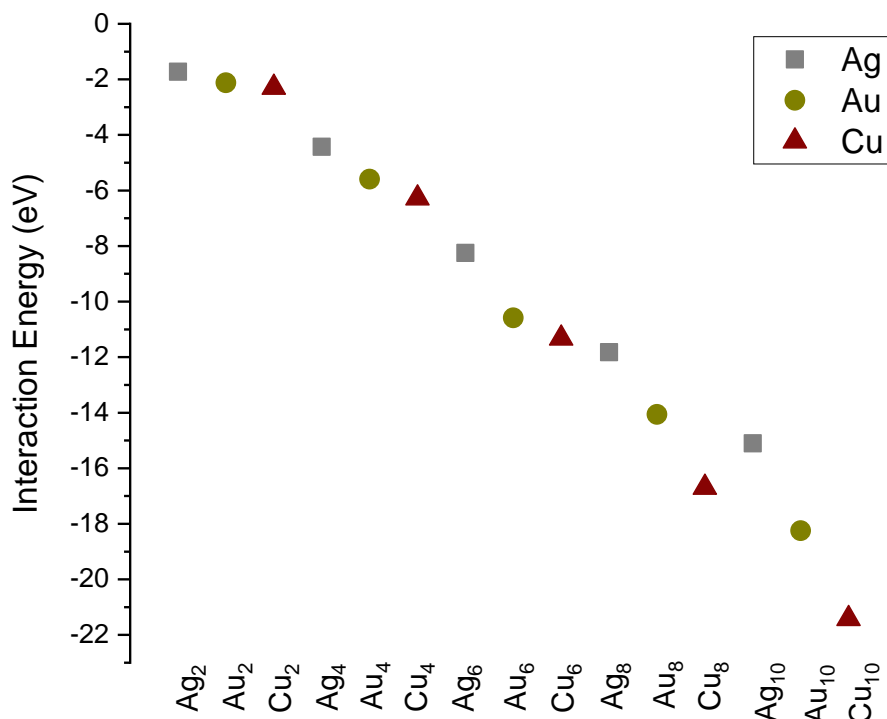


Figure 3 – Calculated interaction energy of Ag, Au and Cu single-components clusters.

Bimetallic

In the next section are discussed the geometries for bimetallic ionics and neutrals Ag-Au, Ag-Cu, and Au-Cu clusters. The initial configurations are optimized according to their single-components structure studied.

Bimetallic Ag-Au clusters: Geometries and Energetics

The ionic and neutral $\mathbf{Ag}_M\mathbf{Au}_N$ clusters (with $2 \leq (M + N) \leq 10$) are displayed in Figure 4. They

are presented with the lowest energy structure among their combinations.

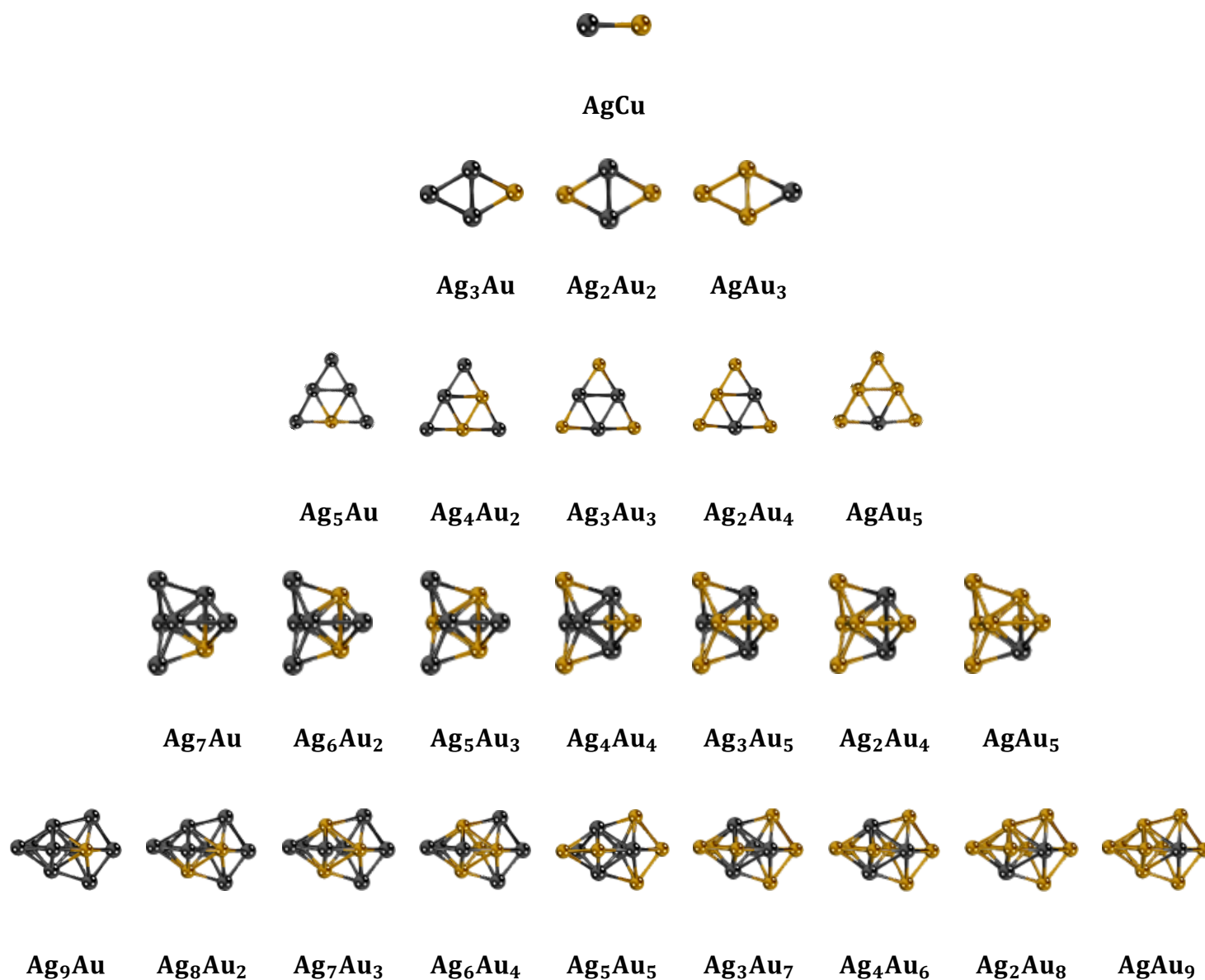


Figure 4 – Optimized geometry for Silver-Gold bimetallic clusters with two to ten atoms. Silver-colored spheres represent Ag atoms while yellow-colored spheres represent Au atoms.

Experimentally it is known that the bimetallic **AgAu** dimer has an equilibrium bond length of 2.500 Å⁶⁰. The theoretical literature presented an average of 2.550–2.570 Å^{41,75}. For the **Ag₃Au** cluster, a planar rhombus (Figure 3) with the lowest energy and a planar quadrilateral were optimized. The dopant Au atom substitutes different sited Ag atoms of the silver tetramer. Therefore, a difference of 0.019 Å exists between

them. In the case of AgAu_3 cluster, this difference is lower, 0.004 \AA . According to Ding et al.⁴¹, the planar rhombus for bimetallic silver-gold is the most stable structure. Overall, gold atoms demonstrate a clear tendency to occupy the acute angles of this structure while silver atoms are preferably situated on the obtuse ones thus maximizing the number of Ag–Ag bonds. As already said, the transition point of pure silver clusters from 2D to 3D structure appears at $N > 6$ ⁷³. It is earlier than that ($N > 9$ ³⁶) of pure gold clusters because the s-d hybridization of silver differs from gold. According to Ding et al.⁴¹ the bimetallic Ag_6Au cluster also has a transition point. Analyzing the results, the d_{avg} grows as the number of atoms increases. Zhao et al.⁷⁵ related that all of the lowest energy isomers of Ag_2Au_N ($N = 1 - 8$) substituted structures of the corresponding ground-state Au_N ($N = 3 - 10$) clusters. Ding et al.⁴¹ found the lowest-energy isomers of Ag_MAu ($M = 1 - 8$) are of the Au-substituted structures of the corresponding ground-state Ag_{N+1} clusters. Concerning bimetallic silver-gold cluster, the silver atom trends to occupy central site in the cluster. Hence, the d_{avg} calculated for all the bimetallic ionic and neutral silver-gold clusters studied are showed in Figure 5. Overall, the anionic clusters had the highest values of d_{avg} .

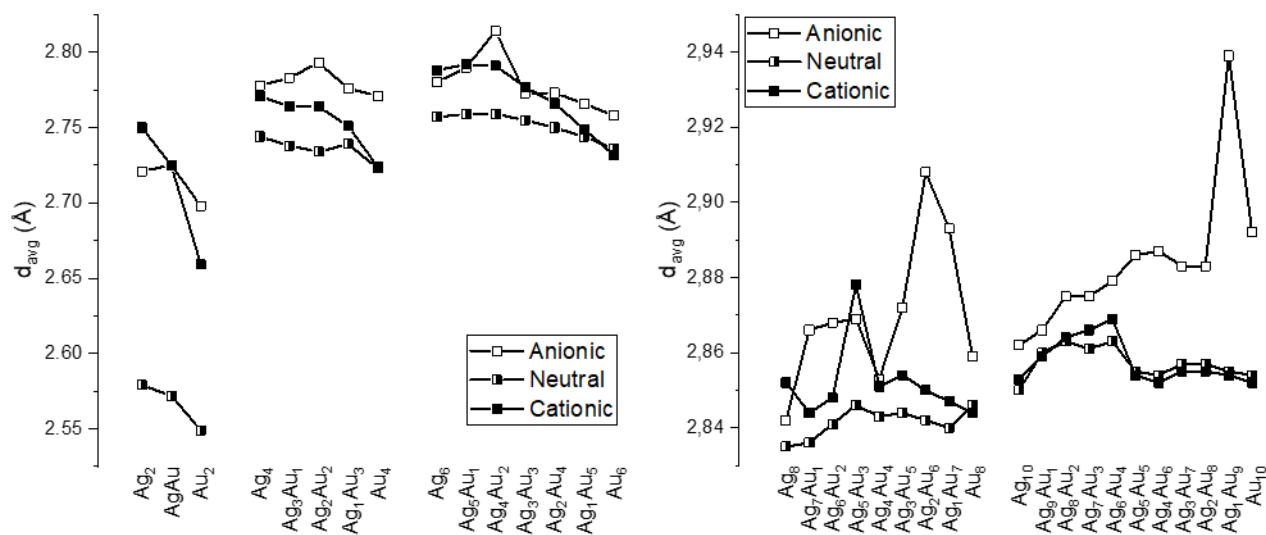


Figure 5 – Equilibrium bond length average calculated for the ionic and neutral silver-gold clusters studied.

The calculated interaction energy results for the Ag-Au bimetallic clusters are shown in Figure 6. It is noted that the Au atom stabilizes Ag because the interaction energy decreases when Au is inserted into

the cluster.

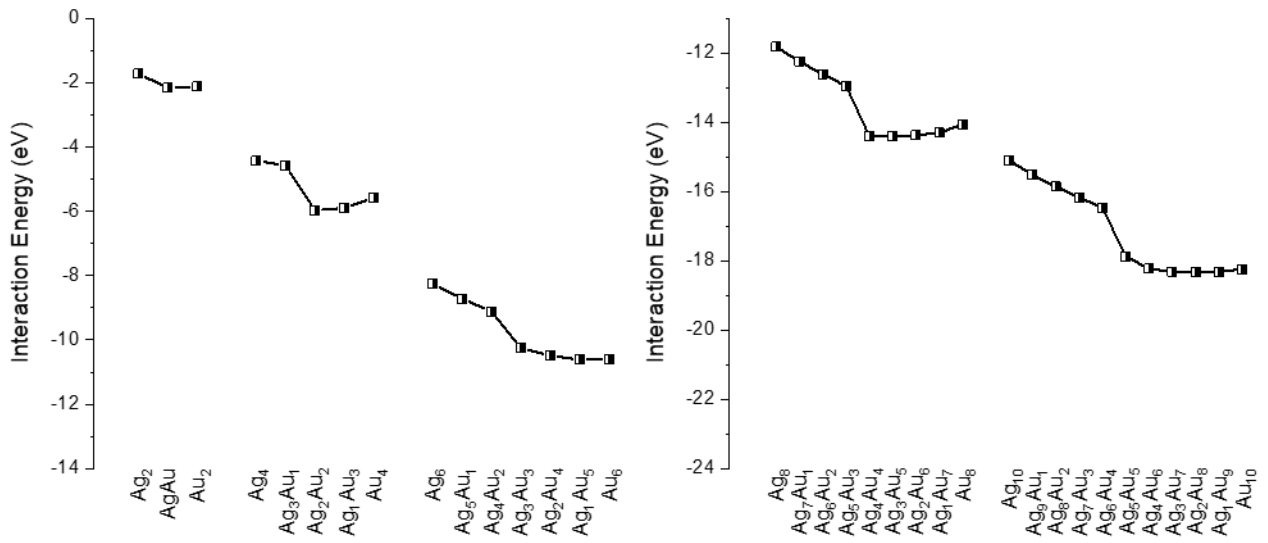


Figure 6 – Interaction energy of bimetallic Ag-Au clusters.

Bimetallic Ag-Cu clusters: Geometries and Energetics

Each size of the ionic and neutral Ag_MCu_N clusters (with $2 \leq (M + N) \leq 10$) in study are shown in Figure 7. They are presented with the lowest energy structure among their combinations.

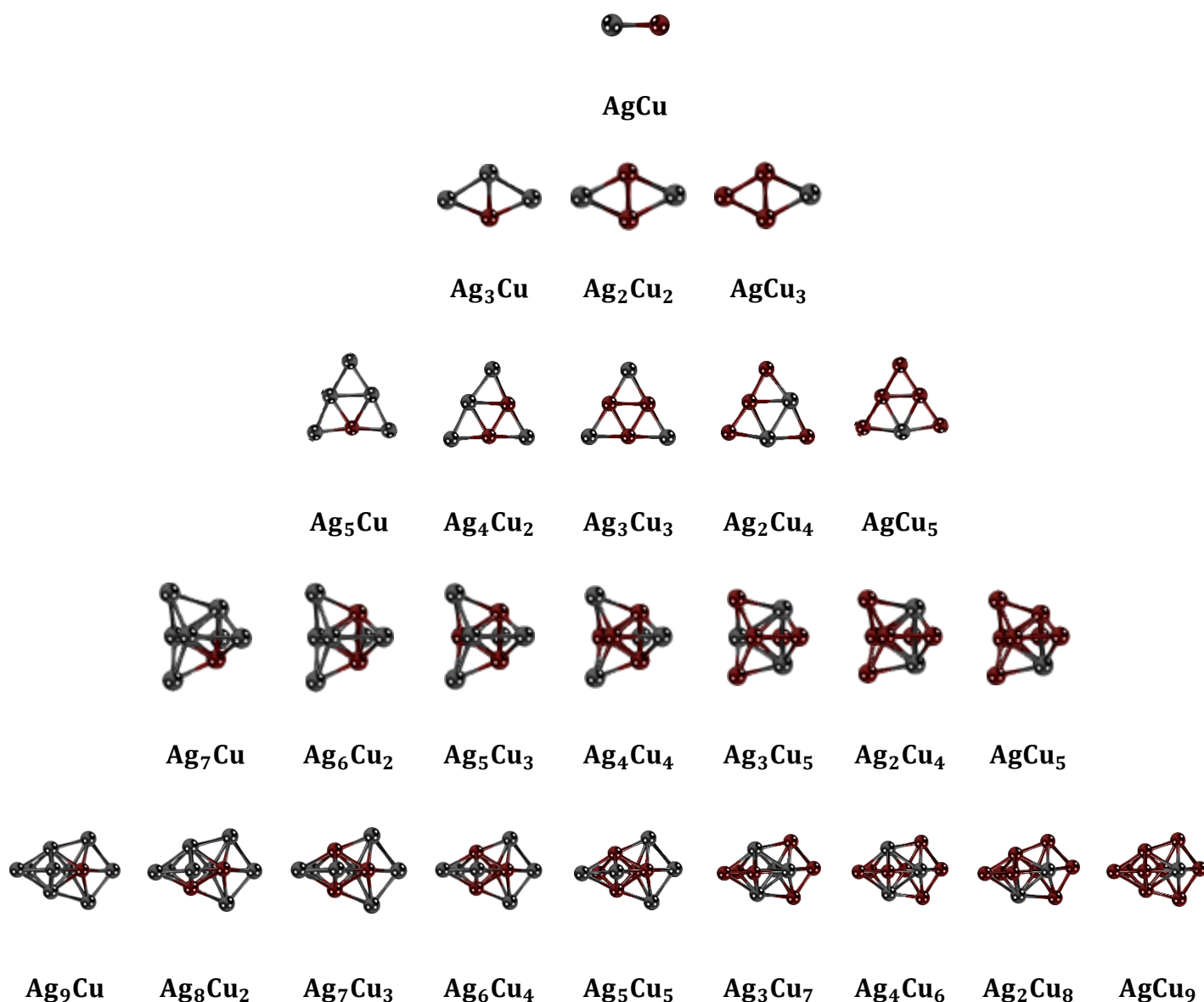


Figure 7 – Optimized geometry for Silver-Gold bimetallic clusters with two to ten atoms. Silver-colored spheres represent Ag atoms while brown-colored spheres represent Cu atoms.

For the **AgCu** dimer, Bishea et al.⁵⁵ have experimentally determined an equilibrium bond length of 2.374 Å. The bimetallic silver-copper tetramers follow the same trend from the single-component and assume a planar rhombus D_{2h} structure. In the case of **Ag₃Cu**, the dopant Cu atom occupies the obtuse angle while for the **AgCu₃** cluster, silver prefers the acute angle. This agrees with earlier studies done by Jiang et al.⁵⁶ and Kilimis et al.⁵⁴ An interesting case occurred in the **Ag₅Cu** cluster: there is a transition from 2D to 3D structure. According to Ding et al.⁴¹, at $N = 5$ happens this transition and the copper atom

tends to occupy the central position. So, the 3D geometry (supporting information) with C_{5v} symmetry was obtained from the Ag_6 cluster (Figure 1). In the case of the bimetallic octamer Ag_7Cu , these authors found C_s symmetry like more stable. However, by means the comparison, was adopted the same structure for all the bimetallic clusters in study.

Thus, the calculated d_{avg} values for all silver-copper clusters are shown in Figure 8. The bimetallic dimer exposed 2.401-2.548 Å (2.390-2.433 Å^{41,54}). In this case, the cationic cluster has the highest average value. In addition, the Ag_2Cu_2 cluster, presented an d_{avg} of 2.558 Å (anionic), 2.526 Å (neutral) and 2.555 Å (cationic). As previous silver-gold bimetallic tetramers, the anionic clusters had the highest values. In Figure it is clear that, as the size of the cluster increases, so does its d_{avg} . So, for the hexamers, the cationic clusters presented the highest values. In the case of octamers, the cationic clusters from Ag_7Cu to Ag_4Cu_4 clusters while the anionic, from Ag_3Cu_5 to $AgCu_7$. Overall, the d_{avg} drops when Cu atom are added to clusters.

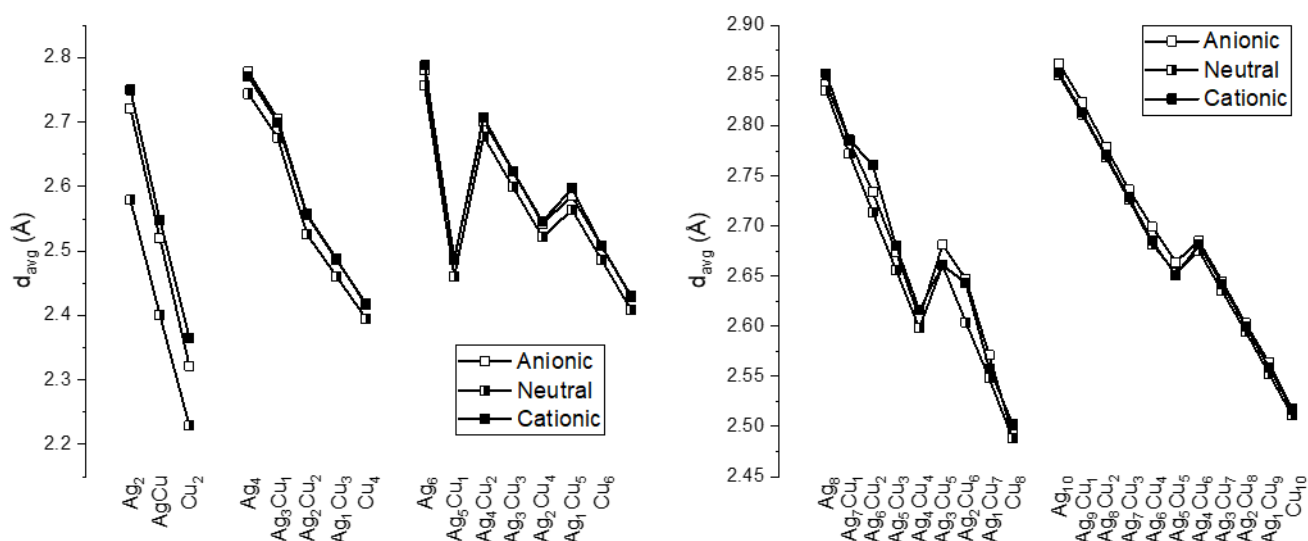


Figure 8 – Equilibrium bond length average calculated for the ionic and neutral silver-copper clusters studied.

The calculated interaction energy results for the Ag-Cu bimetallic clusters are shown in Figure 9. It is noted that the Cu atom decreases the interaction energy to the medium that is inserted into the cluster.

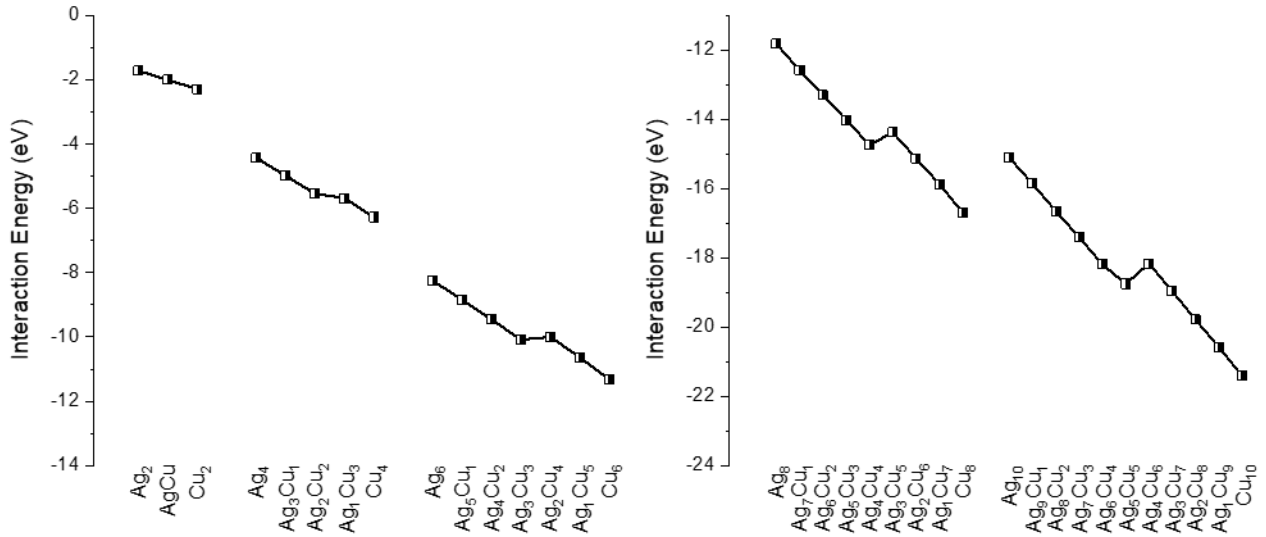


Figure 9 – Interaction energy of bimetallic Ag-Cu clusters.

Bimetallic Au-Cu clusters: Geometries and Energetics

The ionic and neutral $\mathbf{Au}_M\mathbf{Au}_N$ clusters (with $2 \leq (M + N) \leq 10$) are showed in Figure 10. As in the previous bimetallic alloys studied in this paper, they are in the lowest energy configuration among their different combinations.

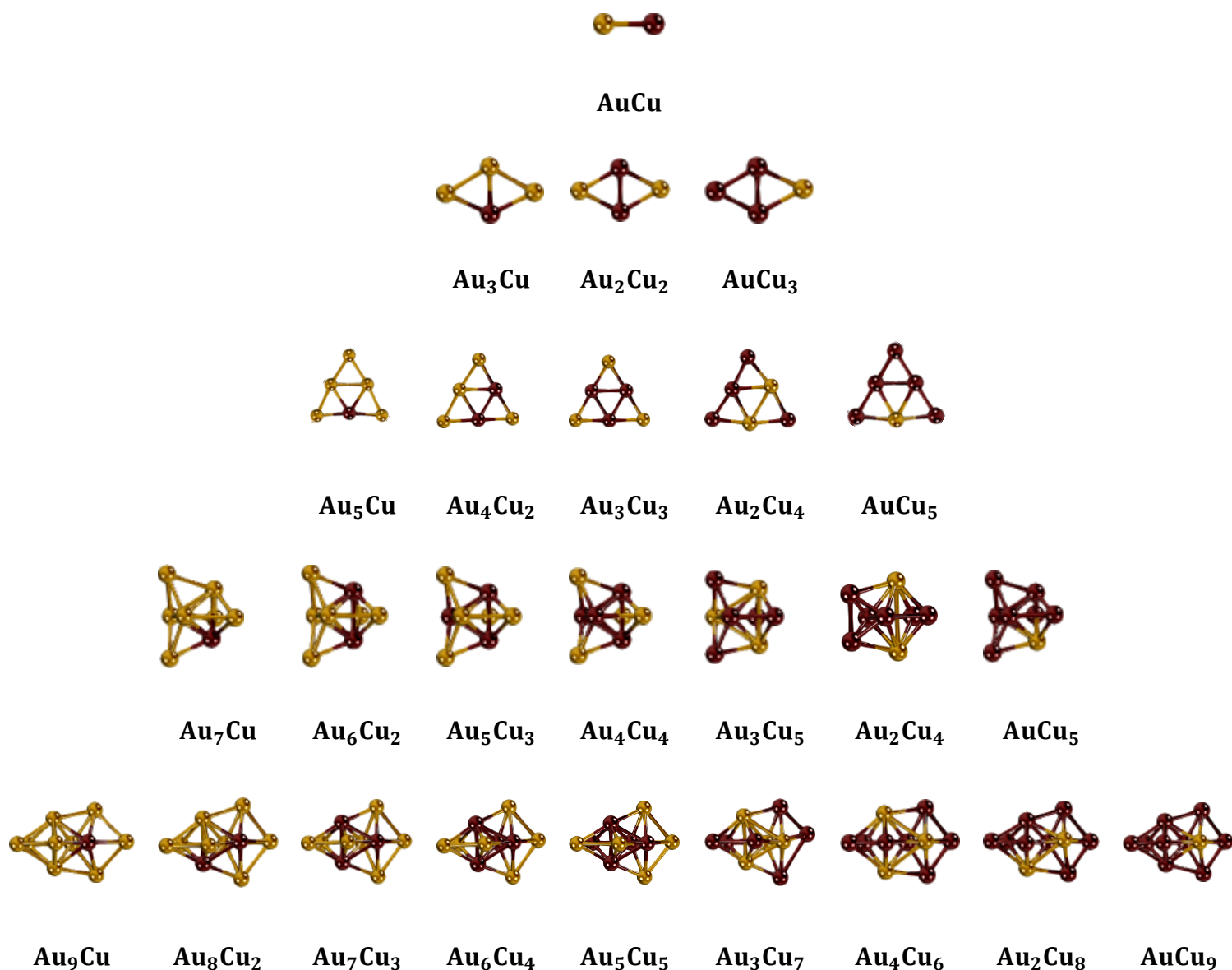


Figure 10 – Optimized anionic, neutral, and cationic $\mathbf{Au}_M\mathbf{Cu}_N^v$ clusters (with $2 \leq (M + N) \leq 10$ and $v = \pm 1$). Yellow-colored spheres represent Au atoms while brown-colored spheres represent Cu atoms.

In the experimental work did by Bishea et al.⁸², the **AuCu** dimer had an equilibrium bond length of 2.330 Å. Theoretically, Zhao et al.⁷⁵ calculated 2.380 Å agreeing well with the \mathbf{d}_{avg} of 2.383 Å at the BP86/LANL2DZ (Figure 8). Gold-copper bimetallic tetramers had the same lower energy configuration as silver-gold and silver-copper tetramers. This fact may be explained because these elements belong to the same family in the periodical table (1B) having a similar electronic structure. In the case of the **Au₃Cu** cluster, were calculated an \mathbf{d}_{avg} of 2.625-2.681 Å (ionic) and 2.616 Å (neutral). The dopant **Cu**, when

compared with the Ag_3Cu cluster, demonstrate the same tendency to occupy the obtuse angle. The main reason for this is to maximize the number of Cu-Cu bonds. In the case of AuCu_3 cluster, the gold atom occupies the acute angle like in the Ag_3Au cluster. As in the previous alloys, the negative tetramers had the largest distance value.

Zhao et al.¹⁴ related that the cationic and neutral Au_N cluster tends to be planar until $N = 6$ caused by the relativistic effect (sd electron hybridization). In contrast, the copper atom hasn't that trending to transform in 3D sooner¹⁴. It is noteworthy that with the addition of only one copper atom, the sd electron hybridization of gold is predominant resulting in a 2D geometry^{36,43}.

In the Figure 11, adding copper atom until the maximum N value correspondent to each structure, the d_{avg} decreases. Overall, gold-copper anionic clusters presented the highest d_{avg} values. The copper atom trends to occupy the central position in the all structures. Comparing all the bimetallic alloys here studied, the silver-copper alloy presented the higher d_{avg} .

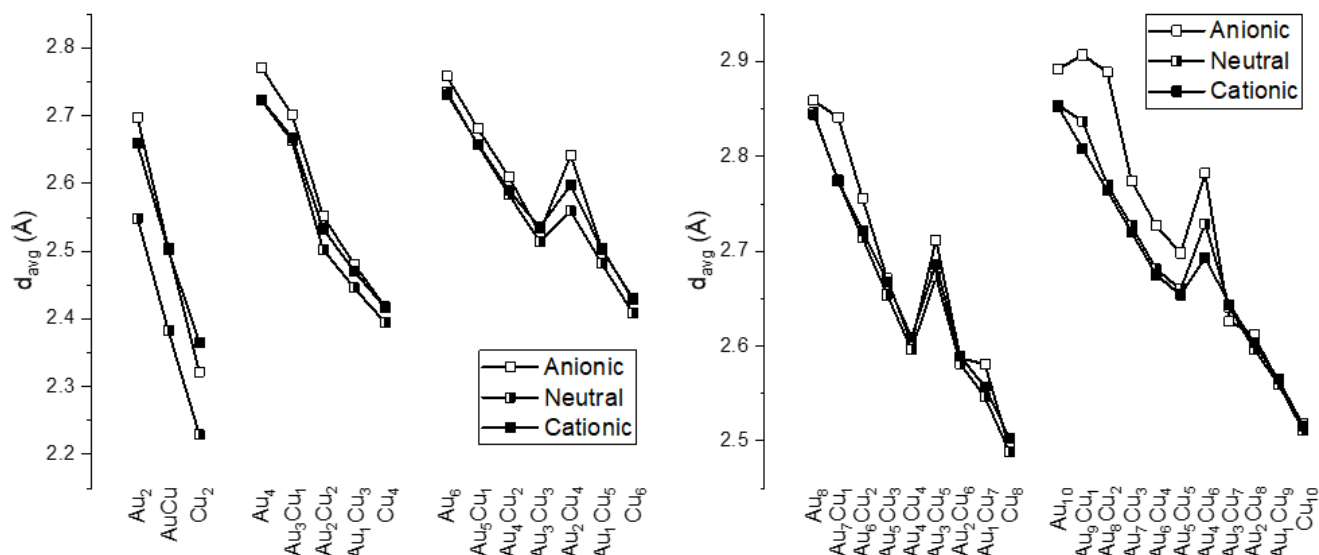


Figure 11 – Equilibrium bond length average calculated for the ionic and neutral silver-copper clusters studied.

The calculated interaction energy results for Au-Cu bimetallic clusters are shown in Figure 12. Now,

the Cu atom is the one that decreases the interaction energy as it is inserted into the cluster.

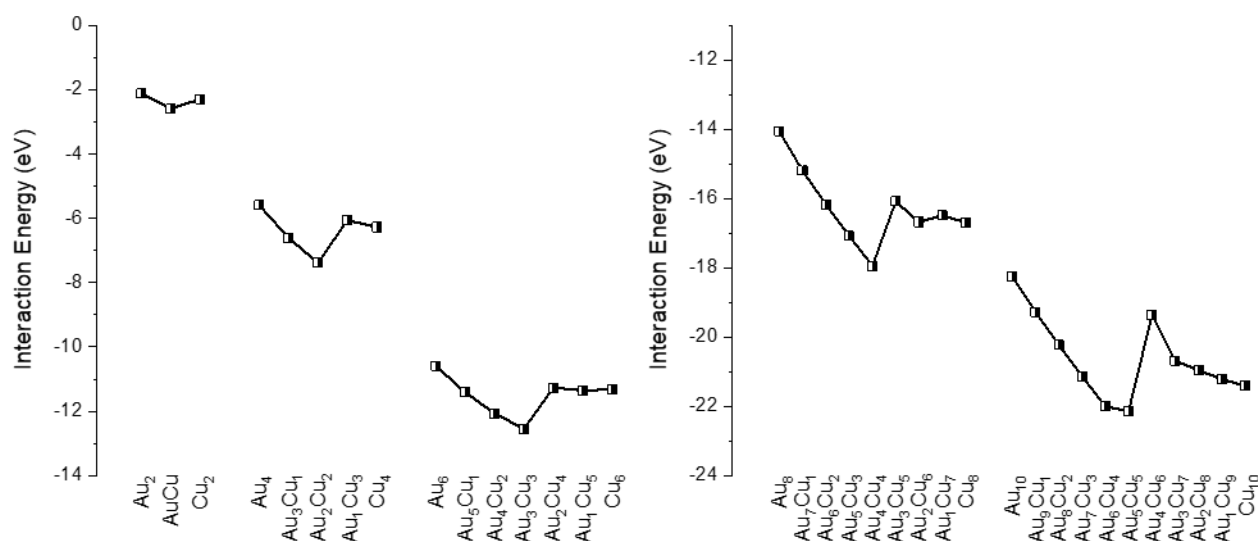


Figure 12 – Interaction energy of bimetallic Au-Cu clusters.

Harmonic vibrational frequency – Infrared (ω_0)

Harmonic vibrational frequency – Infrared (ω_0) calculations were performed for all the optimized geometries. No imaginary frequencies were found realizing a minimum local on the energy potential surface⁸³. The calculated ω_0 for silver, gold, and copper single-components are listed in Table 1.

Bonacic-Koutecky et al.⁸⁴, and Legge et al.⁸⁵, related that the accurate frequency calculation may be associated with the choice of the exchange-correlation functional. In the case of the dimers, the calculated ω_0 are underestimates employing the generalized gradient approximation (GGA). This is according to the early study did by Kilimis et al.⁵⁴

Each one of tetramers and hexamers single-components generated six and twelve vibrational modes, respectively. The octamers generated eighteen vibrational modes; the decamers, twenty-four. For the **Ag₄** cluster, the experimental work did by Fielicke et al.⁸⁶ observed two picks in 163.00 cm^{-1} and 196.00 cm^{-1} . At BP86/LANL2DZ^{63,64} level, employed in this work, there are three values up of 100 cm^{-1} (104.50, 162.00 and 183.97 cm^{-1}). Overall, the results presented are like in theoretical literature and underestimated

to the experimental works (Table 1).

For the bimetallic ionic dimers, all the ω_0 calculated, in this work, were underestimates compared with experimental values (Table 1). However, it is very similar to the results already calculated by the theoretical literature. The ω_0 values of each bimetallic dimer are intermediate values between its single-components.

Table 1. Results of the calculated lower-higher $\omega_0(\text{cm}^{-1})$ at level BP86/LANL2DZ for the single-components of silver, gold, and copper cluster and bimetallic dimers.

Cluster	Anionic	Neutral	Cationic	Experimental and theoretical values
Ag₂	136.16	185.56	132.59	172.10-207.00 ^{41,54,87}
Au₂	122.56	170.36	139.20	169.00-191.00 ^{36,67,75}
Cu₂	218.88	264.16	206.76	236.00–301.00 ^{32,41,54}
AgAu	129.16	183.56	135.81	177.00-232.00 ^{41,75}
AgCu	171.26	229.17	165.74	216.6-255.40 ^{41,54 67}
AuCu	180.55	239.88	195.42	242.00-248.00 ^{75 82}
Ag₄	33.11–151.40	35.27–183.97	16.72–170.01	45.00-216.00 ^{73,86}
Au₄	30.35–132.35	32.36–161.83	17.30–152.27	34.50-167.20 ⁸⁸
Cu₄	64.20–212.40	57.36–256.52	43.35-233.39	50.00-257.00 ³⁰
Ag₆	34.23–171.29	30.93–188.07	08.24–170.07	22.50-166.40 ⁷³
Au₆	27.06–157.12	31.30–176.21	31.72–176.10	32.40-176.00 ³⁶
Cu₆	22.85–234.90	29.92–260.60	32.67–245.45	37.00-279.00 ⁸⁰
Ag₈	50.08–154.15	49.09–162.48	47.15–158.33	56.00-196.00 ⁷³
Au₈	18.05–32.32	30.71–139.70	12.15–138.29	-----
Cu₈	64.52–14.93	63.53–220.76	18.05–213.89	61.00-258.00 ⁸⁰
Ag₁₀	28.94–155.25	38.87–160.32	35.02–165.34	35.00-198.00 ⁷³
Au₁₀	21.36–147.80	22.80–143.33	22.86–150.12	-----
Cu₁₀	47.45–220.88	54.07–223.30	46.86–225.51	50.00-200.00 ⁷⁴

In the case of the bimetallic tetramers, the cationic **Ag₃Au** cluster presented an overestimated value of ω_0 compared with their respective single-components. The anionic/cationic **AgAu₃** cluster,

underestimated its value (Table 2). For the silver-copper and gold-copper bimetallic tetramers, the calculated values of ω_0 exhibited intermediate values between their single-components.

Table 2. Calculated lower-higher $\omega_0(\text{cm}^{-1})$ for the bimetallic silver-gold, silver-copper, and gold-copper tetramers.

Cluster	Anionic	Neutral	Cationic
Ag₃Au	31.52–148.86	33.78–180.79	19.37–167.80
Ag₂Au₂	41.23–143.86	41.59–173.80	31.40–167.17
AgAu₃	30.03–145.79	32.77–168.16	13.87–152.02
Ag₃Cu	40.17–186.89	42.55–218.25	22.61–196.83
Ag₂Cu₂	43.57–189.96	46.35–249.67	24.76–225.06
AgCu₃	50.01–209.87	49.52–226.89	29.27–207.05
Au₃Cu	37.49–230.64	40.79–209.63	23.35–186.84
Au₂Cu₂	42.00–200.69	44.71–225.34	22.86–212.93
AuCu₃	50.69–202.70	52.04–232.78	36.74–220.85

For the hexamers (Table 3), the cationic silver-gold and silver-copper presented intermediate values of ω_0 between their single-components. For their respective anionic clusters, the ω_0 for the **Ag₄Au₂** and **Ag₃Cu₃** clusters were underestimated while, for the **Ag₅Cu**, **Ag₄Cu₂**, and **AgCu₅** clusters were overestimated. Concerning the bimetallic ionic gold-copper hexamers, nonintermediate value was found as for the other neutral clusters.

Table 3. Calculated lower-higher ω_0 (cm^{-1}) for the bimetallic silver-gold, silver-copper, and gold-copper hexamers.

Cluster	Anionic	Neutral	Cationic
Ag₅Au	32.61–181.52	31.34–184.03	8.98–171.34
Ag₄Au₂	21.83–166.07	31.47–177.34	19.81–161.07
Ag₃Au₃	32.00–176.13	27.73–198.40	21.83–178.85
Ag₂Au₄	30.40–181.44	28.51–192.66	17.68–184.34
AgAu₅	30.82–170.27	26.69–182.80	20.87–189.21
Ag₅Cu	36.46–210.81	33.27–225.48	15.73–186.88
Ag₄Cu₂	38.14–218.95	25.04–235.04	31.97–234.11
Ag₃Cu₃	14.52–215.63	35.15–235.10	24.40–221.26
Ag₂Cu₄	30.72–238.46	26.80–250.30	22.73–224.79
AgCu₅	34.83–243.11	31.78–259.95	17.96–256.38
Au₅Cu	28.23–225.93	32.56–235.64	28.33–239.19
Au₄Cu₂	29.88–244.16	38.24–256.20	38.69–258.24
Au₃Cu₃	38.18–231.57	42.24–263.15	40.42–263.86
Au₂Cu₄	35.37–234.66	23.07–238.74	8.09–218.19
AuCu₅	22.62–254.41	37.57–252.60	22.22–246.75

The Table 4 shown the ω_0 calculated in this work for all the bimetallic octamers. Except for the **Au₂Cu₆** and **AuCu₇** clusters, all the ω_0 were underestimated to their single-components. For the anionic octamers, the ω_0 were underestimated in the **AgAu₇**, **Au₇Cu**, **Au₅Cu₃**, and all the silver-copper clusters. In the case of cationic octamers, excluded the **Ag₅Au₃** and **Ag₂Cu₆** clusters presented an intermediate value of the ω_0 . Referring to copper-gold bimetallic clusters, most of the ω_0 calculated were overestimated.

Table 4. Calculated lower-higher $\omega_0(\text{cm}^{-1})$ for the bimetallic silver-gold, silver-copper, and gold-copper octamers.

Cluster	Anionic	Neutral	Cationic
Ag₇Au	20.13–151.21	30.10–157.67	26.28–160.05
Ag₆Au₂	22.26–153.04	26.46–154.81	40.13–155.53
Ag₅Au₃	26.21–152.20	21.26–151.62	8.80–149.51
Ag₄Au₄	28.99–170.28	28.45–150.79	33.10–162.11
Ag₃Au₅	21.97–147.15	27.17–150.21	27.40–179.08
Ag₂Au₆	18.48–140.90	25.46–145.42	27.86–174.57
AgAu₇	16.67–138.02	23.60–141.63	23.87–170.36
Ag₇Cu	32.70–183.12	32.96–183.60	31.27–216.92
Ag₆Cu₂	31.57–195.67	30.59–198.06	37.28–207.78
Ag₅Cu₃	31.31–210.49	34.27–206.22	22.67–199.62
Ag₄Cu₄	34.68–228.66	34.74–213.46	19.41–209.82
Ag₃Cu₅	6.99–204.68	40.96–201.85	37.73–208.86
Ag₂Cu₆	45.21–205.96	40.50–211.34	47.24–215.48
AgCu₇	33.52–212.06	44.30–217.87	35.99–216.60
Au₇Cu	10.85–184.52	22.27–178.15	26.35–183.74
Au₆Cu₂	20.22–203.69	23.87–191.40	38.58–206.15
Au₅Cu₃	7.05–223.60	28.73–197.93	30.13–210.87
Au₄Cu₄	28.75–226.32	30.43–203.07	22.61–206.60
Au₃Cu₅	25.49–206.63	19.51–202.61	16.39–203.70
Au₂Cu₆	51.76–219.78	56.59–214.72	63.43–222.76
AuCu₇	19.45–206.71	42.90–215.51	40.98–210.23

The ω_0 calculated for the larger clusters of this work are presented in Table 9. For the bimetallic silver-gold and gold-copper clusters, the anionic clusters presented the most of the ω_0 underestimated. In relation to the silver-copper clusters, as copper atom number increases to $\mathbf{N} = 5$, all the ω_0 calculated were underestimated. From $5 < \mathbf{N} < 10$, the results shown intermediate values, excluded the cationic **Ag₄Cu₆** cluster. Only two clusters presented values of the ω_0 overestimated, namely: anionic **Ag₄Au₆** and cationic **Ag₄Cu₆** clusters. Overall, the most clusters exhibited intermediate values between their single component.

Table 9. Calculated lower-higher ω_0 (cm^{-1}) for the bimetallic silver-gold, silver-copper, and gold-copper decamers.

Cluster	Anionic	Neutral	Cationic
Ag₉Au	24.21–157.10	23.15–164.80	32.08–161.12
Ag₈Au₂	21.89–152.34	21.84–159.24	29.22–157.52
Ag₇Au₃	15.97–153.63	27.17–153.16	25.44–153.96
Ag₆Au₄	16.43–146.41	20.18–148.83	19.98–151.55
Ag₅Au₅	24.39–164.15	30.97–163.39	29.75–168.24
Ag₄Au₆	29.41–163.12	30.21–158.66	28.73–163.79
Ag₃Au₇	20.89–155.45	29.21–158.33	27.68–159.73
Ag₂Au₈	20.00–148.31	27.64–152.79	26.56–155.68
AgAu₉	17.83–154.80	25.93–147.51	24.79–152.63
Ag₉Cu	25.51–184.92	29.98–184.47	33.19–191.27
Ag₈Cu₂	25.83–190.82	35.96–197.89	33.15–200.55
Ag₇Cu₃	19.19–197.32	33.82–206.70	31.98–208.77
Ag₆Cu₄	18.44–202.55	34.71–210.75	31.58–209.66
Ag₅Cu₅	16.80–210.65	36.73–219.02	33.83–216.45
Ag₄Cu₆	42.89–190.34	51.55–191.19	48.95–192.92
Ag₃Cu₇	33.55–212.36	49.48–208.25	46.57–211.38
Ag₂Cu₈	44.83–213.68	50.15–216.02	45.33–216.61
AgCu₉	29.93–220.10	49.77–222.28	45.85–222.26
Au₉Cu	17.60–205.06	16.12–206.12	22.76–190.32
Au₈Cu₂	15.24–212.74	24.10–200.58	25.42–202.06
Au₇Cu₃	15.01–214.85	24.37–215.14	24.75–214.23
Au₆Cu₄	26.38–227.21	24.67–220.29	25.07–222.45
Au₅Cu₅	23.48–227.60	24.97–225.75	26.10–228.96
Au₄Cu₆	9.62–218.59	34.33–207.45	32.74–187.92
Au₃Cu₇	14.74–228.91	20.87–204.30	22.61–203.90
Au₂Cu₈	23.41–212.21	34.59–218.30	35.17–214.61
AuCu₉	33.97–218.54	41.72–224.11	44.26–218.74

Analysis populational Mulliken's

Goel et al.⁸¹ related that the atomic charge state strongly influences adsorption configurations. In

the small clusters, analysis population Mulliken's provides reliable information of the atomic charge distribution. For example, a qualitative understanding of possible reactivity and molecular bonding.⁸¹ In Figure 13 are shown the charge of each one atom according with the clusters size. No atomic charge was presented in the neutral dimers. For this reason, your graphic has been omitted.

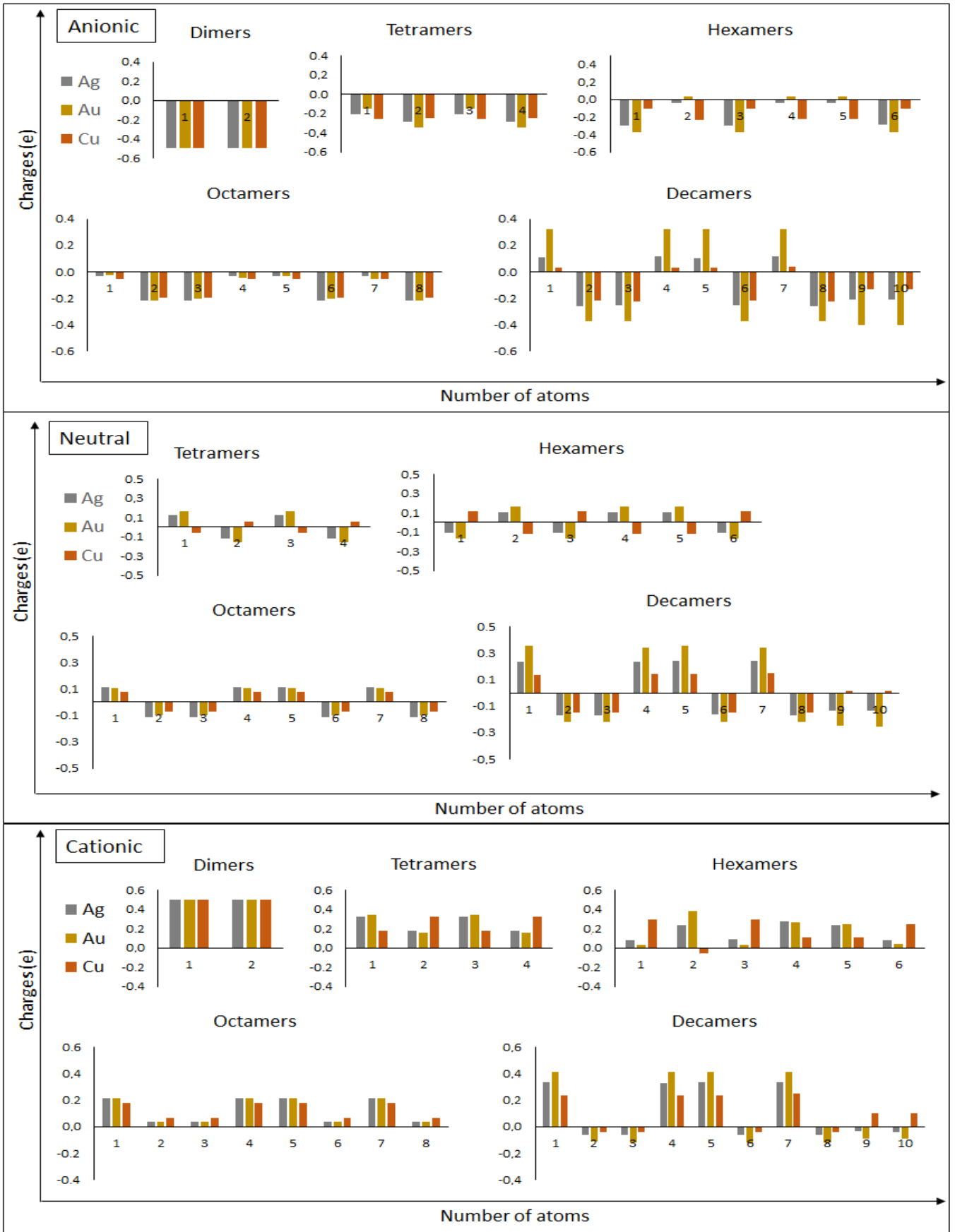


Figure 13 - Atomic charges of different clusters sizes from the optimized silver, gold, and copper single-components.

The calculation showed significant changes in atomic charge distribution. In some atoms into the clusters, the presence of negative atomic charge indicates possible interaction sites for any polar ligand. The positive atomic charge can be used to control a predetermined system. This information can be useful for making an emergent system for specific purposes.

Figure 14 shows the atomic charges for some of the ten-atom silver-gold, silver-copper, and gold-copper bimetallic clusters. In bimetallic alloys containing gold, it stabilizes the silver and copper. In the case of Ag_5Au_5 and Au_5Cu_5 clusters a dipole is seen. The calculated results for all the decamers are shown in Table S1-3 (Supplementary Information).

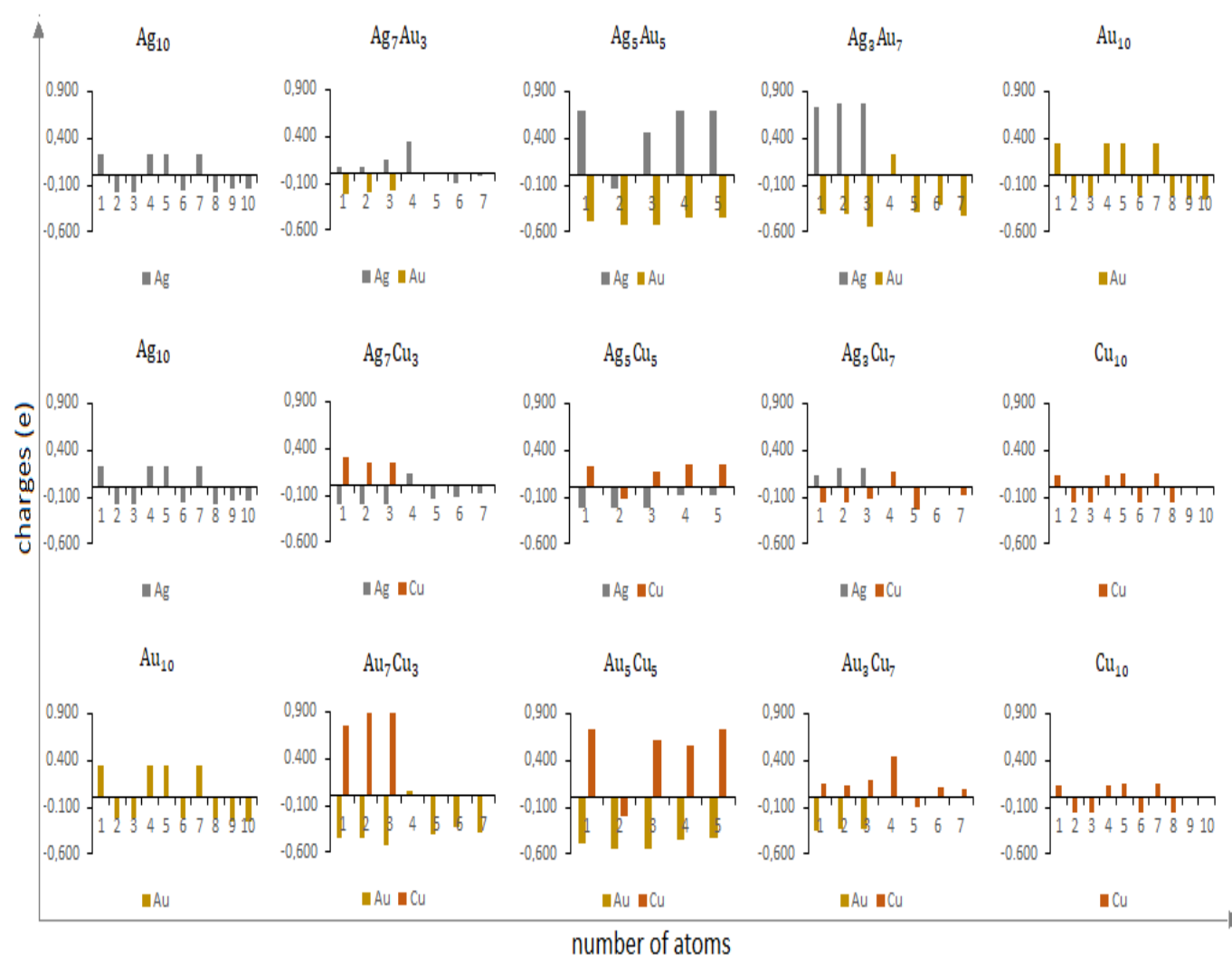


Figure 14 – Atomic charge distribution for some silver, gold, and copper bimetallic clusters.

LUMO and HOMO

The LUMO-HOMO energy range of a given cluster represents its ability to participate in a chemical reaction⁸¹. The energy required to remove an electron from the cluster is indicated by the HOMO energy level. The LUMO energy corresponds to the energy released upon the addition of an electron to the cluster. The difference between the LUMO and HOMO energies corresponds to the bandgap. This serves to measure electronic excitation. The longer this interval, the lower its reactivity and the more difficult its arousal⁸⁹. Thus, for the clusters with short energy ranges, LUMO-HOMO adsorption of any binder is easier due to its high reactivity.

The variations in the calculated values of LUMO and HOMO energies according to the number of atoms forming the cluster are presented in Figure 15.

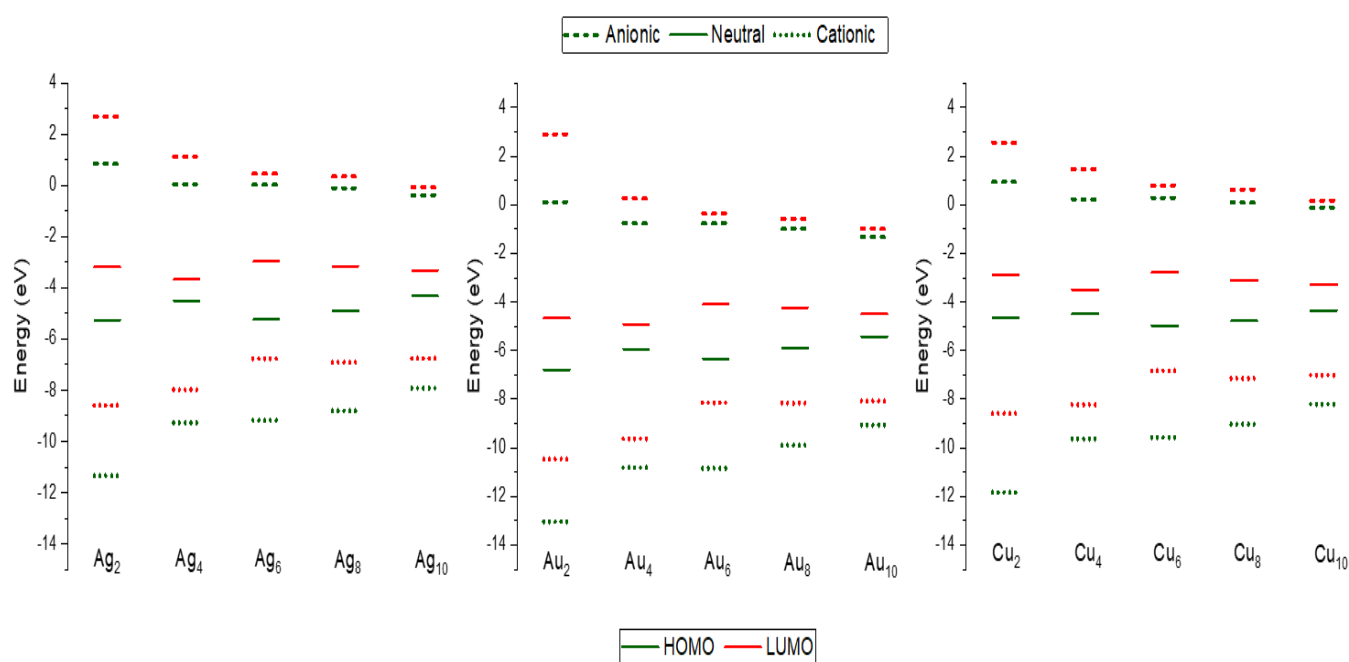


Figure 15 – LUMO-HOMO energies of the silver, gold, and copper single-components according to their size.

Rekha et al.⁷⁹ related that the clusters with an odd number of atoms have lower LUMO-HOMO energy gaps and are hence expected to be more reactive than clusters with an even number of atoms. The higher reactivity of the clusters with an even number of atoms may be attributed to the fact that all their

electrons are not paired.⁷⁹

The silver, gold, and copper anionic clusters, constituted with two to four atoms, had the largest LUMO-HOMO gap, suggesting its lower reactivity among the others. The LUMO and HOMO of the anionic decamers presented the smallest energy gap and are almost at the same energy level, indicating that it has near-metallic behaviour. In the case of neutral clusters, the tetramers and decamers presented the smallest energy gap while the hexamers, the largest. This same tendency was observed for the cationic clusters. It is possible that these clusters trend to grow in groups of six. For silver and copper neutrals dimers, Kilimis and Papageorgiou⁵⁴ calculated 2.903 eV and 3.241 eV, respectively. These overestimated values are a consequence of the Hartree-Fock exchange fraction included in the hybrid family. This family, improving the accuracy of the HOMO eigenvalues while deteriorates the LUMO eigenvalues⁹⁰. For the neutral gold dimer, Li et al.³⁴ calculated an energy gap of 2.127 eV. This value is like to the experimental works of Ganteför et al.⁹¹ and Ho et al.⁹².

For the hexamers, the values calculated are consistent with Fournier⁷³ (2.400 eV), Singh and Sarkar³⁶ (3.047 eV), Zhao et al.⁷⁵ (2.200 eV), and Li et al.³⁴ (2.200 eV). In the case of the **Cu₆** cluster, when compared with the works of Jaque and Toro-Labbé³² and Jorge et al.³⁷, the calculated value of 2.183 eV is 1.145 eV smaller. Already for the **Ag₆** 1.753 eV (1.800 eV⁷³) and **Au₆** 1.683 eV (1.644 eV³⁴) clusters. The method employed in this work is like to literature cited, except for **Cu₈** (excess of 1.041 eV). As in hexamers, the silver cluster has the largest LUMO-HOMO gap. Depending on the size of the cluster, this interval may determine the modification of the bandwidth structure. Thus, the correct selection of exchange-correlation functional promotes a better understanding of this physical phenomenon^{84,85}. The energy gap of the ionic decamers is considerably smaller than that of the other clusters considered in this investigation.

It is commonly utilized a molecular orbital diagram to visualize bonding interactions in a molecule, because HOMO and LUMO energies represent the atom's ability to donate or accept an electron, respectively⁷⁹. So, the orbitals represented by the LUMO and HOMO energies of the single-components

studied in this work are shown in Figure 16. In this Figure, it is possible to verify that most of the molecular orbitals represented by the wave function are conserved.

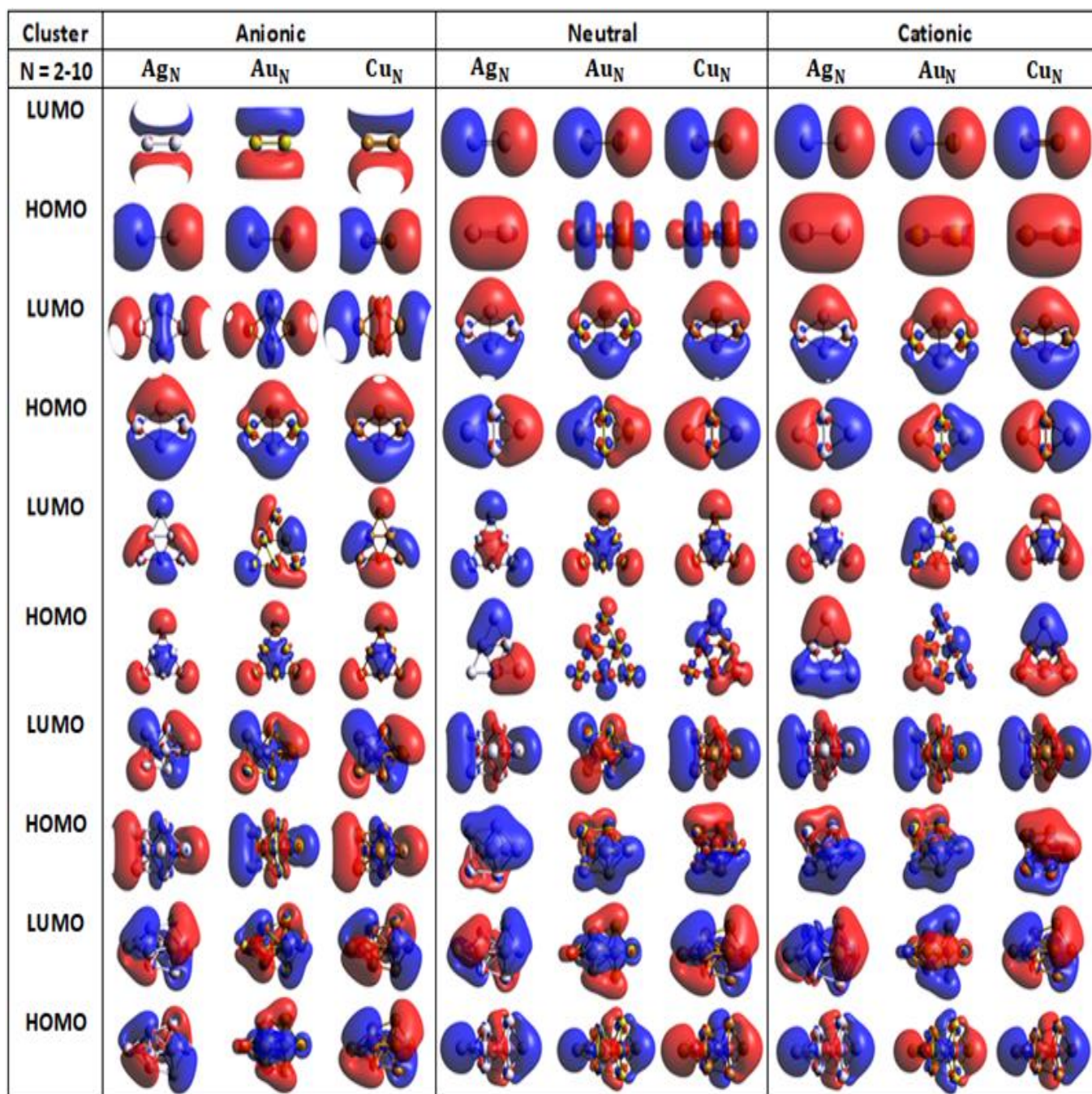


Figure 16 – Molecular orbitals of the silver, gold, and copper single-components.

In Figure 17 are presented the LUMO-HOMO energies for the silver-gold, silver-copper, and gold-copper bimetallic decamers studied in this work.

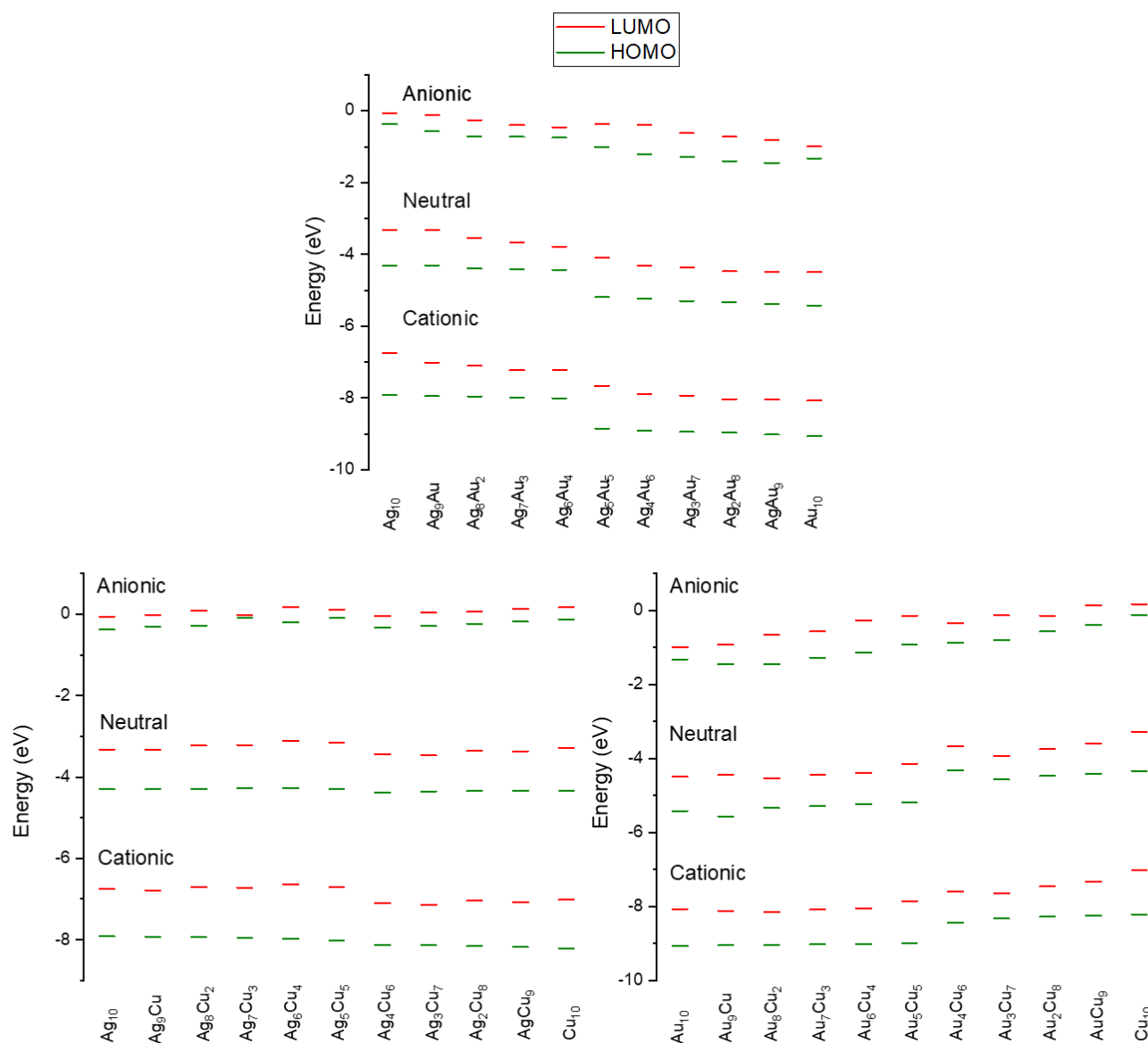


Figure 17 –LUMO (red line) - HOMO (green line) energies of the silver-gold, silver-copper, and gold-copper bimetallic clusters.

When compared with the neutral and cationic bimetallic silver-gold decamers, the anionic presented the smallest HOMO-LUMO gap (excluded the **AgAu₉**). For example, the anionic **Ag₆Au₄** cluster showed a LUMO-HOMO interval of 0,294 eV, while for that neutral, 0,691 eV, and cationic, 0,786 eV. From the **Ag₉Au** to **Ag₆Au₄** clusters, as the number of the gold atom increases, there is a decrease in the LUMO-HOMO range. In the case of the Ag₅Au₅ ionic and neutral cluster, there is an increase of around 0.4 eV

compared to its predecessor. Above the 1 eV, the calculations pointed to anionic **Ag₉Au** (1.005 eV), neutral **Ag₅Au₅** (1.093 eV), and the cationic **Ag₅Au₅** (1.187 eV), **Ag₄Au₆** (1.017 eV), and **Ag₃Au₇** (1.009 eV).

In the case of the bimetallic silver-copper decamers, the anionic presented the smallest HOMO-LUMO gap. The LUMO and HOMO energies of the anionic **Ag₇Cu₃** cluster deserve attention, because are almost at the same energy level (gap of 0.075 eV), indicating that it has near-metallic behaviour. This value is lower than presented for the silver, gold, and copper anionic single-components. From the **Ag₉Cu** to **Ag₆Cu₄** clusters, as the number of the copper atom increases, there is an increase in the LUMO-HOMO range. In the case of the **Ag₅Cu₅** neutral and cationic clusters, there is a decrease of around 0.01 eV compared to its predecessor.

For the gold-copper bimetallic decamers, the smallest energy gap for the neutral cluster were 0.636 eV (**Ag₃Cu₇**) and 0.855 eV (**Au₆Cu₄**). All the others, the calculations showed that the anionic clusters had the smallest LUMO-HOMO range. From the **Au₉Cu** to **Au₈Cu₂** clusters, the energy gap decreases for the anionic and increases for the others. However, the reverse happens from the **Au₈Cu₂** to **Au₇Cu₃** clusters. The **Au₅Cu₅** cationic cluster presented the highest energy gap (1.145 eV), while the **Au₂Cu₈** anionic cluster, the lowest (0.417 eV). Overall, the bimetallic cationic decamers, presented the highest values (silver-gold 0.995-1.334 eV) of energy gap.

The molecular orbital diagram for the silver-gold, silver-copper, gold-copper bimetallic clusters studied in this work are showed in Figure 18. Unlike single-component molecular orbitals, molecular orbitals for bimetallic clusters do not retain shape. This can be explained by the fact that it contains a different element in the cluster structure.

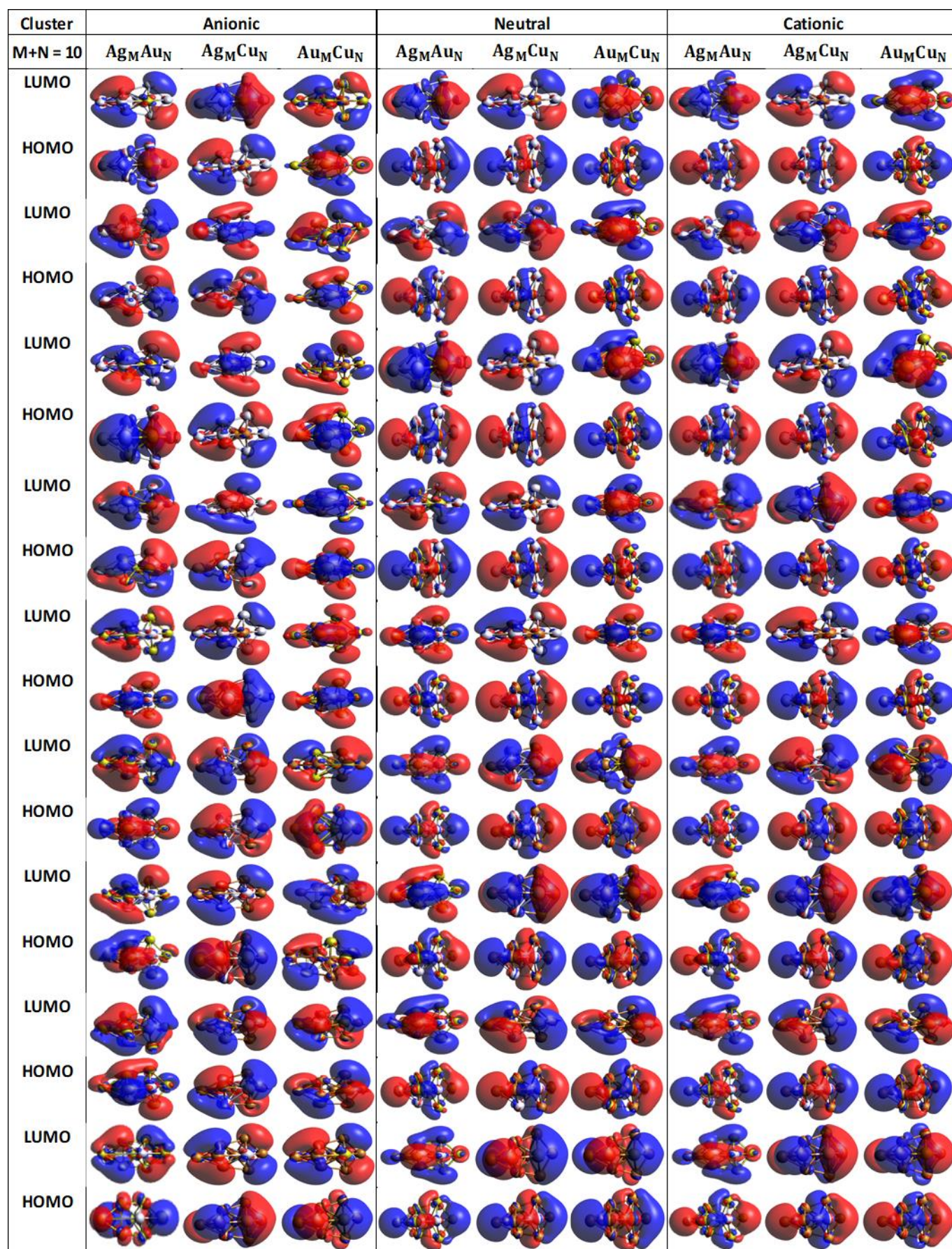


Figure 18 – Molecular orbitals of silver-gold, silver-copper, gold-copper bimetallic decamers.

Vertical Ionization Potential (VIP), Vertical Electron Affinity (VEA), and Chemical Hardness (η)

The chemical hardness may be applied in the characterization of the relative stability of molecules and clusters through the principle of maximum hardness proposed by Pearson⁹³. Therefore, the vertical ionization potential (VIP), vertical electron affinity (VEA), and chemical hardness (η) of the \mathbf{Ag}_{2N} , \mathbf{Au}_{2N} , and \mathbf{Cu}_{2N} (with $N = 1 - 5$) clusters studied are presented in Figure 19.

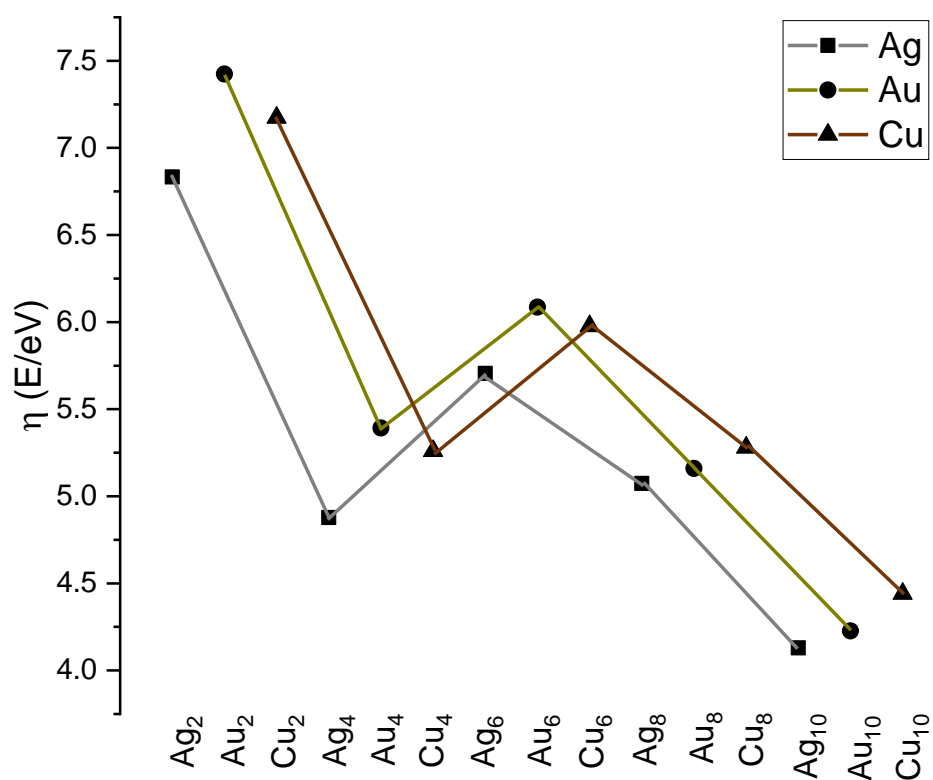


Figure 19 – Chemical hardness (η) calculated at BP86/LANL2DZ for the silver, gold, and copper single-components with different sizes.

From this Figure, is possible to see an oscillating of η values with the increasing cluster size. The calculated values are consistent with the data available in the literature. For example, the VIP-VEA obtained by Ding et al.⁴¹ were 7.73-0.81 eV (\mathbf{Ag}_2), 6.43-1.43 eV (\mathbf{Ag}_4), 7.24-1.16 eV (\mathbf{Ag}_6), and 6.63-1.30 eV

(**Ag₈**). Fournier⁷³ presented a VIP of 6.45 eV for the silver decamer. In the case of the gold cluster, Walker⁹⁴ related a VIP of 9.59 eV for the dimer. Zhao et al.⁷⁵ calculated a η of 5.52 eV (tetramer), and 6.44 eV (hexamer). For the copper cluster, the compared results of the VIP-VEA were 7.98-0.71 eV⁵⁴ (**Cu₂**), 6.70-1.42 eV⁵⁴ (**Cu₄**), 7.06-0.91 eV³⁷ (**Cu₆**), and octamer 6.64-1.11 eV³⁷ (**Cu₈**).

In the case of the bimetallic clusters studied in this work, the starting point was the comparison of the calculated results for the bimetallic dimers with some of the available results in the literature. This is one way to test the profitability of the DFT BP86/LANL2DZ level employed in this work (Figure 20). Ding et al.⁴¹ calculated a VIP-VEA of 8.62-1.22 eV (**AgAu**) and 7.81-1.21 eV (**AgCu**). Kilimis and Papageorgiou⁵⁴ calculated 7.94-0.81 eV (**AgCu**). The experimental work did by Bishea et al.⁸² related a VIP of 8.74 eV. For silver-gold and gold-copper bimetallic tetramers, Zhao et al.⁷⁵ presented a η of 6.24 eV and 7.03 eV, respectively. For silver-copper bimetallic tetramer, Killimis and Papageorgiou⁵⁴ showed that as the copper number increases, the VIP increases (6.59-6.68 eV) and the VEA decreases (1.54-1.43 eV). This same tendency can be seen in Figure 20, as well as, the results for the other clusters studied.

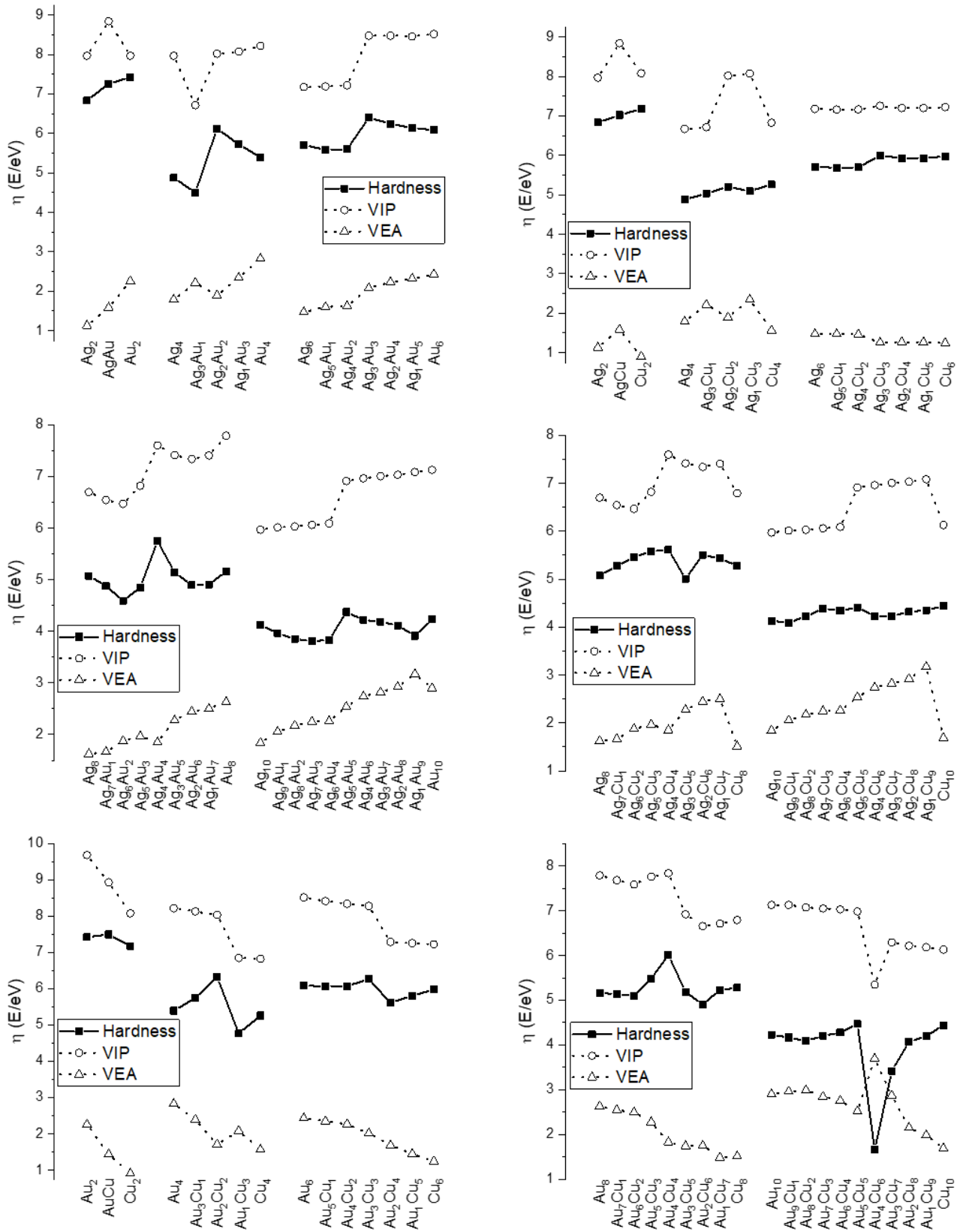


Figure 20 – VIP, VEA and calculated at BP86/LANL2DZ for silver-gold, silver-copper, and gold-copper bimetallic clusters.

Ultraviolet-visible absorption spectra (UV-vis)

As is already known, the main characteristics of the ultraviolet-visible (UV-vis) absorbance spectrum are highly dependent on its size, shape, composition and geometric structure. This means that, in these metals, intense peaks of absorbance are seen in UV-vis due to excitation of the plasmonic surface (Figure 21).

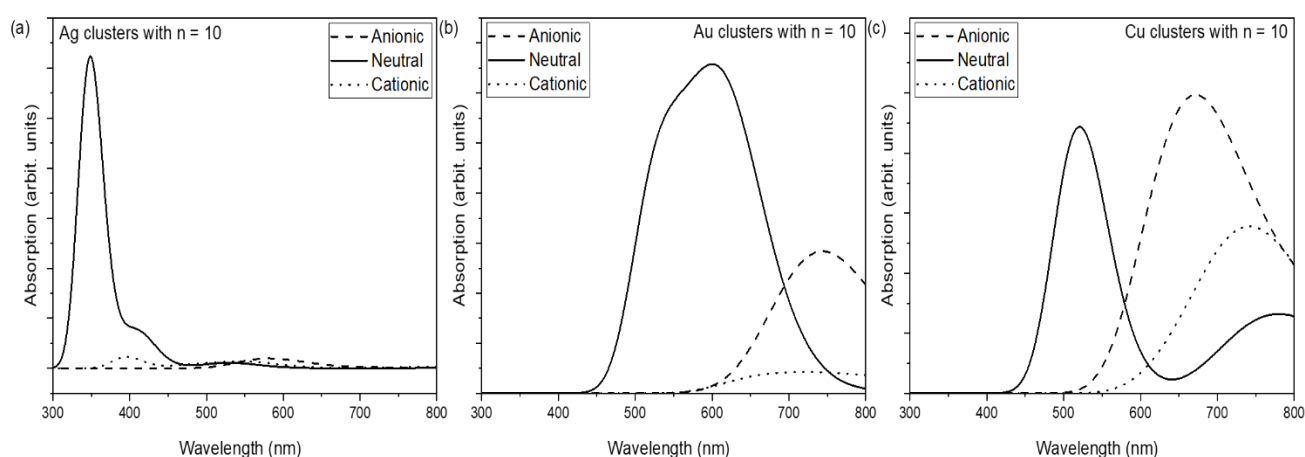


Figure 21. UV-vis absorption spectra of clusters with $N = 10$ (a) Ag, (b) Au and (c) Cu.

Significant differences in absorption spectra of neutral, anionic and cationic forms were observed for Ag_{10} (Figure 21a), Au_{10} (Figure 21b) and Cu_{10} (Figure 21c) groups. On the other hand, the stronger cationic and anionic forms exhibit absorption bands above 400 nm for Ag_{10} and above 600 nm for Au_{10} and Cu_{10} clusters.

As previously investigated, inserting or removing an electron in the cluster modifies structural parameters, such as d_{avg} . Thus, for Ag_{10} , Au_{10} , and Cu_{10} ionic clusters, there is a shift to longer wavelengths (redshift). These displacements occur mainly due to changes in the length of the bonds between the atoms that form the cluster. As the redshift occurs, an increase in the length of the bonds between cluster atoms can be considered.

For the bimetallic decamers, the UV-vis absorption spectra are shown in Figure 22. In this Figure, is observed a variation in the position and intensity of absorption peaks in clusters with different composition. Hence, the change in absorption peaks for higher wavelength regions is strongly associated with changes in geometry and atomic positions of bimetallic cluster. As copper atoms are exchanged for gold atoms in the cluster, one noticeable overlap of the bands is shown in the Au_5Cu_5 cluster.

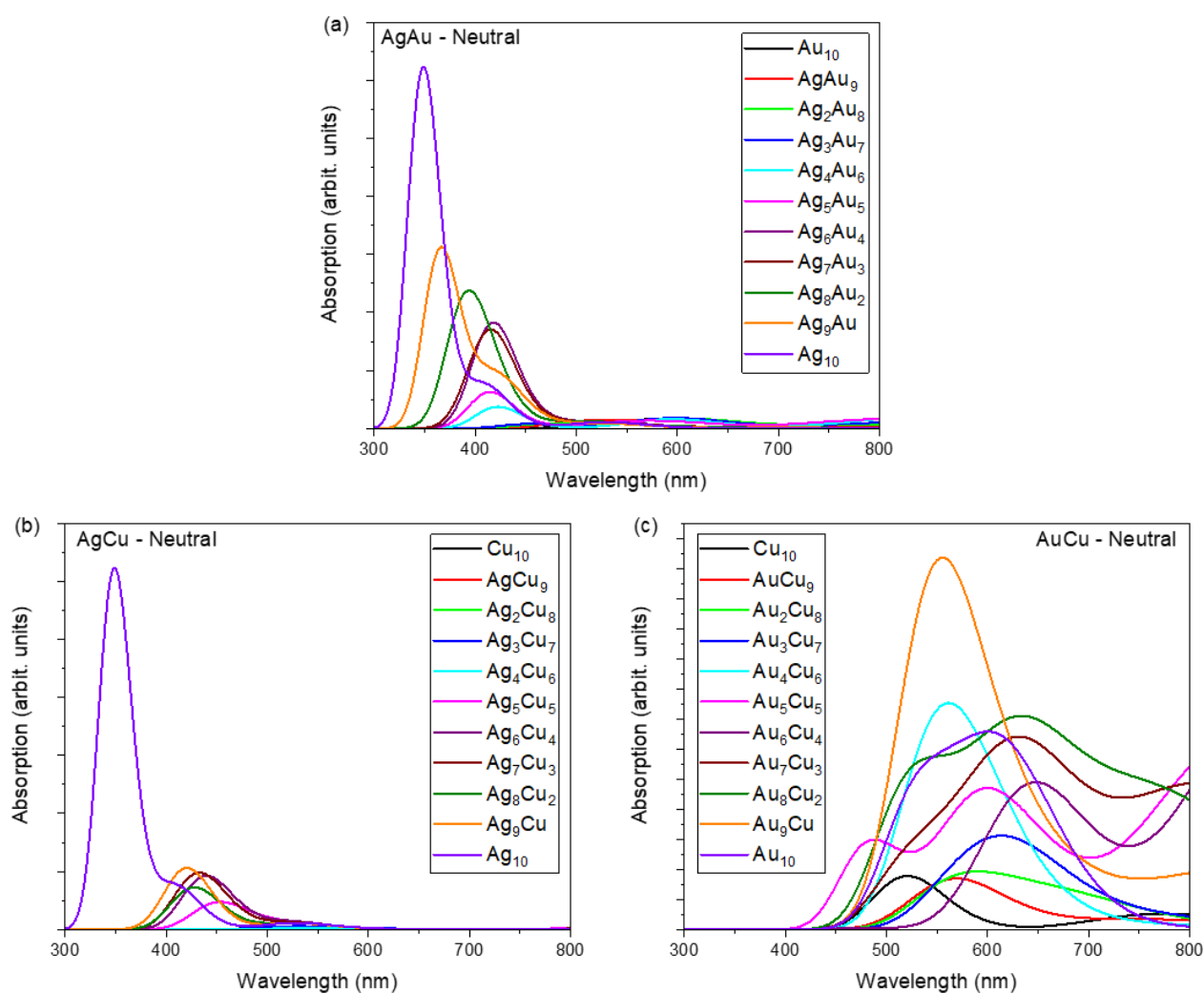


Figure 22. UV-vis absorption spectra of (a) Ag-Au, (b) Ag-Cu and (c) Au-Cu neutral alloys.

In addition, calculations with conductor-like polarizable continuum model (CPCM) method were also performed for these same alloys in four different solvents: acetonitrile, ethanol, toluene and water

(Figure 23). For a more generic approach, three variations were selected with the following concentrations 3:7, 5:5 and 7:3. Except for some changes in the position of the absorption peaks or in their intensity, the same clusters calculated in different solvents and in a vacuum, it can be observed that they have the same UV-vis absorption spectrum profile. These changes can principle be attributed to variations in symmetry of cluster, uniformity in the distribution of constituent atoms, and possibly also the polarity of the solvents used and how this alters the bonds between the atoms in the cluster.

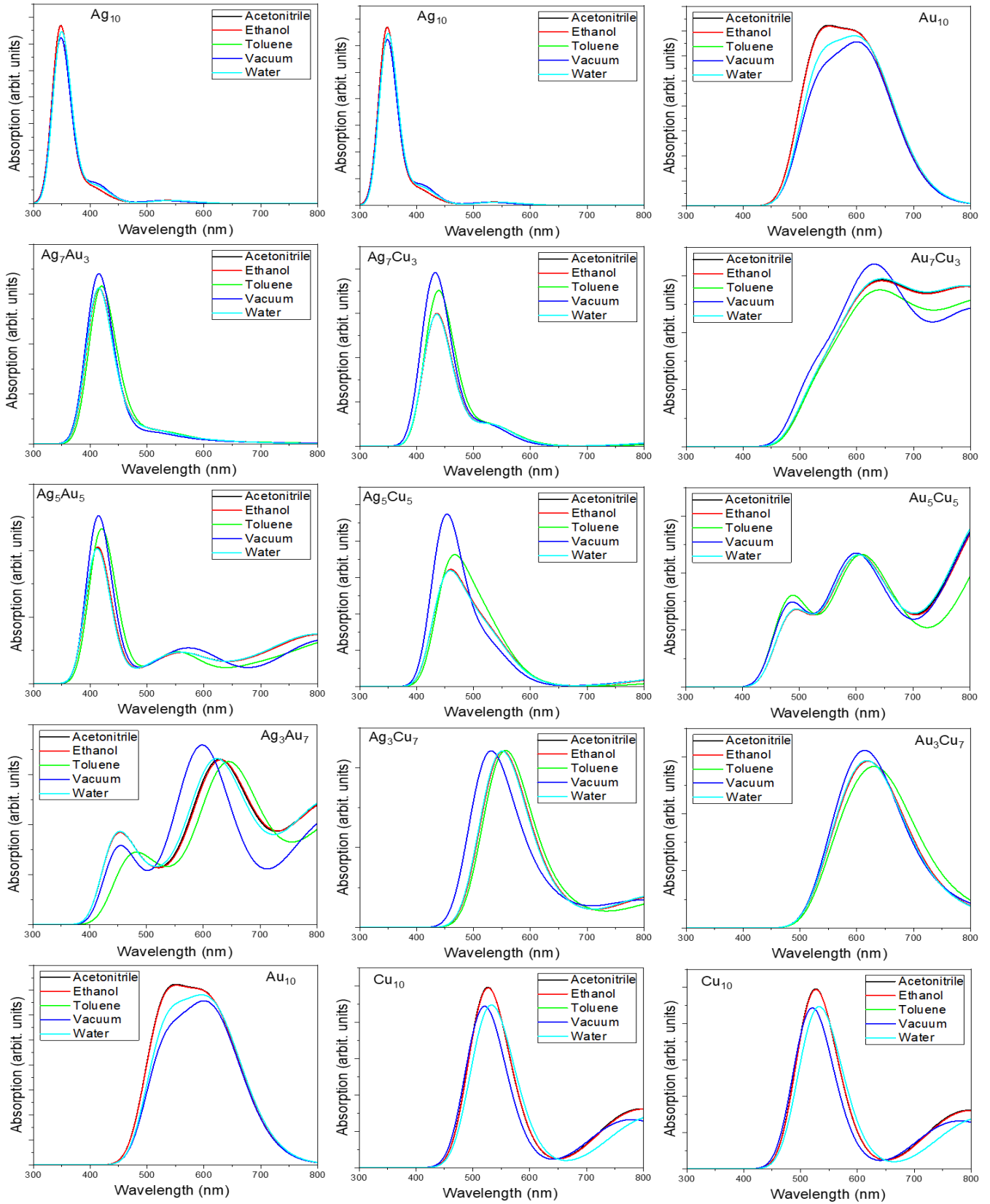


Figure 23 - UV-vis absorption spectra of Ag-Au, Ag-Cu and Au-Cu alloys in four different solvents (acetonitrile, ethanol, toluene, and water) and in vacuum state.

In Figure 24 are presented the density of state (DOS) for the Ag-Au, Ag-Cu, and Au-Cu bimetallic compared with their respective single-components. In this Figure, is observed an overlap of LUMO-HOMO energies for the Ag-Au and Au-Cu alloys. However, the overlap for the Ag-Au alloy was greater than Au-Cu. In the case of Ag-Cu alloy, no overlap from that energies have been seen in DOS plot.

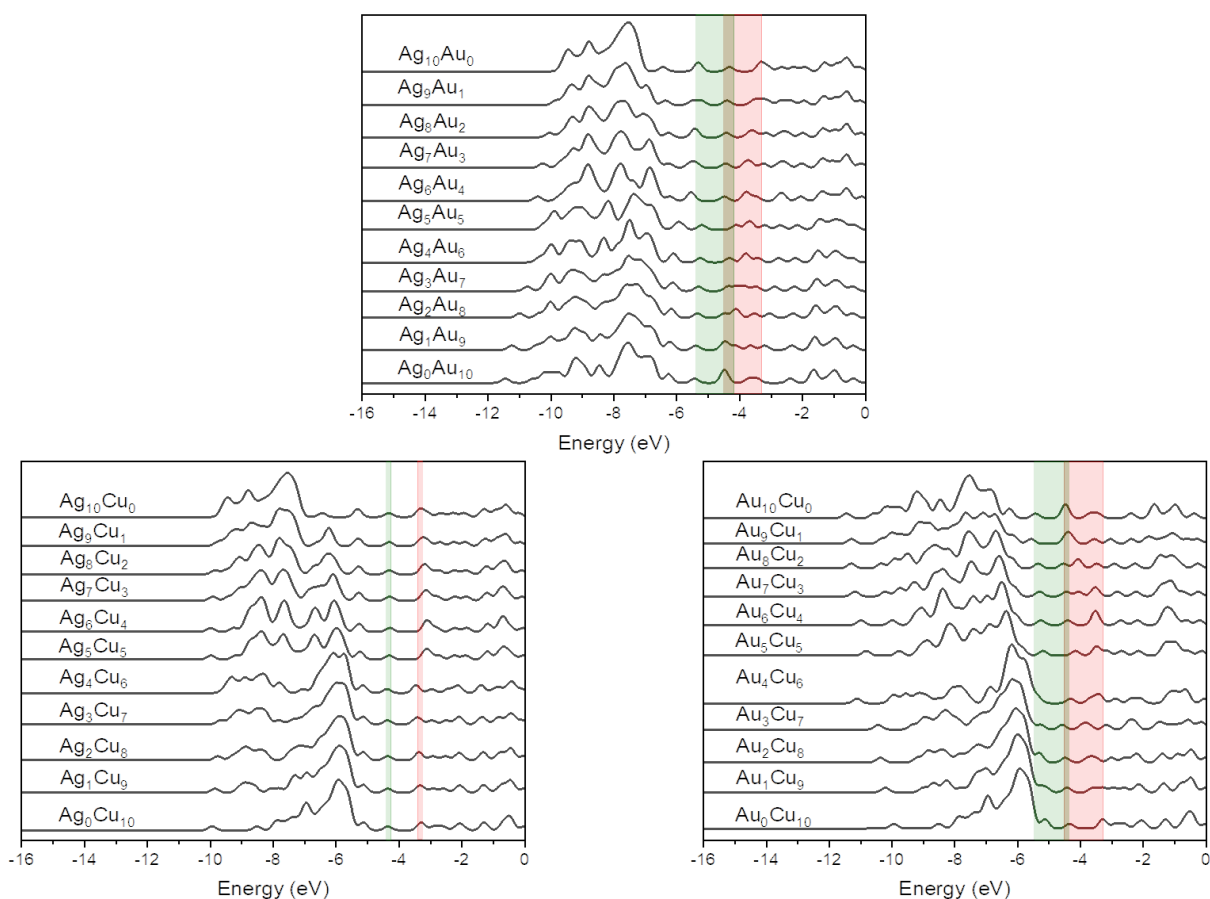


Figure 24. The density of states (DOS) graph of Ag-Au, Ag-Cu and Au-Cu alloys shown the HOMO (green)-LUMO (red) range.

Conclusions

Small bimetallic and single-component silver, gold, and copper clusters ($N = 2-10$) were systematically investigated using DFT. All optimization calculations showed the gold cluster preference to adopt two-dimensional geometry up to $N = 9$, while silver and copper clusters at $N > 6$. This was due to the relativistic effect contained in the gold atom by the hybridization of the s-d

orbitals. Silver, gold and copper bimetallic clusters tended to maintain the same geometric pattern as their respective single components. Regarding d_{avg} , the values calculated at the theoretical level BP96 / LANL2DZ, for any cluster studied, agreed well with the available literature. For the alloys, intermediate d_{avg} values were presented to the pure ones. In the case of silver-gold bimetallic clusters, silver atoms occupied the central position of the structure, maximizing silver-silver bonding. For bimetallic clusters containing copper atoms, copper remained in the central position of the structure, thus maximizing copper-copper bonds. Another key point to highlight in the FTD is the importance of choosing the correlation and exchange functional. This functional is the key to improve the approximation of theoretical results with those already experimentally predicted. When compared to the experimental studies, the calculated values of the small clusters ω_0 by the exchange and correlation functional BP86 were underestimated; while others overestimated. As in d_{avg} , the bimetallic clusters presented intermediate ω_0 to the single-components. Given this, there is no ideal functional, however, previous knowledge of results already available in the literature will undoubtedly contribute to a better characterization of any material, whether metallic or not. Mulliken's population analysis, the presence of charge distributions and defined polarities between the atoms of some of the clusters, indicated interaction potentials for polarized ligands. It was also noticed that the charges are transferred from the silver and copper atoms to the gold atom. Regarding the LUMO-HOMO energy gap, an oscillation of its values became evident as the size of the cluster increases. Additionally, the anionic cluster Ag_7Cu_3 presented an energy gap of 0.07 eV, possibly indicating higher reactivity. Population analysis of Mulliken's atomic charge indicated that negatively charged atoms in clusters may be interaction potentials for polarized ligands. On the other hand, atoms with positive charges can be used to stabilize the cluster in a system of interest under study. In addition, in bimetallic clusters containing gold, it was found that this element stabilizes both silver and copper. In the decamers with 5 atoms there is a dipole. With respect to the LUMO-HOMO energy gap, an oscillation of their values became evident as the cluster size

increases. The anionic cluster Ag_7Cu_3 presented the smallest energy gap, 0.07 eV, possibly indicating higher reactivity. The bimetallic dimers of silver, gold and copper, and their single-components, presented the highest values of chemical hardness. A noticeable reduction in hardness was observed as the size of the clusters increased. In the case of bimetallic clusters, the highest values of η were those with equal numbers of atoms. For the silver, gold and copper decamers, a significant change in the UV-vis spectrum was visualized between ionic and neutral. The ionic decamers exhibited stronger absorption bands above 400 nm (Ag_{10}) and 600 nm (Au_{10} and Cu_{10}). This is because the presence of positive / negative charge modifies the structural properties of clusters, such as the average bond length. Thus, in the single-components decamers, a shift towards longer wavelengths called redshift was evidenced. In the case of bimetallic decamers, UV-vis absorption spectra showed changes in peak positions and intensities as their composition varied. Additionally, for these same clusters, a subtle change in UV-vis absorption spectra was visualized in different solvents. These small changes were attributed due to the symmetry of the clusters, uniformity in the distribution of the constituent atoms and possibly also the polarity of the solvents used and how this alters the bond length between the atoms in the cluster.

Methodology

All optimizations of the single-components Ag_N^v , Au_N^v , and Cu_N^v (with $N = 2 - 10$ and $v = \pm 1$), and bimetallic $Ag_M Au_N^v$, $Ag_M Cu_N^v$ and $Au_M Cu_N^v$ clusters (with $2 \leq (M + N) \leq 10$ and $v = \pm 1$) were performed by using the ORCA 4.0 program^{95,96} with BP86⁶³ functional of the general gradient approximation (GGA). Due to the performance/cost relation, for the computation, was introduced the effective core potential (ECP) LANL2DZ⁶⁴ basis set to represent the utmost valance electrons $5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^1$, $4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$, and $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ for the Au, Ag and Cu atoms, respectively. Initially, in the geometry optimization calculations of each cluster studied in this work, the lowest energy

symmetry group known in the literature was adopted. These calculations were performed in the gas phase for anionic, neutral and cationic clusters. No imaginary frequencies were found for the optimized geometries and such structures were used in all subsequent calculations. To calculate the HOMO-LUMO energy gap, and optical absorption spectra of these clusters, the Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT) methods were utilized. Further, for neutral bimetallic decamers, new HOMO-LUMO energy gap and optical absorbance values were calculated due to the solvent effect through the conductor-like polarizable continuum model (CPCM) method. Acetonitrile, Toluene, and Water were chosen. The programs Avogadro 1.2.0⁹⁷, GaussSum 3.0⁹⁸, and IboView v20150427⁹⁹ are employed to visualize and to analyze the results.

The magnitude of the interaction energy can be obtained by the difference between the energies of the optimized structure of the clusters and their respective components. To analyze the dependence of the growth patterns and their stabilizations on the bimetallic Ag-Au, Ag-Cu and Au-Cu clusters and their single-components, the interaction energy of these clusters is calculated, respectively, as

$$E_{interaction} = E_{cluster} - (NE_{metal A} + ME_{metal B}) \text{ with } N = 1,2,3, \dots, 10, \text{ and } M = 1,2,3, \dots, 10, \quad (1)$$

and

$$E_{interaction} = E_{cluster} - (2NE_{metal}), \text{ with } N = 1 - 5. \quad (2)$$

Equation 3 can be used due to the basis of a finite-difference approximation and the Koopmans theorem¹⁰⁰. For the η calculations was adopted the following formula:

$$\eta = VIP - VEA \quad (3)$$

Where, VIP is the difference of the energy between the optimized cationic cluster at neutral geometry and optimized neutral cluster while the VEA is the difference of the energy between an optimized neutral cluster and an optimized anionic cluster at neutral geometry^{93,101}. For the solvent calculation was

adopted the conductor-like polarizable continuum model (CPCM) implemented in ORCA^{95,96}. This method represented as a dielectric polarizable continuum and the solute is placed in a cavity of approximately molecular shape.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the support from the Post-Graduate Program in Materials Science and Engineering (PPGCEM), Brazilian agencies CNPq, CAPES, Fundação Araucária, and FAPESP.

Supplementary Information

Supplementary Information (detail here the kind of information) is available free of charge at <http://jbc.sbq.org.br>.

References

1. Corma, A.; Concepción, P.; Boronat, M.; Sabater, M. J.; Navas, J.; Yacaman, M. J.; Larios, E.; Posadas, A.; López-Quintela, M. A.; Buceta, D.; Mendoza, E.; Guilera, G.; Mayoral, A.; *Nat. Chem.* **2013**, *5*, 775.
2. Motl, N. E.; Smith, A. F.; DeSantis, C. J.; Skrabalak, S. E.; *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 3823.
3. Huang, X.; Jain, P. K.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A.; *Nanomedicine* **2007**, *2*, 681.
4. Niu, W.; Zhang, L.; Xu, G.; *ACS Nano* **2010**, *4*, 1987.
5. Chen, P.-C.; Liu, X.; Hedrick, J. L.; Xie, Z.; Wang, S.; Lin, Q.-Y.; Hersam, M. C.; Dravid, V. P.; Mirkin, C. A.; *Science* **2016**, *352*, 1565.

6. Han, Q.; Jebaraj, A. J. J.; Solla-Gullón, J.; Feliu, J.; Scherson, D.; *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166*, H640.
7. Qiu, J.; Xie, M.; Lyu, Z.; Gilroy, K. D.; Liu, H.; Xia, Y.; *Nano Lett.* **2019**, *19*, 6703.
8. Anderson, R. M.; Yancey, D. F.; Zhang, L.; Chill, S. T.; Henkelman, G.; Crooks, R. M.; *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 1351.
9. Chan, G. H.; Zhao, J.; Hicks, E. M.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P.; *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1947.
10. Piotrowski, M. J.; Piquini, P.; Da Silva, J. L. F.; *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 155446.
11. Nhat, P. V.; Tai, T. B.; *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *706*, 127.
12. Torres, M. B.; Fernández, E. M.; Balbás, L. C.; *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6678.
13. Pal, R.; Wang, L.; Huang, W.; Wang, L.; Zeng, X. C.; *ChemInform* **2009**, *40*, 3396.
14. Zhao, Y.; Li, Z.; Yang, J.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2329.
15. Zhao, S.; Ren, Y.; Ren, Y.; Wang, J.; Yin, W.; *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 4917.
16. Zhou, J.; Li, Z. H.; Wang, W. N.; Fan, K. N.; *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7167.
17. Matulis, V. E.; Ivashkevich, O. A.; Gurin, V. S.; *J. Mol. Struct.:THEOCHEM* **2004**, *681*, 169.
18. Liao, M. S.; Bonifassi, P.; Leszczynski, J.; Ray, P. C.; Huang, M. J.; Watts, J. D.; *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 12701.
19. Yang, X.; Cai, W.; Shao, X.; *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 5048.
20. Valden, M.; Lai, X.; Goodman, D. W.; *Science* **1998**, *281*, 1647.
21. Hutchings, G. J. ; *Catal. Today* **2008**, *138*, 9.
22. Sudeep, P. K.; Joseph, S. T. S.; Thomas, K. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6516.
23. Claussen, J. C.; Franklin, A. D.; Haque, A.; Porterfield, D. M.; Fisher, T. S.; *ACS Nano* **2009**, *3*, 37.
24. Xia, G. G.; Yin, Y. G.; Willis, W. S.; Wang, J. Y.; Suib, S. L.; *J. Catal.* **1999**, *185*, 91.
25. Kung, M. C.; Davis, R. J.; Kung, H. H.; *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 11767.
26. Linic, S.; Christopher, P.; Ingram, D. B.; *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 911.

27. Aslam, U.; Rao, V. G.; Chavez, S.; Linic, S.; *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 656.
28. Zheng, J.; Nicovich, P. R.; Dickson, R. M.; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2006**, *58*, 409.
29. Massobrio, C.; Pasquarello, A.; Car, R.; *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *238*, 215.
30. Calaminici, P.; Kösten, A. M.; Russo, N.; Salahub, D. R.; *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9546.
31. Balbuena, P. B.; Derosa, P. A.; Seminario, J. M.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, *103*, 2830.
32. Jaque, P.; Toro-Labbé, A.; *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 3208.
33. Häkkinen, H.; Yoon, B.; Landman, U.; Li, X.; Zhai, H.; Wang, L.; *J. Chem. Phys. A* **2003**, *107*, 6168.
34. Li, X. B.; Wang, H. Y.; Yang, X. D.; Zhu, Z. H.; Tang, Y. J.; *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 084505.
35. Assadollahzadeh, B.; Schwerdtfeger, P.; *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 064306.
36. Singh, N. B.; Sarkar, U.; *Cogent Chem.* **2015**, *1*, 1.
37. Jorge, F. E.; Ferreira, I. B.; Soprani, D. D.; Gomes, T.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *27*, 127.
38. Dhavale, A.; Shah, V.; Kanhere, D. G.; *Phys. Rev. A* **2002**, *57*, 4522.
39. Deshpande, M. D.; Kanhere, D. G.; Vasiliev, I.; Martin, R. M.; *Phys. Rev. A* **2002**, *65*, 033202.
40. Zhao, G.-F.; Sun, J.-M.; Liu, X.; Guo, L.-J.; Luo, Y.-H.; *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2008**, *851*, 348.
41. Ding, L. P.; Kuang, X. Y.; Shao, P.; Zhao, Y. R.; Li, Y. F.; *Chinese Phys. B* **2012**, *21*, 043601.
42. Fernández, E. M.; Soler, J. M.; Garzón, I. L.; Balbás, L. C.; *Phys. Rev. B* **2004**, *70*, 165403.
43. Häkkinen, H.; Moseler, M.; Landman, U.; *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 033401.
44. Furche, F.; Ahlrichs, R.; Weis, P.; Jacob, C.; Gilb, S.; Bierweiler, T.; Kappes, M. M.; *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6982.
45. Gilb, S.; Weis, P.; Furche, F.; Ahlrichs, R.; Kappes, M. M.; *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4094.
46. Dietrich, G.; Krückeberg, S.; Lützenkirchen, K.; Schweikhard, L.; Walther, C.; *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 752.
47. Rousseau, R.; Marx, D.; *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 761.

48. Weis, P.; Bierweiler, T.; Gilb, S.; Kappes, M. M.; *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 355, 355.
49. Guzmán-Ramírez, G.; Aguilera-Granja, F.; Robles, J.; *Eur. Phys. J. D* **2010**, 57, 49.
50. Capelle, K.; *Brazilian Journal of Physics* **2006**, 36, 1318.
51. Janthon, P.; Luo, S.; Kozlov, S. M.; Viñes, F.; Limtrakul, J.; Truhlar, D. G.; Illas, F.; *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, 10, 3832.
52. Mosquera, M. A.; Borca, C. H.; Ratner, M. A.; Schatz, G. C.; *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 1605.
53. Ferrando, R.; Jellinek, J.; Johnston, R. L.; *Chem. Rev.* **2008**, 108, 845.
54. Kilimis, D. A.; Papageorgiou, D. G.; *Eur. Phys. J. D* **2010**, 56, 189.
55. Bishea, G. A.; Marak, N.; Morse, M. D.; *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5618.
56. Jiang, Z. Y.; Lee, K. H.; Li, S. T.; Chu, S. Y.; *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 235423.
57. James, A. M.; Lemire, G. W.; Langridge-Smith, P. R. R.; *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 227, 503.
58. Barcaro, G.; Fortunelli, A.; Rossi, G.; Nita, F.; Ferrando, R.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 23197.
59. Bishea, G. A.; Arrington, C. A.; Behm, J. M.; Morse, M. D.; *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 8765.
60. Fabbi, J. C.; Langenberg, J. D.; Costello, Q. D.; Morse, M. D.; Karlsson, L.; *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 7543.
61. Negishi, Y.; Nakamura, Y.; Nakajima, A.; Kaya, K.; *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 3657.
62. Wang, L. M.; Pal, R.; Huang, W.; Zeng, X. C.; Wang, L. S.; *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 114306.
63. Becke, A. D.; *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
64. Hay, P. J.; Wadt, W. R.; *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270.
65. Simard, B.; Hackett, P. A.; James, A. M.; Langridge-Smith, P. R. R.; *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 186, 415.
66. Beutel, V.; Krämer, H. -G.; Bhale, G. L.; Kuhn, M.; Weyers, K.; Demtröder, W.; *J. Chem. Phys.* **2002**, 98, 2699.
67. Huber, K. P.; Herzberg, G.; *Mol. Spectra Mol. Struct.* **1979**, 498.

68. Ram, R. S.; Jarman, C. N.; Bernath, P. F.; *J. Mol. Spectrosc.* **1992**, *156*, 468.
69. Wang, J.; Wang, G.; Zhao, J.; *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 035418.
70. Chen, D. D.; Kuang, X. Y.; Zhao, Y. R.; Shao, P.; Li, Y. F.; *Chinese Phys. B* **2011**, *20*, 063601.
71. Lecoultrre, S.; Rydlo, A.; Félix, C.; Buttet, J.; Gilb, S.; Harbich, W.; *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 074303.
72. Yang, M.; Jackson, K. A.; Koehler, C.; Frauenheim, T.; Jellinek, J.; *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 024308.
73. Fournier, R.; *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 2165.
74. Die, D.; Zheng, B.; Zhao, L.; Zhu, Q.; Zhao, Z.; *Scientific Reports* **2016**, *6*, 31978.
75. Zhao, Y. R.; Kuang, X. Y.; Zheng, B. B.; Li, Y. F.; Wang, S. J.; *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 569.
76. Anak, B.; Bencharif, M.; Rabilloud, F.; *RSC Adv.* **2014**, *4*, 13001.
77. Chen, M.; Dyer, J. E.; Li, K.; Dixon, D. A.; *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 8298.
78. Häkkinen, H.; Landman, U.; *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, R2287.
79. Rekha, T. N.; Rajkumar, B. J. M.; *Can. J. Phys.* **2015**, *93*, 318.
80. Jug, K.; Zimmermann, B.; Calaminici, P.; Köster, A. M.; *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4497.
81. Goel, S.; Velizhanin, K. A.; Piryatinski, A.; Tretiak, S.; Ivanov, S. A.; *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 927.
82. Bishea, G. A.; Pinegar, J. C.; Morse, M. D.; *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5630.
83. Slater, J. C.; Phillips, J. C.; *Phys. Today* **1974**, *27*, 49.
84. Bonačić-Koutecký, V.; Češpiva, L.; Fantucci, P.; Koutecký, J.; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7981.
85. Legge, F. S.; Nyberg, G. L.; Peel, J. B.; *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 7905.
86. Fielicke, A.; Rabin, I.; Meijer, G.; *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8060.
87. Morse, M. D.; *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 1049.
88. Mancera, L. A.; Benoit, D. M.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 529.
89. Kalaichelvan, S.; Sundaraganesan, N.; Dereli, O.; Sayin, U.; *Spectrochim. Acta Part A: Mol.*

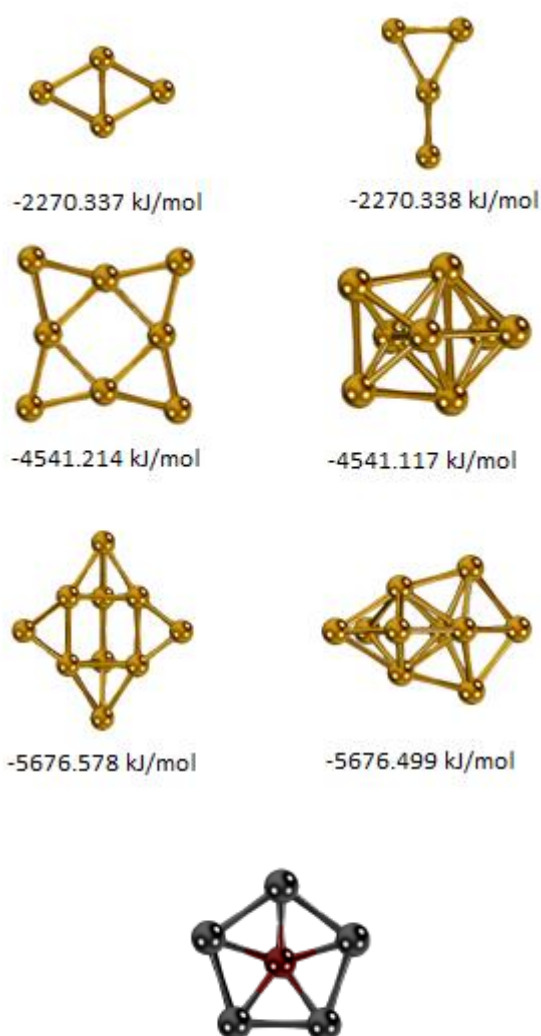
- Biomol. Spectrosc.* **2012**, 85, 198.
90. Zhang, G.; Musgrave, C. B.; *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 1554.
91. Ganteför, G.; Cha, C.-Y.; Handschuh, H.; Schulze Icking-Konert, G.; Kessler, B.; Gunnarsson, O.; Eberhardt, W.; *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1995**, 76, 37.
92. Guvelioglu, G. H.; Ma, P.; He, X.; Forrey, R. C.; Cheng, H.; *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 026103.
93. Pearson, R. G. *Chemical Hardness* **1997**.
94. Walker, A. V.; *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 094310.
95. Neese, F.; *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, 2, 73.
96. Neese, F. ;*WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, 8, e1327.
97. Hanwell, M. D.; Curtis, D. E.; Lonie, D. C.; Vandermeersch, T.; Zurek, E.; Hutchison, G. R.; *J. Cheminform.* **2012**, 4, 17.
98. O'boyle, N. M.; Tenderholt, A. L.; Langner, K. M.; *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 839.
99. Knizia, G.; *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, 9, 4834.
100. Koopmans, T.; *Physica* **1934**, 1, 104.
101. Parr, R. G.; Yang, W.; *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* **1989**.

Supplementary Information

A theoretical comparison of the electronic structure and spectroscopic properties of bimetallic and single-component silver, gold and copper clusters

Haustin Stelmastchuk,^{*a} Luis Henrique Cardozo Amorin^b and Felipe de Almeida La Porta^c

- Nanotechnology and Computational Chemistry Laboratory (NANOQC), Postgraduate Program in Materials Science & Engineering (PPGCEM), Federal Technological University of Paraná, Avenida dos Pioneiros 3131, 86036-370, Londrina, PR, Brazil; haustin_stelmastchuk@outlook.com
- Federal Technological University of Paraná, Avenida dos Pioneiros 3131, 86036-370, Londrina, PR, Brazil.
- Federal Technological University of Paraná, Avenida dos Pioneiros 3131, 86036-370, Londrina, PR, Brazil.



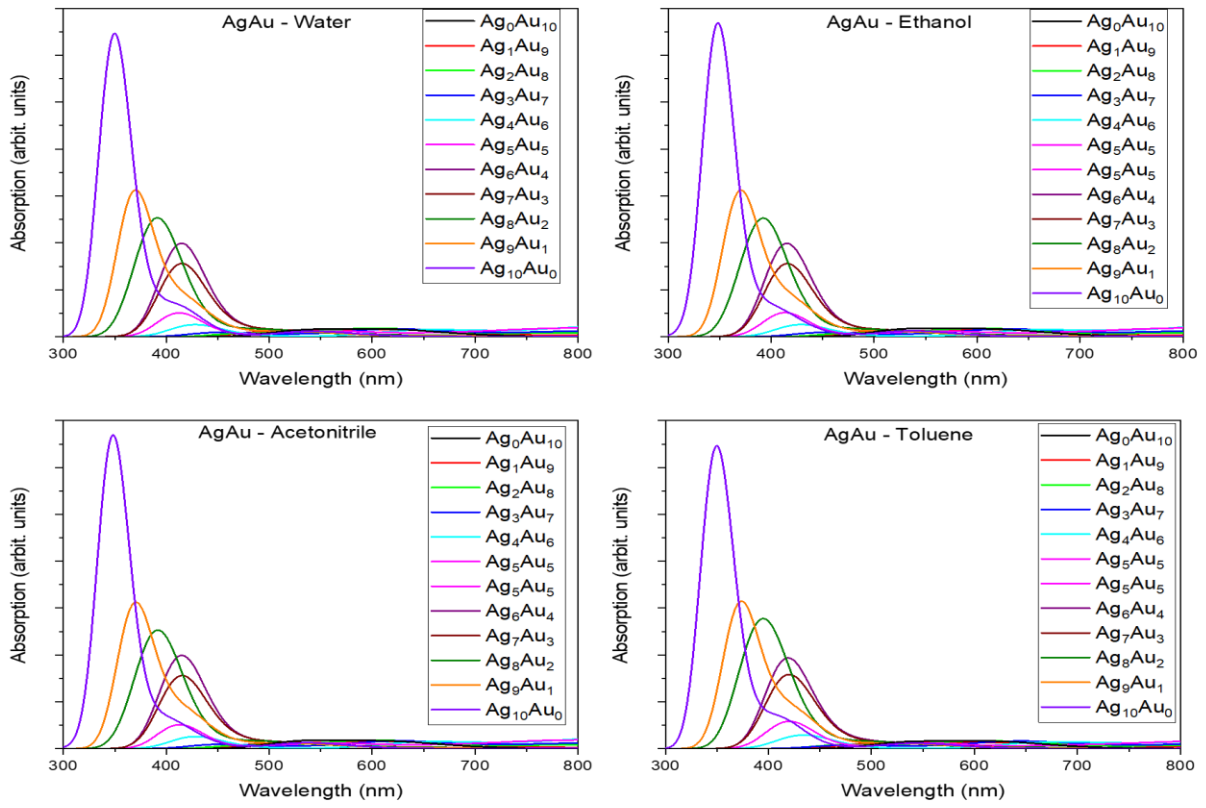


Figure S1. UV-vis absorption spectra of AgAu alloys in different solvents.

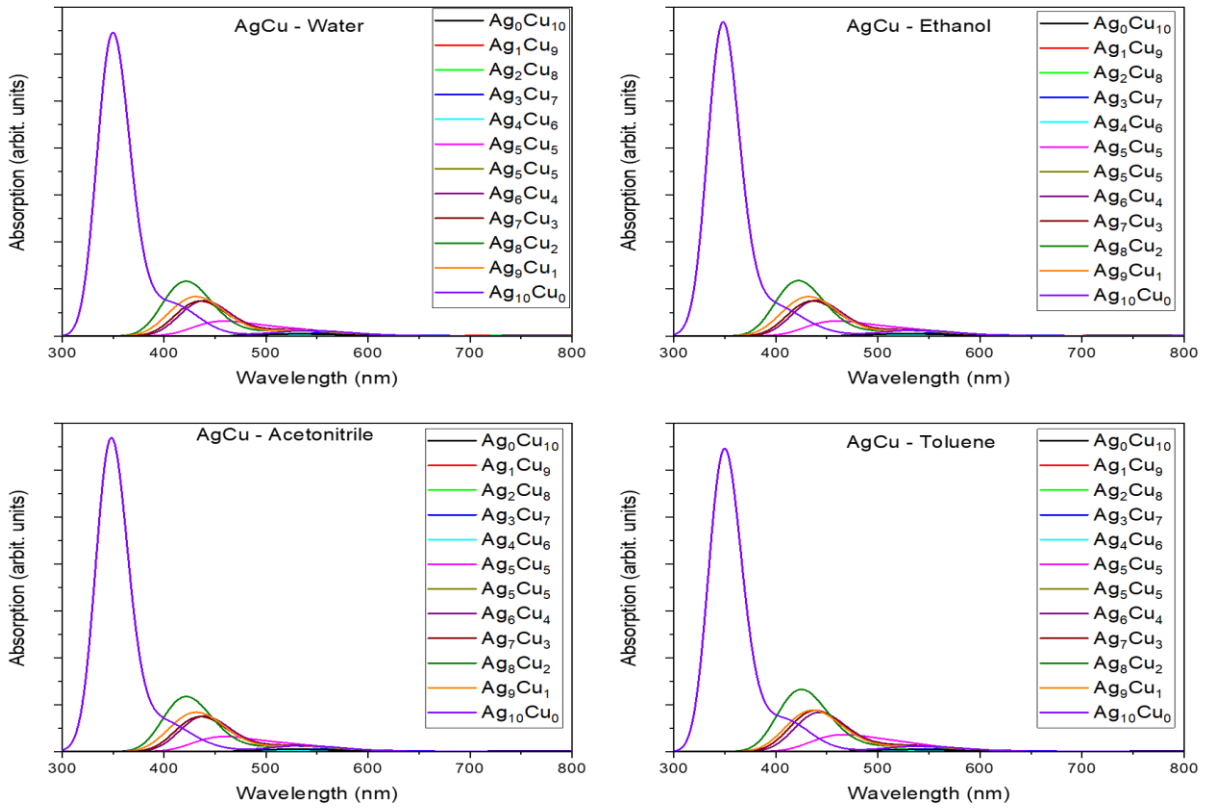


Figure S2. UV-vis absorption spectra of AgCu alloys in different solvents.

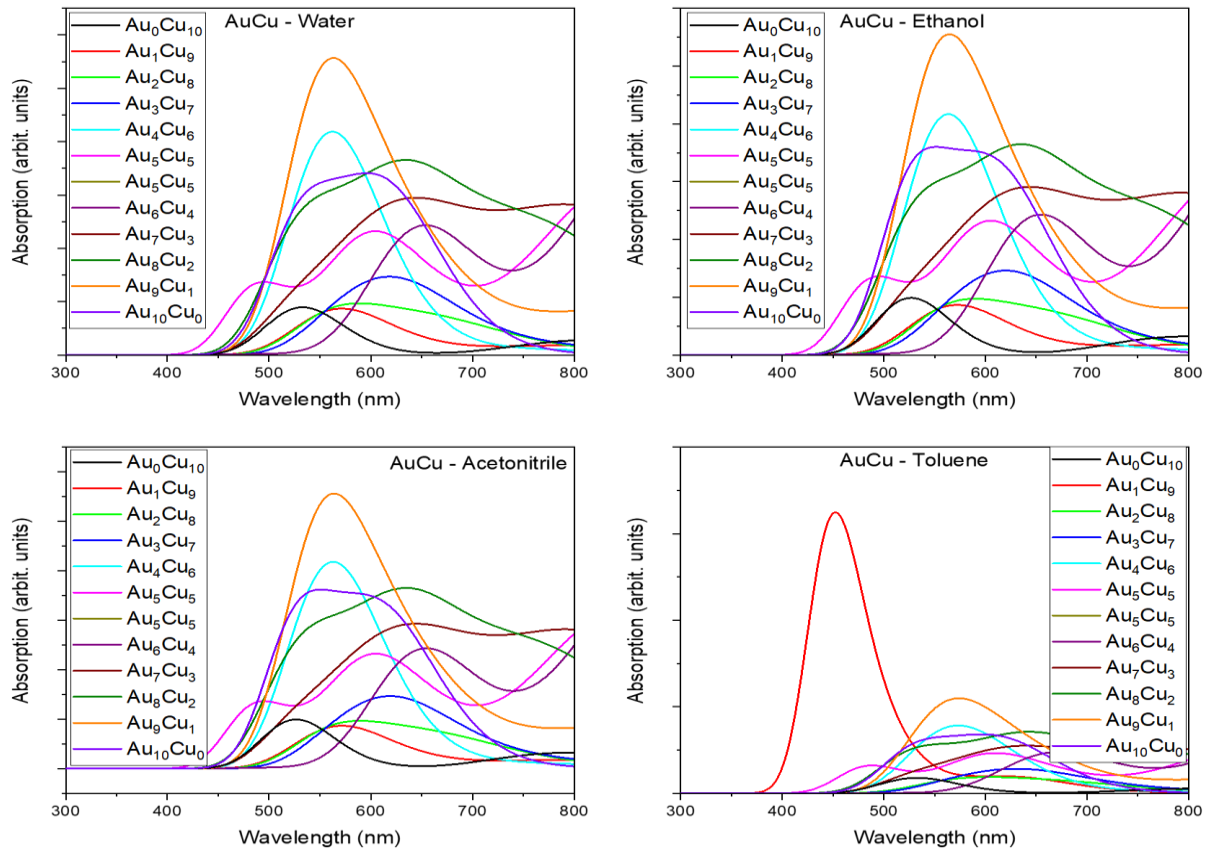


Figure S3. UV-vis absorption spectra of AuCu alloys in different solvents.

5 CONCLUSÃO

O crescente interesse por novos materiais com multi-funcionalidades vem estimulando o desenvolvimento da ciência e engenharia de materiais, sendo capazes de selecionar sistemas mais eficientes. Uma dessas metodologias é a DFT que permite obter todas as propriedades fundamentais de um determinado sistema de interesse.

Todos os cálculos de otimização mostraram a preferência do *cluster* de ouro em adotar geometria bidimensional até $N = 9$, enquanto, os *clusters* de prata e cobre em $N > 6$. Isso ocorreu devido ao efeito relativístico contido no átomo de ouro pela hibridização dos orbitais s-d. Os *clusters* bimetálicos de prata, ouro e cobre tenderam a manter o mesmo padrão geométrico de seus respectivos monocomponentes. Em relação ao comprimento médio de ligação, os valores calculados no nível teórico BP96/LANL2DZ, para qualquer *cluster* estudado, concordaram bem com a literatura teórica e trabalhos experimental disponíveis. Para as ligas, foram apresentados valores d_{avg} intermediários aos puros. No caso dos *clusters* bimetálicos de prata-ouro, os átomos de prata ocuparam a posição central da estrutura, maximizando a ligação prata-prata. Para os *clusters* bimetálicos contendo átomos de cobre, o cobre se manteve na posição central da estrutura, maximizando-se, assim também, as ligações cobre-cobre.

A análise populacional da carga atômica de Mulliken, indicaram que os átomos com cargas negativas nos *clusters*, podem ser potenciais de ligação a ligantes polarizados. Já os átomos com cargas positivas, podem ser utilizados para estabilizar o *cluster* em um sistema de interesse em estudo. Além disso, nos *clusters* bimetálicos contendo ouro, verificou-se que esse elemento estabiliza tanto a prata quanto o cobre. Nos *clusters* Ag_5Au_5 e Au_5Cu_5 há um dipolo.

Com relação ao *gap* de energia LUMO-HOMO, ficou evidente uma oscilação de seus valores a medida que aumenta o tamanho do *cluster*. O *cluster* aniônico Ag_7Cu_3 apresentou o menor *gap* de energia, 0,07 eV, indicando, possivelmente, maior reatividade.

Os dímeros bimetálicos de prata, ouro e cobre, e seus monocomponentes, foram os que apresentaram os maiores valores de dureza química. Uma redução notável da dureza, foi observada conforme aumenta o tamanho dos *clusters*. No caso dos *clusters* bimetálicos, os maiores valores de η foram àqueles com números de átomos iguais.

Para os decâmeros de prata, ouro e cobre, uma significativa alteração no espectro UV-vis foi visualizada entre os iônicos e neutros. Os decâmeros iônicos exibiram bandas mais fortes de absorção, acima de 400 nm (Ag_{10}) e de 600 nm (Au_{10} e Cu_{10}). Isso deve-se ao fato que a presença de carga positiva/negativa modifica as propriedades estruturais dos *clusters*, como o comprimento médio de ligação. Diante disso, nos *clusters* iônicos de Ag_{10} , Au_{10} e Cu_{10} , evidenciou-se uma mudança para comprimentos

de onda mais longos chamados deslocamento para o vermelho. No caso dos decâmeros bimetálicos, os espectros de absorção de UV-vis mostraram alterações nas posições e intensidades dos picos conforme a variação de sua composição. Adicionalmente, para estes mesmos *clusters*, uma sutil alteração nos espectros de absorção UV-vis foi visualizada em diferentes solventes. Essas pequenas alterações foram atribuídas devido a simetria dos *clusters*, uniformidade na distribuição dos átomos constituintes e, possivelmente, também, na polaridade dos solventes utilizados e como isso altera o comprimento de ligações entre os átomos no *cluster*.

Portanto, empregar as metodologias teóricas via DFT para investigar as propriedades fundamentais de pequenos *clusters* bimetálicos de prata, ouro e cobre e seus monocomponentes, proporciona uma compreensão mais profunda e racional sobre o comportamento desses materiais. Também, possibilita o desenvolvimento de novas perspectivas e ideias para a sua aplicação em diferentes campos da nanotecnologia. Por exemplo, em catálise industrial, uma vez que ainda há necessidade de uma melhor compreensão desse processo. Espera-se assim que, a sua aplicação estimule novas pesquisas. Isso significa dizer que, é possível um planejamento e controle das propriedades desses materiais, a nível atômico, as quais servirão para direcionar sua aplicação tecnológica no futuro.