

**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
CEFET - MG**

Lucas Bernardes Pena

ESTUDO COMPUTACIONAL DE NANOLIGAS DE OURO E PRATA DE 55 ÁTOMOS

Belo Horizonte

2022

Lucas Bernardes Pena

**ESTUDO COMPUTACIONAL DE NANOLIGAS DE OURO E
PRATA DE 55 ÁTOMOS**

Trabalho de conclusão de curso apresentado
como requisito parcial para a obtenção do tí-
tulo de Bacharel em Química Tecnológica.

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
CEFET - MG

Orientador: Breno Rodrigues Lamaghère Galvão

Belo Horizonte
2022

Lucas Bernardes Pena

**ESTUDO COMPUTACIONAL DE NANOLIGAS DE OURO E PRATA
DE 55 ÁTOMOS**

**Trabalho de conclusão de curso do Bacharelado em
Química Tecnológica
CEFET-MG**

Belo Horizonte, 30 de julho de 2022

**Prof. Dr. Breno Rodrigues Lamaghère Galvão
(orientador - CEFET-MG)**

**Prof^ª. Dra. Aline de Oliveira
(avaliadora - CEFET-MG)**

**Prof. Dr. Emerson Fernandes Pedroso
(avaliador - CEFET-MG)**

Resumo

Nanolígas têm se mostrado cada vez mais como potenciais candidatas para o desenvolvimento de novas tecnologias, ressaltando-se a possível utilização como catalisadoras para transformação de gás carbônico em produtos de interesse comercial. Por apresentarem propriedades incomuns em relação aos sólidos, as quais podem ser ajustadas com a variação da composição e conformação das estruturas, as nanolígas são por muitos autores consideradas como um novo tipo de material. Contudo, além de um campo de pesquisa relativamente recente, o estudo experimental destas é limitado pelo nível técnico atual das metodologias de síntese e análise, sendo empregados portanto métodos teóricos-computacionais para melhor entendimento de suas propriedades. Ademais, pela existência de um enorme número de isômeros por composição, são poucos estudos os quais conseguem elucidar com boa representatividade como suas propriedades variam em função da dopagem das estruturas unárias. Dessa forma, nesse trabalho foram estudadas nanolígas de ouro e prata de 55 átomos para o entendimento dos fatores os quais favorecem a formação das nanolígas frente as estruturas unárias das espécies metálicas. Conformações do tipo *onion-like* com um átomo de ouro central, *core* de prata e átomos de ouro são a principal tendência para estabilização da estrutura.

Palavras-chave: *nanocluster*, nanolíga, dft.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Diferentes estruturas do <i>cluster</i> Au ₅₅ estudadas por microscopia de varredura eletrônica.	2
Figura 2 – Exemplo de célula unitária utilizada nos cálculos.	11
Figura 3 – Fluxograma explicativo das etapas de pesquisa estrutural.	13
Figura 4 – Exemplos de <i>design-principles</i>	15
Figura 5 – Fluxograma do código de permutações orientadas.	16
Figura 6 – Geometrias comuns à <i>clusters</i> de 55 átomos de metais de transição.	20
Figura 7 – Resultados da otimização das estruturas unárias de prata.	21
Figura 8 – Geometrias EST comuns aos <i>clusters</i> unários de ouro de 55 átomos.	21
Figura 9 – Resultados da otimização das estruturas unárias de ouro.	21
Figura 10 – Estruturas-mãe de ouro e prata vistas em diferentes ângulos.	22
Figura 11 – Energia de excesso por átomo das estruturas Au _x Ag _(55-x) na fase de triagem.	23
Figura 12 – Energia de excesso por átomo das estruturas finais.	24
Figura 13 – Estruturas de mínimos energéticos por composição.	24
Figura 14 – Propriedades estruturais por composição.	26
Figura 15 – Propriedades eletrônicas por composição.	28
Figura 16 – Correlação de Spearman das propriedades por composição.	29

Lista de abreviaturas e siglas

VASP	<i>Vienna ab initio simulation package</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
RMSD	<i>Root Mean Square Deviation</i>
pGMS	<i>Putative Global Minima Structures</i>
SCF	<i>Self Consistent Field</i>
NNN	<i>Nearest Neighbor Number</i>
UC	<i>Under Coordination Number</i>
ECN	<i>Effective Coordination Number</i>

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	Nanoclusters	3
2.1.1	Nanoligas	3
2.1.2	Técnicas Experimentais de Síntese e Análise	4
2.2	Química Quântica	5
2.2.1	Equação de Schrödinger independente do tempo	5
2.2.2	Aproximação Born-Oppenheimer	6
2.2.3	Método Hartree-Fock	6
2.2.3.1	Determinantes de Slater	7
2.2.3.2	Campo auto-consistente	8
2.2.4	Teoria do Funcional da Densidade	8
3	METODOLOGIA	11
3.1	Cálculos de estrutura eletrônica	11
3.1.1	Triagem das estruturas	11
3.1.2	Otimização final	12
3.2	Procedimentos de pesquisa estrutural	12
3.2.1	Otimização das estruturas puras	12
3.2.2	Geração das estruturas das nanoligas	13
3.2.2.1	Dopagens randômicas	14
3.2.2.2	Amostragem por K-Means	14
3.2.2.3	Dopagens orientadas por design	15
3.2.3	Melhorias no custo computacional	16
3.3	Análises de Propriedades Energéticas e Estruturais	17
3.3.1	Cálculo das propriedades estruturais	17
3.3.2	Obtenção das propriedades eletrônicas	18
3.3.3	Correlação de Spearman	19
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1	Estruturas-mãe selecionadas	20
4.2	Resultados dos cálculos de screening	22
4.3	Resultados dos cálculos finais	23
4.4	Propriedades das estruturas selecionadas	25
4.4.1	Propriedades Estruturais	25

4.4.2	Propriedades Eletrônicas	27
4.4.3	Correlação entre propriedades	28
5	CONCLUSÃO	31
	REFERÊNCIAS	32

1 Introdução

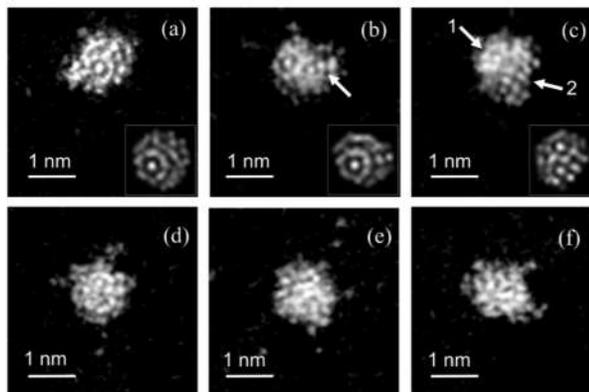
A área das nanopartículas embora relativamente recente, tendo suas primeiras empreitadas de pesquisa motivadas por um discurso de Richard Feynman (1959), apresenta uma gama de aplicações na atualidade as quais impactam diversas áreas como medicina, engenharia, catálise, meio ambiente entre outras. (TANG *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2015a; HWANG *et al.*, 2018), Tal como intitulado o discurso, “há muito espaço embaixo”, certamente as nanopartículas apresentam altíssimo potencial tecnológico o qual ainda está por ser explorado devido a grande versatilidade das mesmas. Dentre as classificações dessas nanopartículas, uma das quais se destaca pelo caráter fantástico tal como sugerido por Feynman seriam os *nanoclusters* metálicos. (FERRANDO, 2016)

O termo *nanocluster* refere-se à agregados de átomos ou moléculas na escala nanométrica, podendo estes terem portanto números variáveis desde dezenas à milhares destas partículas. No caso dos *nanoclusters* metálicos, estes são muitas vezes classificados como um novo tipo de material por diferirem em relação às características de átomos, moléculas e sólidos macroscópicos. Dessa maneira, propriedades tais como estrutura, estabilidade e potencial catalítico podem mudar drasticamente pelo número e tipo de espécies metálicas presentes no *nanocluster*, seja pela mudança na área superficial e sítios de reação ou por alterações na estrutura eletrônica. (JOHNSTON, 2002)

Conseqüentemente, este tipo de material é de grande interesse devido a capacidade de controle de suas propriedades físico-químicas para suas muitas possíveis aplicações como em bioimagem e catálise ou componentes ópticos. (XU; SHANG, 2018; MUNOZ-FLORES *et al.*, 2011), Além disso, a introdução de elementos metálicos dopantes no *nanocluster* para formar nanoligas possibilita ainda um maior controle sobre as propriedades estruturais e eletrônicas as quais podem se beneficiar de efeitos sinérgicos. Portanto, as pesquisas voltadas para estes materiais buscam elucidar como os efeitos de tamanho e composição interferem em suas propriedades de tal forma que novas aplicações sejam possíveis. (XU; SHANG, 2018; ZHAO *et al.*, 2015b; FANG *et al.*, 2018)

Nesse âmbito, *nanoclusters* de ouro tem se destacado pelo número de trabalhos voltados a análise e síntese desse sistema. Esse tipo *cluster* já foi obtido experimentalmente (DAS *et al.*, 2013) e identificado por técnicas de microscopia de varredura eletrônica (WANG; PALMER, 2012) como mostrado na Figura 1, as quais possibilitam um estudo aprofundado da morfologia das estruturas. Aliado a isso, *clusters* de ouro tem apresentado alto potencial como redutores de CO₂ como demonstrado pelo estudo de Li *et al.* (2021) pela sua atividade catalítica característica a qual pode ser expandida pela utilização de ligas e ligantes específicos.

Contudo, o estudo de nanoligas encontra desafios tanto no aspecto experimental devido

Figura 1 – Diferentes estruturas do *cluster* Au₅₅ estudadas por microscopia de varredura eletrônica.

Fonte: Adaptado de Wang e Palmer (2012).

a dificuldade de síntese e caracterização dessas espécies, quanto teórico devido ao alto custo computacional que um elevado número de átomos demanda. Avanços no estudo desses sistemas complexos tem tido sucesso pelo uso de métodos de aproximação da estrutura eletrônica tais como a Teoria do Funcional de Densidade para obtenção de propriedades eletrônicas e estruturais. Somado a isso, a implementação de técnicas de mineração de dados garante um estudo mais representativo a partir da amostragem de um grande número de estruturas geradas computacionalmente. Portanto, utilizando dessas ferramentas, neste trabalho objetiva-se entender os fatores que explicam a estabilização das ligas em relação aos *clusters* unários das espécies metálicas de ouro e prata para estruturas de 55 átomos. (JOHNSTON, 2002)

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Nanoclusters

Clusters, do inglês “agregados”, consistem em um tipo de material da escala nanométrica formado pelo conjunto de diferentes tipos de átomos ou moléculas. Devido à sua escala e composição, muitos autores os classificam como um novo tipo de material por apresentarem um comportamento distinto dos de sólidos e moléculas. Embora o entendimento dessas estruturas ainda seja relativamente raso, novos estudos e técnicas tem sido desenvolvidos para compreender as possíveis aplicações destes materiais. (JOHNSTON, 2002)

2.1.1 Nanoligas

No âmbito dos materiais metálicos, várias de suas propriedades podem ser substancialmente estendidas e modificadas por misturas para geração de ligas metálicas. (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008) Com isso, efeitos sinérgicos dentre diferentes espécies metálicas permitem o controle de propriedades específicas para elaboração de aplicações em engenharia, eletrônicos e óptica. (MUNOZ-FLORES *et al.*, 2011) Não obstante, na escala nanométrica materiais metálicos como as nanoligas potencializam esses efeitos, sejam provenientes de tamanhos quanto de composições diferentes, contribuindo à um fino ajuste às propriedades do material. As muitas combinações possíveis além de formas e conformações pelas quais essas podem se apresentar garantem a possibilidade do design específicos desses nanomateriais. (FERRANDO, 2016)

Dentre outras aplicações, as nanoligas também tem se mostrado como fortes candidatas para reduções eletroquímicas de gás carbônico, oferecendo uma possível solução para o problema atual de emissões gasosas. Enquanto metais de transição como o níquel oferecem vantagens como resistência a corrosão e elevada ductilidade, metais nobres como ouro apresentam alta eficiência na conversão de gás carbônico. Além dessas propriedades, o tamanho nanométrico também garante uma melhor eficiência na utilização atômica devido a uma área superficial dos catalisadores muito maior que a observada em catalisadores suportados. (SINGH; XIANG; LEWIS, 2017)

Os estudos sobre a reatividade de clusters surge por um interesse para com processos catalíticos, em específico seu uso na catálise heterogênea. Nesses processos, os catalisadores são tipicamente metais de transição puros, os quais podem então ter sua atividade catalítica controlada pela variação de sua composição. A compreensão da reatividade, caráter metálico ou insulador, propriedades magnéticas e como essas todas variam em função do tamanho, composição e conformação das nanoligas são pontos chave para a aplicabilidade desses materiais.

(JOHNSTON, 2002)

2.1.2 Técnicas Experimentais de Síntese e Análise

Com o desenvolvimento de novas técnicas experimentais, a produção e caracterização de nanoclusters tem se tornado cada vez mais eficiente. Principalmente no caso das nanoligas, tanto o controle preciso da composição e tamanho das partículas sintetizadas quanto a identificação de suas propriedades são essenciais para a pesquisa de novos materiais. Dessa maneira, torna-se crucial o entendimento dos processos físicos e químicos envolvidos nesses ensaios. (JOHNSTON, 2002)

Os métodos de síntese de nanoligas tem como princípio a formação das estruturas a partir de átomos ou íons dos precursores metálicos em meios controlados. Dito isso, esses podem ser classificados em físicos, custosos porém específicos, e químicos, baratos contudo menos precisos. Diferentes técnicas podem ser utilizadas com o enfoque no tamanho, quantidade e composição das partículas. (FERRANDO, 2016)

No contexto da pesquisa, as técnicas de feixes moleculares tem permitido o estudo de *clusters* livres em ambientes livres de interação. A epitaxia por feixe molecular atua pela deposição de finas camadas de cristalitos monometálicos sob substratos monocristalinos, possibilitando um melhor controle na síntese dos *clusters*. Nessa instrumentação, um forno é responsável por vaporizar metais em condições de vácuo, sendo esses carregados por um gás de arraste e focalizados por um orifício para uma câmara de ultra vácuo, onde ocorre o resfriamento, nucleação e crescimento das nanoligas. Embora, essas técnicas já garantam um bom controle na síntese dos materiais, estas ainda não apresentam uma precisão em nível atômico, o que dificulta o design e o estudo de partículas específicas de interesse. (ALLOYEAU; MOTTET; RICOLLEAU, 2012; FERRANDO, 2016)

Por sua vez, para a caracterização dessas partículas, técnicas como espectrometria de massas, difração de raios-x ou elétrons, microscopia e diferentes espectroscópicas são utilizadas. O trabalho de Das *et al.* (2013) é um exemplo de como a utilização de várias técnicas espectroscópicas providenciam evidências sobre a estrutura de nanoclusters complexados com ciclohexano-etileno. O uso desses ligantes auxilia no estudo da estrutura do sistema, possibilitando o entendimento de possíveis caminhos reacionais além da compreensão da evolução estrutural no crescimento dessas partículas metálicas. (FERRANDO; JELLINEK; JOHNSTON, 2008)

Dessa maneira, considerando o estado da arte das técnicas experimentais envolvendo nanoligas, muitos estudos lançam mão de cálculos teórico-computacionais. Baseados na teoria quântica, metodologias como a da Teoria do Funcional da Densidade tem apresentado bons resultados para explicar e interpretar dados experimentais como espectrogramas em infravermelho e raios-X ou propriedades eletrônicas, enquanto a dinâmica molecular permite o entendimento

da cinética e termodinâmica envolvida no crescimento dos clusters. Assim, metodologias teóricas têm estado presente em diversos estudos, garantindo um desenvolvimento da ciência das nanoligas. (JOHNSTON, 2002)

2.2 Química Quântica

Até o final do século XIX o campo da Físico-Química já havia acumulado bastante conhecimento empírico sobre a matéria. Os elementos químicos conhecidos encontravam-se organizados com base em suas propriedades periódicas e fenômenos como radiação e fluorescência já eram conhecidos. Contudo, muitos aspectos do átomo ainda seriam descobertos com novos experimentos voltados à natureza da matéria, dando assim surgimento a química quântica. (PIELA, 2007)

2.2.1 Equação de Schrödinger independente do tempo

A Equação de Schrödinger independente do tempo representou um dos principais avanços para a mecânica quântica. Essa consistiu em uma síntese de ideias com o intuito da elaboração de um modelo teórico para átomos, moléculas e sólidos tal como as leis de Newton na mecânica clássica. Para tanto, foi necessário um enfoque matemático voltado a estrutura atômica e suas partículas. (LOWE; PETERSON, 2006)

Para a descrição de um sistema atômico estacionário é necessário considerar as energias e posições iniciais de todas as partículas. A Equação 2.1 apresenta a forma simplificada da Equação de Schrödinger independente do tempo, sendo esta composta pelo operador Hamiltoniano \hat{H} , a energia total do sistema E e a função de onda Ψ . Nota-se portanto que Ψ é uma autofunção do operador \hat{H} , a qual quando resolvida fornece os autovalores de E , os quais seriam resultados de diferentes estados energéticos do sistema. (ATKINS, 2018)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2.1)$$

Sabendo-se que as contribuições para a energia total do sistema são resumidas nas energias cinética e potencial das partículas, o Hamiltoniano de um sistema molecular qualquer pode ser expandido como na Equação 2.2. \hat{T}_e e \hat{T}_n representam as energias cinéticas dos elétrons e núcleos do sistema enquanto \hat{V}_{ee} , \hat{V}_{nn} e \hat{V}_{en} as energias potenciais provenientes de repulsões elétron-elétron, núcleo-núcleo e atrações elétron-núcleo. Com isso, tem-se que a montagem do operador Hamiltoniano considera todas as contribuições energéticas das partículas do sistema molecular. (SZABO, 1996)

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (2.2)$$

A função de onda Ψ é portanto a expressão matemática que contém todas as informações dinâmicas do sistema. Em oposição à mecânica clássica, que possui equações separadas para descrever partículas e ondas, a função de onda representa uma síntese matemática para a natureza dual das partículas. Dessa maneira, a função de onda é um instrumento útil para obter informações sobre o sistema molecular como os níveis energéticos e posição das partículas tal como propõe a Interpretação de Born. (ATKINS, 2018)

2.2.2 Aproximação Born-Oppenheimer

Embora a elaboração do Hamiltoniano seja um processo simples, as soluções analíticas da Equação de Schrödinger limitam-se para sistemas simples como o átomo de hidrogênio. Isso se dá pelo número de graus de liberdade do sistema, os quais incrementam em 4 para cada elétron adicional, sendo estes 3 coordenadas Cartesianas e spin. Assim, aproximações tais como a de Born-Oppenheimer expandem a aplicabilidade conceitual para sistemas mais complexos. (ATKINS, 2018)

Sabendo-se que o núcleo atômico é muito mais massivo que os elétrons, a aproximação Born-Oppenheimer separa as funções de onda eletrônica e nuclear tal como demonstrado na Equação 2.3. Dessa maneira, a função de onda eletrônica ψ_e passa a depender explicitamente das coordenadas eletrônicas r e parametricamente das coordenadas nucleares R que estarão fixadas em dado valor. A função de onda total do sistema, Ψ , será portanto um produto das funções de onda eletrônica ψ_e e nuclear ψ_N . Pela fixação da posição nuclear e a variação desta, torna-se possível então o mapeamento da superfície de energia potencial do sistema atômico a partir da solução da função de onda eletrônica para cada ponto. (SZABO, 1996)

$$\Psi(r, R) = \psi_N(R) \psi_e(r, R) \quad (2.3)$$

Tem-se portanto o princípio para o cálculo dos potenciais eletrônicos nucleares de diferentes moléculas. O desacoplamento da função de onda eletrônica permite que técnicas matemáticas sejam utilizadas para uma descrição coerente dos átomos de interesse. Com isso, sistemas mais complexos tais como o objeto deste trabalho podem ser analisados a partir de uma abordagem quântica. (ECHENIQUE; ALONSO, 2007)

2.2.3 Método Hartree-Fock

A aproximação Hartree tem como principal objetivo aproximar as repulsões eletrônicas elétron-elétron as quais tornam a Equação de Schrödinger para vários elétrons insolucionável. Nessa proposição, a função de onda eletrônica total é aproximada por um produto, chamado de produto Hartree, dos n orbitais uni-eletrônicos, onde os spins destes são desconsiderados. (ECHENIQUE; ALONSO, 2007)

A Equação 2.4 apresenta o produto de Hartree Ψ_0 obtido a partir dos n orbitais eletrônicos ψ_n que compõem o sistema atômico. A numeração 0 demonstra que esse produto Hartree é a aproximação inicial, da qual a função de onda total será obtida pelo processo Hartree. Por sua vez, o processo Hartree consiste em resolver a função de onda de cada orbital eletrônico separadamente, considerando somente as coordenadas r_n do elétron em questão e a repulsão média deste com os demais elétrons do sistema. (LEWARS, 2016)

$$\Psi_0(r_1, \dots, r_n) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \psi_3(r_3) \dots \psi_n(r_n) \quad (2.4)$$

Para aproximar a repulsão coulombiana média do sistema, o método Hartree faz uso do método Variacional. Pelo princípio variacional, diz-se que para um dado orbital aproximado ψ_n , sua energia será sempre maior ou igual a energia do estado fundamental real E_0 tal como apresentado pela Equação 2.5. Com isso, torna-se possível a variação dos parâmetros da função do orbital de modo a minimizar a energia até alcançada uma acurácia desejada. (ECHENIQUE; ALONSO, 2007)

$$\langle \psi_n | \hat{H} | \psi_n \rangle \geq E_0 \quad (2.5)$$

2.2.3.1 Determinantes de Slater

Um dos problemas envolvidos no produto de Hartree condiz com a aproximação que negligencia os spins eletrônicos. Assim, retira-se a necessidade de que a função de onda deve respeitar o Princípio da Antissimetria, ou seja, de que a função de onda deve ser antissimétrica em respeito a troca de elétrons. Para a resolução desse problema, Slater propõe o uso de determinantes de forma a incluir o spin eletrônico como uma nova variável. (LEWARS, 2016)

A função de onda Hartree evidenciada na Equação 2.6 consiste em um produto de orbitais espaciais uni-eletrônicos definidos pelas variáveis espaciais (x, y, z) . A função de onda de Slater, por sua vez é composta de orbitais de spin, definidos como o produto de um orbital espacial e uma função de spin α ou β , tal como apresentado na Equação 2.6. Essas funções de spin estão associadas ao operador de spin eletrônico e tem como variável o momento magnético m_s . (LEWARS, 2016)

$$\begin{aligned} \psi(\text{spin } \alpha) &= \psi(x, y, z) \alpha \\ \psi(\text{spin } \beta) &= \psi(x, y, z) \beta \end{aligned} \quad (2.6)$$

A construção da função de onda pelos determinantes de Slater utiliza-se os orbitais espaciais para a produção dos orbitais de spin. Em um cálculo do tipo restrito, multiplica-se cada orbital espacial disponível por α e β , obtendo-se spin-orbitais que podem ser preenchidos com elétrons. Exemplificando, a Matriz 2.7 apresenta a construção do determinante de Slater para

um sistema de 4 elétrons a partir de dois orbitais espaciais Ψ_1 e Ψ_2 . (ECHENIQUE; ALONSO, 2007)

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{4!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \psi_2(2)\beta(2) \\ \psi_1(3)\alpha(3) & \psi_1(3)\beta(3) & \psi_2(3)\alpha(3) & \psi_2(3)\beta(3) \\ \psi_1(4)\alpha(4) & \psi_1(4)\beta(4) & \psi_2(4)\alpha(4) & \psi_2(4)\beta(4) \end{vmatrix} \quad (2.7)$$

Para cada orbital espacial ψ_n haverão dois *spin*-orbitais $\psi_n\alpha$ e $\psi_n\beta$ que podem ser ocupado por qualquer um dos elétrons, sendo a constante $\sqrt{\frac{1}{4!}}$ utilizada para normalização. Assim, as regras do determinante garantem que caso existam elétrons de mesmo *spin* em um mesmo orbital a função de onda total se anula. Esse método insere na função de onda o princípio de Exclusão de Pauli, o qual não é explicitamente descrito no caso da equação de Schrödinger não-relativística, contabilizando assim efeitos de *spin* no sistema. Dessa maneira, o método Hartree-Fock conciliou o produto de Hartree juntamente com os determinante de Slater, possibilitando uma descrição dos sistemas que contabiliza efeitos de *spin*. (LEWARS, 2016)

2.2.3.2 Campo auto-consistente

Tendo-se o alicerce para descrição dos sistemas quânticos, o método Hartree-Fock faz uso do método do campo auto-consistente, do inglês *Self Consistent Field* (SCF). A partir do uso do método Variacional e de orbitais de *spin* aproximados é possível iterar sobre as funções de onda uni-eletrônicas de forma a minimizar-se a energia total considerando-se a média das repulsões eletrônicas. Resolvendo-se uma função de onda inicial Ψ_0 obtém-se uma função Ψ_1 , consistindo essa de uma versão mais refinada a partir da minimização energética. Esse processo é repetido k vezes até a obtenção da função de onda Ψ_k e/ou uma energia total correspondente a um dado critério de convergência baseado. Realizadas várias iterações do método SCF, observa-se que as funções de ondas dos n elétrons, e portanto as energias totais, sofrem mínimas mudanças, ou seja, o campo eletrônico se torna auto-consistente. (ECHENIQUE; ALONSO, 2007)

2.2.4 Teoria do Funcional da Densidade

A função de onda é um instrumento muito útil para calcular energias de átomos e moléculas a partir de aproximações como a do método Hartree-Fock. Contudo, trata-se de uma formulação matemática a qual não tem um significado físico propriamente dito. A densidade eletrônica, por outro lado, representa uma grandeza mensurável por técnicas de difração de raios-X ou de elétrons, servindo como princípio para o método DFT. (LEWARS, 2016)

Os cálculos DFT são realizados utilizando o método de Kohn e Sham (1965), sendo esse baseado em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn (1964). O primeiro teorema Hohenberg-Kohn prova por contradição que o potencial externo (proveniente do núcleo) é um funcional único da densidade eletrônica do estado fundamental. Dessa maneira, tal como

na Equação 2.8 garante-se que pode-se escrever a energia E_0 como um funcional único F da densidade eletrônica do estado fundamental $p_0(x, y, z)$.

$$E_0 = F[p_0(x, y, z)] \quad (2.8)$$

Por sua vez, o segundo teorema Hohenberg-Kohn prova por meio da aplicação do Princípio Variacional que a energia do estado fundamental E_0 é mínima para a densidade p_0 exata. Essa relação é expressa pela Equação 2.9

$$E_v[p_t] \geq E_0[p_0] \quad (2.9)$$

onde a energia do estado fundamental $E_0[p_0]$ é aproximada a partir de uma densidade eletrônica teste p_t e o funcional do potencial nuclear E_v , uma vez que para uma molécula a energia eletrônica é resultante do movimento dos elétrons sob força dos núcleos. O problema envolvido com essa proposição é a de que o funcional exato não é conhecido e as funções de densidade eletrônica podem não ser precisas o suficiente. (LEWARS, 2016)

Uma maneira de expressar o funcional descrito pelo teorema Hohenberg-Kohn é utilizando os orbitais uni-eletrônicos tal como na Equação 2.10

$$E[p] = E_{conhecido}[p] + E_{XC}[p] \quad (2.10)$$

onde o funcional de troca e correlação E_{XC} representa a parte desconhecida do funcional, sendo a diferença entre o funcional total E e a parte conhecida $E_{conhecido}$. O funcional de troca e correlação contabiliza os efeitos quânticos da interação eletrônica além da porção desconhecida da energia cinética. (SHOLL; STECKEL, 2009)

Para aproximar a densidade eletrônica, Kohn e Sham (1965) propõem um conjunto de equações uni-eletrônicas da forma da Equação 2.11

$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) + V_H(r) + V_{XC}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i \quad (2.11)$$

na qual a energia cinética eletrônica é o primeiro termo a esquerda, a interação Coulombiana com o conjunto de núcleos do sistema V e a interação do elétron V_H (potencial de Hartree) com a densidade eletrônica do sistema. O potencial de Hartree insere o erro da interação do elétron com ele mesmo, uma vez que este também faz parte da repulsão eletrônica média. Para solucionar esse aspecto fisicamente impossível utiliza-se o potencial de correlação de troca V_{XC} . (SHOLL; STECKEL, 2009)

Desa maneira, Kohn-Sham sugerem a utilização de um sistema não interagente de elétrons como sistema auxiliar para a solução do sistema interagente. Para tanto, a conciliação do sistema artificial com o sistema real é feita pela escolha de um potencial efetivo tal que

$$p_s(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2 = p_0(r) \quad (2.12)$$

onde a densidade do sistema não interagente p_s é relacionado a densidade do sistema interagente p_0 pelo conjunto de orbitais Kohn-Sham ψ_i que descrevem o sistema. Assim, o método Kohn-Sham relaciona a densidade eletrônica juntamente com os determinantes de Slater e o princípio variacional, permitindo assim a utilização do método SCF para aproximar sistemas complexos. (SHOLL; STECKEL, 2009)

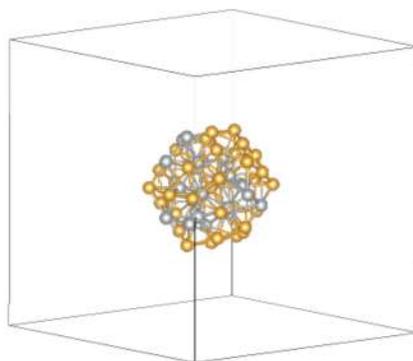
Pelo uso dessa metodologia a DFT tornou-se amplamente utilizado para otimizações computacionais de sistemas de muitos átomos, mostrando-se preciso quando comparado à resultados experimentais. Devida seu relativo baixo custo computacional e eficácia, nesse projeto utilizou-se o método DFT para estudar as estruturas unárias e nanoligas de ouro e prata. Com isso, foi possível a obtenção de propriedades eletrônicas de interesse tais como energias totais, momentos magnéticos e *band gaps*. (JOHNSTON, 2002)

3 Metodologia

3.1 Cálculos de estrutura eletrônica

Todos os cálculos foram realizados utilizando-se o método DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) juntamente com a aproximação do gradiente generalizado tal como proposto por Perdew-Burke-Ernzerhof com correção da dispersão pelo método DFT-D3 (GRIMME *et al.*, 2010) e implementado no software VASP (KRESSE; HAFNER, 1993) pelo emprego dos projetores PAW (KRESSE; JOUBERT, 1999) respectivos a cada espécie metálica. Os cálculos realizados são *spin*-polarizados para averiguação dos efeitos de *spin* eletrônico nas nanoligas, tendo sido executados em células unitárias de dimensões $25 \times 25 \times 25 \text{ \AA}$, sendo esse tamanho exemplificado na Figura 2, utilizando-se somente o ponto gama no espaço recíproco. A variação de parâmetros adicionais dos cálculos descritos abaixo definem o comportamento do programa de maneira a atingir precisões adequadas relativas a cada estágio do desenvolvimento do projeto.

Figura 2 – Exemplo de célula unitária utilizada nos cálculos.



Fonte: Elaboração do autor.

3.1.1 Triagem das estruturas

Os cálculos de triagem foram propostos como metodologia para obtenção das energias para um grande número de estruturas. Visando a redução dos custos computacionais envolvidos, estes cálculos foram empregados com uma energia de corte de 218.613 eV ($0,85 \times$ a energia de corte recomendada), critério de tolerância para a convergência do campo auto-consistente de 10^{-4} eV e critério de tolerância para a convergência da otimização da geometria de $0,10 \text{ eV \AA}^{-1}$. Dessa maneira, obtendo-se as energias, mesmo com baixa exatidão, tem-se uma estimativa da estabilidade relativa dentre muitas estruturas.

3.1.2 Otimização final

Uma vez tendo-se boas candidatas para as estruturas do sistema de estudo, a otimização final tem como objetivo obter uma melhor precisão de suas propriedades energéticas e eletrônicas. Esses cálculos foram empregados com uma energia de corte de 281.075 eV ($1,125 \times$ a energia de corte recomendada), critério de tolerância para a convergência do campo auto-consistente 10^{-5} eV e critério de tolerância para a convergência da otimização da geometria de 0,050 eV \AA^{-1} . A partir dos resultados destes cálculos de melhor exatidão e precisão foi possível um estudo aprofundado das propriedades eletrônicas e morfológicas das estruturas finais.

3.2 Procedimentos de pesquisa estrutural

A escolha de metodologias para a busca das estruturas mais estáveis de um dado sistema A_xB_y é essencial, uma vez que existem um enorme número de mínimos em sua superfície de energia potencial. Especificamente para ligas, diferentes mínimos podem surgir devido a existência de *homotops*, isômeros de mesma composição obtidos pela permutação de átomos não equivalentes, ocasionando efeitos de homotopia os quais dificultam a obtenção de um mínimo global e definitivo. Para exemplificar esse problema, somente na composição $Au_{28}Ag_{27}$ existem mais de 3 trilhões de possibilidades de permutação dos átomos a partir de uma geometria rígida.

Neste trabalho, para além da determinação dos mínimos energéticos busca-se amostrar diferentes possibilidades de conformação das estruturas das nanoligas considerando o exorbitante número delas. Portanto, torna-se necessário o emprego de técnicas de amostragem envolvendo a geração de milhões de estruturas diferentes das quais obtém-se as principais tendências de organização do sistema de estudo. Adicionalmente, em virtude do direcionamento desta pesquisa estrutural, fixou-se as composições das nanoligas nos tipos Au_xAg_{55-x} com $x = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49, 55$.

Com a geração de muitos tipos de estruturas, garante-se que as principais tendências de estabilização das nanoligas sejam observadas, possibilitando o entendimento de quais propriedades são mais relevantes para a estabilização das ligas. Assim, nesse estudo os mínimos energéticos encontrados são denominados pGMS (*Putative Global Minima Structures*), do inglês estruturas mínimas putativas globais, uma vez que não existe a certeza de que as estruturas encontradas seriam de fato os mínimos energéticos do sistema.

3.2.1 Otimização das estruturas puras

A primeira etapa do projeto consistiu na otimização de diferentes estruturas unárias de ouro e prata. Para tanto, utilizou-se geometrias de *nanoclusters* metálicos de 55 átomos encontradas na literatura (PIOTROWSKI *et al.*, 2016) como candidatas para os cálculos de otimização destas estruturas puras. A etapa de triagem não foi realizada para as estruturas

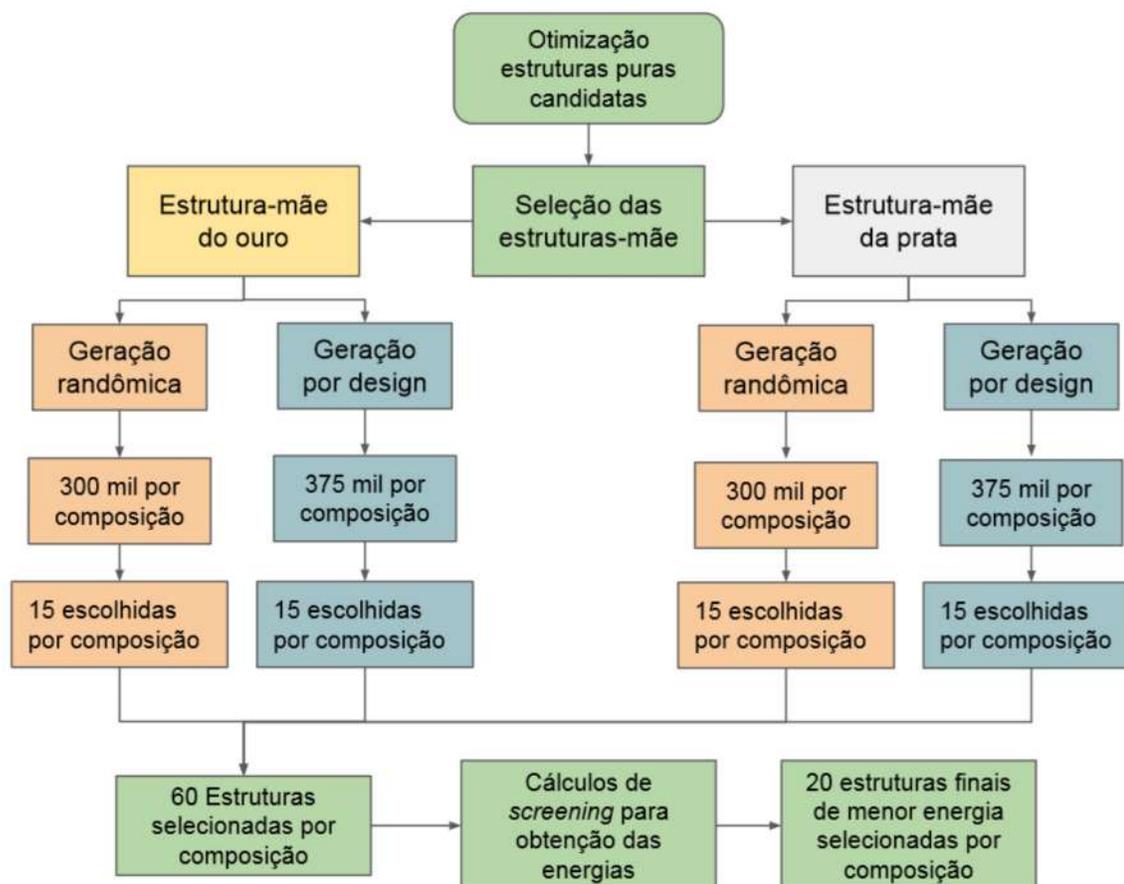
unárias, sendo otimizações finais utilizadas para obtenção das energias relativas dentre diferentes geometrias dos *clusters* unários para uma mesma espécie metálica.

Para uma melhor comparação dentre diferentes geometrias foi empregada também uma análise RMSD (*Root Mean Square Deviations*) sobre os desvios nas posições atômicas. Nessa análise, duas geometrias de mesmo número de átomo são sobrepostas de modo a reduzir a distância de todos os átomos, sendo então calculado os desvios médios entre os átomos das diferentes geometrias fornecendo uma métrica para a semelhança espacial das geometrias, sendo maiores valores equivalentes à maiores diferenças estruturais. Assim, para cada conjunto de geometrias, o RMSD foi calculado entre a estrutura de menor energia e as demais.

3.2.2 Geração das estruturas das nanoligas

As geometrias de menor energia do ouro e prata puros, denominadas estruturas-mãe do ouro e prata, obtidas na etapa anterior foram utilizadas para a geração das diferentes composições do sistema. Por serem as geometrias menos energéticas, haverá uma melhor tendência de estabilidade quando dopadas para a geração das nanoligas. Dessa maneira, o Fluxograma 3 resume e relaciona as etapas de pesquisa estrutural descritas nas próximas seções.

Figura 3 – Fluxograma explicativo das etapas de pesquisa estrutural.



Fonte: Elaboração do autor.

3.2.2.1 Dopagens randômicas

Todas estruturas neste trabalho são descritas por arquivos de extensão *.xyz*, nos quais cada átomo de dada estrutura possui atrelado a si coordenadas Cartesianas tridimensionais em ângstroms. Os arquivos das estruturas-mãe, por exemplo, são arquivos de extensão *.xyz* contendo 55 átomos de ouro descritos espacialmente formando a estrutura. Assim, a partir da utilização de programas capazes de lerem e reescreverem os dados desses arquivos foi possível a geração das estruturas das nanoligas correspondentes as composições de estudo.

As dopagens randômicas correspondem a escolha aleatória de átomos presentes em uma estrutura pura para dopagem. Para tanto, um programa em Python lê o arquivo *xyz* de uma estrutura-mãe e seleciona um número de átomos para serem substituídos sem que suas posições espaciais sejam alteradas. Dessa maneira, na estrutura-mãe do ouro os átomos selecionados são substituídos por átomos de prata e vice-versa.

O número de átomos selecionados varia conforme as 7 composições de estudo. Para cada composição foram geradas 600 mil estruturas, sendo 300 mil por estrutura-mãe, totalizando assim 4,2 milhões de estruturas geradas dessa maneira. Para cada grupo amostral de 300 mil estruturas foram selecionadas as 15 estruturas mais representativas utilizando-se o algoritmo *k-means*. (MORAIS; ANDRIANI; SILVA, 2021)

3.2.2.2 Amostragem por K-Means

Nesse trabalho, o *k-means* foi utilizado para particionar o espaço amostral formado pela geração de 300 mil estruturas, sendo elas randômicas ou de design, das nanoligas. Para tanto, cada estrutura é definida por uma Matriz de Coulomb (SCHRIER, 2020), sendo essa descritiva das repulsões eletrostáticas de cada átomo em relação aos demais da estrutura. O algoritmo então calcula os autovetores dessas matrizes subsequentemente redimensionando-os para 2 dimensões utilizando o algoritmo *t-SNE* (MAATEN, 2014). Com isso, tem-se 2 dimensões pelas quais as estruturas geradas estarão dispostas com base na semelhança das repulsões Coulombianas totais dentre elas. Todas as estruturas, agora representadas em um espaço de 2 dimensões, são agrupadas em $k = 15$ grupos utilizando o algoritmo *k-means*. (MORAIS; ANDRIANI; SILVA, 2021)

O algoritmo *k-means* é um algoritmo iterativo de partição de dados em um número k de grupos pré-definidos. Um conjunto de dados é então segmentado em grupos com base em uma propriedade escolhida, sendo cada ponto do espaço amostral atribuído a um e somente um grupo. A escolha da propriedade representa uma métrica da semelhança entre as amostras, sendo as diferenças entre valores denominadas de distâncias para uma melhor elucidação do funcionamento do algoritmo. (LLOYD, 1982)

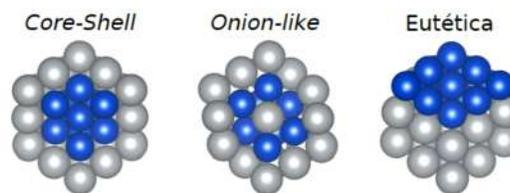
Para a formação dos grupos, o algoritmo escolhe aleatoriamente um número de pontos equivalente ao número de grupos k denominados de centroides. Tendo-se definido a primeira

geração de centroides, o algoritmo calcula a distância de todas amostras em relação aos centroides, atribuindo cada amostra ao centroide mais próximo. Em seguida, otimiza-se a posição dos centroides iniciais realocando-os pela média das posições (ou propriedades) de cada grupo. Esse processo de atribuição de amostras a grupos e de otimização dos centroides é repetido até que as posições dos centroides deixem de alterar. Com isso, obtêm-se k grupos os quais particionam o espaço amostral uniformemente, gerando assim grupos representativos dos quais é possível coletar as amostras mais representativas de cada grupo (centroides) ou com base em outro critério baseado nas propriedades dessas. (LLOYD, 1982)

3.2.2.3 Dopagens orientadas por design

Os *design-principles*, evidenciados pela Figura 4, correspondem a tendências de organização conformacional das nanoligas. A inclusão destes tipos de conformação é relevante pois consistem em organizações comuns de algumas ligas. Sabendo-se que as permutações aleatórias dificilmente ocasionariam de produzir um desses designs, um novo tipo de permutação foi proposto. Dessa maneira, estruturas design foram geradas a partir de dopagens criteriosas baseadas na distribuição espacial dos átomos em cada estrutura-mãe. (FERRANDO, 2016)

Figura 4 – Exemplos de *design-principles*.



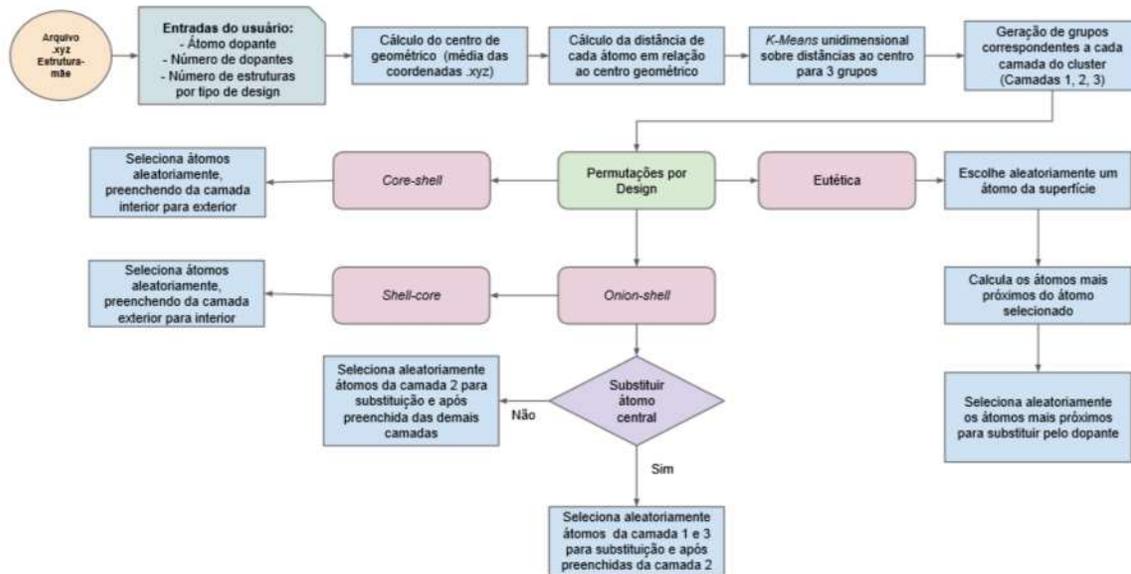
Fonte: Adaptado de Silva (2011).

Esses tipos de conformações podem se apresentar de diversas formas. No tipo *core-shell*, por exemplo, é possível que átomos de prata se encontrem no interior do *cluster* de ouro em sua superfície e vice-versa, tal como diferentes disposições são possíveis no tipo *onion-like*. A geração de muitas estruturas desses tipos de forma aleatória permite que haja a produção de um espaço amostral bem representativo das possibilidades de organização do sistema, o qual então pode ser amostrado pelo algoritmo *k-means*.

O Fluxograma 5 apresenta o funcionamento do *script* em Python elaborado para a geração das estruturas por design. Inicialmente, o programa lê os dados contidos no arquivo *.xyz* de uma estrutura-mãe e o usuário insere a espécie, número de átomos dopantes e número de estrutura a serem geradas por tipo de design. Em seguida, o programa calcula o centro geométrico da estrutura-mãe a partir das coordenadas Cartesianas dos 55 átomos e a distância de cada átomo até esse centro geométrico. O programa então realiza um *k-means* para agrupar as distâncias atômicas em três grupos distintos os quais dividiriam a estrutura em três camadas. Dessa maneira, o programa identifica cada átomo como pertencente a uma das três camadas, possibilitando

diferentes formas de dopagens aleatórias por camada, seja da camada interior para a exterior (*core-shell*), da exterior para interior (*shell-core*) ou alternadamente (*onion-like*).

Figura 5 – Fluxograma do código de permutações orientadas.



Fonte: Elaboração do autor.

Adicionalmente, para a geração das estruturas do tipo eutética o *script* apresenta outro procedimento. Selecionando-se aleatoriamente um átomo da superfície do *cluster*, sendo essa a camada 3, o programa seleciona os x átomos mais próximos a esse para substituição pelo dopante correspondente. Com isso, foram geradas 75 mil estruturas de cada *design-principle*, sendo assim 750 mil estruturas design geradas por composição, sendo 375 mil provenientes de cada estrutura-mãe. Para cada grupo amostral de 375 mil estruturas, o algoritmo k-means foi utilizado da mesma forma que nas estruturas randômicas, selecionando-se 15 estruturas design. Assim, foram geradas 5,25 milhões de estruturas design, totalizando 9,45 milhões de estruturas juntamente com as estruturas randômicas.

3.2.3 Melhorias no custo computacional

A utilização de técnicas da ciência de dados no estudo de nanoligas tem-se tornado cada vez mais comum nos trabalhos da área. A principal vantagem que essas oferecem refere-se a redução dos custos computacionais pelo uso da análise, correlação e análise de dados no lugar dos cálculos de estrutura eletrônica altamente custosos computacionalmente. Adicionalmente, tal como nesse trabalho, o uso de algoritmos como o *k-means* permite uma amostragem representativa sobre muitos dados com relativo baixo custo computacional. (MORAIS; ANDRIANI; SILVA, 2021; RONCAGLIA; RAPETTI; FERRANDO, 2021)

Neste projeto, a utilização dos cálculos de triagem como etapa intermediária na pesquisa estrutural possibilitou uma significativa redução nos custos computacionais sem comprometi-

mento qualitativo. Os cálculos de triagem serviram para obtenção das energias relativas das 60 estruturas selecionadas por composição após o emprego do primeiro algoritmo *k-means*. Dessa maneira, tendo-se as energias relativas, conduziu-se outro *k-means* para o agrupamento do espaço amostral de 60 estruturas em 20 grupos. Contudo, diferentemente da utilização do algoritmo prévio, a estrutura de menor energia por grupo foi selecionada. Dessa maneira, as otimizações finais, de alto custo computacional, foram negligenciadas para 40 estruturas por composição, descartadas pela alta energia relativa apresentada.

3.3 Análises de Propriedades Energéticas e Estruturais

Finalizadas as últimas otimizações foram realizadas análises sobre as propriedades energéticas e estruturais das 20 estruturas finais por composição.

3.3.1 Cálculo das propriedades estruturais

As análises estruturais consistem em parâmetros os quais metrificam números de coordenação efetivos médios, distâncias de ligação médias, volume e raio médio dos *clusters*, parâmetro de ordem química, valores de RMSD relativos aos desvios atômicos posicionais em relação às estruturas-mãe, razão da sub-coordenação, e distância por espécie em relação ao centro geométrico da nanoliga. Esses valores são descritivos da organização atômica geral e por espécie metálica, permitindo uma melhor análise sobre as tendências conformacionais para cada composição. Para obtenção desses dados, os arquivos *.xyz* das nanoligas foram lidos e então cálculos sobre as posições espaciais atômicas realizados.

A presença de diferentes distâncias de ligação nas nanoligas faz com que o número de coordenação de cada átomo seja difícil de definir. Em contraste, a metodologia do número de coordenação efetivo (ECN, *Effective Coordination Number*) permite que diferentes ligações tenham pesos diferentes. Ligações curtas ou longas em relação a uma distância de ligação de corte d_{av}^i , recebem pesos diferentes de forma a contabilizar a relevância dessas na coordenação atômica (curtas de maior relevância, longas de menor), permitindo a obtenção de um ECN fracionário melhor descritivo da organização atômica. A distância de ligação média é obtida auto-consistentemente a partir da Equação 3.1 e a menor distância de ligação d_{min}^i entre o átomo i analisado e os demais j . (SILVA, 2011)

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{min}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{min}^i} \right)^6 \right]} \quad (3.1)$$

Esse procedimento é repetido até que a condição de parada $d_{av}^i(novo) - d_{av}^i(anterior) < 0,00010$ seja atingida. Com isso obtém-se um valor de distância de ligação médio consistente

com os diferentes tipos de ligação do sistema. A partir do d_{av} obtido o ECN_i é calculado tal como apresentado na Equação 3.2,

$$ECN_i = \sum_j \exp \left[1 - \left(\frac{d_{ij}}{d_{min}^i} \right)^6 \right] \quad (3.2)$$

sendo o ECN_{av} a média de todos os ECN_i . Os valores de ECN_{av} e d_{av} também foram calculados considerando somente as espécies prata e ouro. (SILVA, 2011)

Por sua vez, o parâmetro de ordem química (σ) representa uma métrica para a distribuição de espécies atômicas nas nanoligas. Esse valor é calculado como apresentado na Equação 3.3 a partir do número de ligações por tipo, N_{Au-Ag} , N_{Au-Au} ou N_{Ag-Ag} . Dessa maneira, quanto mais próximo de 1 o valor de σ menor o número de ligações heterogêneas N_{Au-Ag} e quanto mais próximo de 0 mais predominantes elas são. (SOBRINHO *et al.*, 2015)

$$\sigma = \frac{N_{Au-Au} + N_{Ag-Ag} - N_{Au-Ag}}{N_{Au-Au} + N_{Ag-Ag} + N_{Au-Ag}} \quad (3.3)$$

A razão de sub-coordenação UC, do inglês, *under coordination number*, consiste em uma métrica da distribuição de dada espécie metálica na superfície da nanoliga. O UC é portanto a razão entre os átomos A presentes na superfície (*shell*) do *cluster* e o número total de átomos A na estrutura. Dessa maneira, esse valor aponta tendências de organização para cada espécie presente na estrutura. (ZHEN *et al.*, 2021)

As demais propriedades, RMSD relativo às estruturas-mãe, volume e raio do cluster e distância média por espécie em relação ao centro geométrico foram obtidas pela leitura das dimensões e distribuição espacial atômica das estruturas.

3.3.2 Obtenção das propriedades eletrônicas

Os cálculos do programa VASP fornecem arquivos os quais contêm dados sobre propriedades eletrônicas de dada estrutura. A leitura desses arquivos permitiu a obtenção e cálculo das energias de ligação (E_b), energias de excesso por átomo (E_{exc}), energias do band gap (E_{gap}), e momento magnético total (m_{tot}).

A energia de ligação consiste na energia necessária para quebrar um *cluster* em átomos isolados. Tal como apresentada na Equação 3.4, ela é obtida pela diferença entre a energia total da nanoliga $E_{tot}^{Au_xAg_y}$ e a energia do número correspondente de átomos livres das espécies, E_{livre}^{Ag} e E_{livre}^{Au} . (AGUILERA-GRANJA; PIOTROWSKI; SILVA, 2013)

$$E_b(Au_xAg_y) = \frac{1}{55} \left[E_{tot}^{Au_xAg_y} - x E_{livre}^{Ag} - y E_{livre}^{Au} \right] \quad (3.4)$$

A energia de excesso por átomo E_{exc} , Equação 3.5, é um parâmetro que relaciona as energias das estruturas unárias $E(\text{Au}_{55})$ e $E(\text{Ag}_{55})$ com a da liga $E(\text{Au}_x\text{Ag}_y)$. Valores negativos indicam favorabilidade na formação da nanoliga enquanto valores positivos a desfavorabilidade. Tem-se com isso um parâmetro comparativo e descritivo da estabilidade de cada estrutura, mesmo que estas apresentem diferentes quantidades de átomos por espécie dentre si. (PIOTROWSKI; PIQUINI; SILVA, 2012)

$$E_{exc}(\text{Au}_x\text{Ag}_y) = \frac{1}{55} \left[E(\text{Au}_x\text{Ag}_y) - x \frac{E(\text{Au}_{55})}{55} - y \frac{E(\text{Ag}_{55})}{55} \right] \quad (3.5)$$

Os arquivos do programa VASP fornecem as energias correspondentes a cada orbital molecular. Dessa maneira, foi possível calcular os valores de energia do *band gap* (E_{gap}) pela diferença energética entre o orbital molecular ocupado de maior energia e o orbital molecular desocupado de menor energia. Adicionalmente, o momento magnético total (m_{tot}) do sistema, proveniente da organização eletrônica na nanoliga, também é informado diretamente nos arquivos de resultado do cálculo de otimização.

3.3.3 Correlação de Spearman

Para uma melhor visualização e entendimento de como e quais propriedades das nanoligas estariam relacionadas com a estabilidade, uma correlação de Spearman foi utilizada para correlacionar todas propriedades estruturais e eletrônicas com a energia de excesso. A correlação de Spearman consiste em uma análise estatística entre duas variáveis, capaz de averiguar a existência de uma relação monotônica entre elas. Uma relação monotônica é menos restritiva que uma linear ao considerar somente o incremento ou decréscimo de dada propriedade em relação a variação de outra, fazendo portanto a correlação de Spearman adequada ao sistema de estudo, cujas propriedades não necessariamente seguem tendências lineares com a variação da composição.

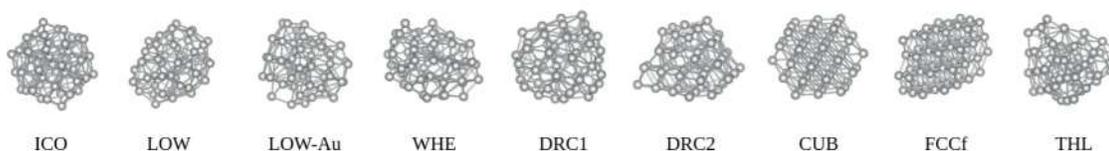
Para cada propriedade correlacionada com a energia de excesso haverá um coeficiente de Spearman r_s , cujo valor estará no intervalo $-1 \leq r_s \leq 1$. A força da correlação é então dita muito fraca ($|r_s| \leq 0,19$), fraca ($0,20 \leq |r_s| \leq 0,39$), moderada ($0,40 \leq |r_s| \leq 0,59$), forte ($0,60 \leq |r_s| \leq 0,79$) ou muito forte ($0,80 \leq |r_s| \leq 1,0$), enquanto o sinal do coeficiente informa em qual direção a correlação ocorre. Valores negativos do coeficiente indicam que a energia de excesso decai (tornando a liga mais estável) com o aumento da propriedade e valores positivos que a energia de excesso aumenta com o aumento da propriedade.

4 Resultados e Discussão

4.1 Estruturas-mãe selecionadas

Um dos principais desafios envolvidos no estudo de nanoligas condiz com a versatilidade de composições, geometrias e conformações pelas quais essas podem se apresentar. Portanto, a primeira etapa do projeto teve como objetivo a otimização de diferentes geometrias de metais de transição estudadas no trabalho de [Piotrowski *et al.* \(2016\)](#) comuns em *clusters* unários de 55 átomos apresentadas na Figura 6: icosaédrica (ICO), LOW, LOW-Au, *hexagonal close-packed wheel-type* (WHE), *disordered reduced-core* (DRC1 e DRC2), cuboctaédrica (CUB), tetrahedral-like (THL) e fragmento cúbico de face centrada (FCCf). A utilização de geometrias unárias estáveis para a geração das nanoligas aumenta a possibilidade de estabilidade destas.

Figura 6 – Geometrias comuns à *clusters* de 55 átomos de metais de transição.



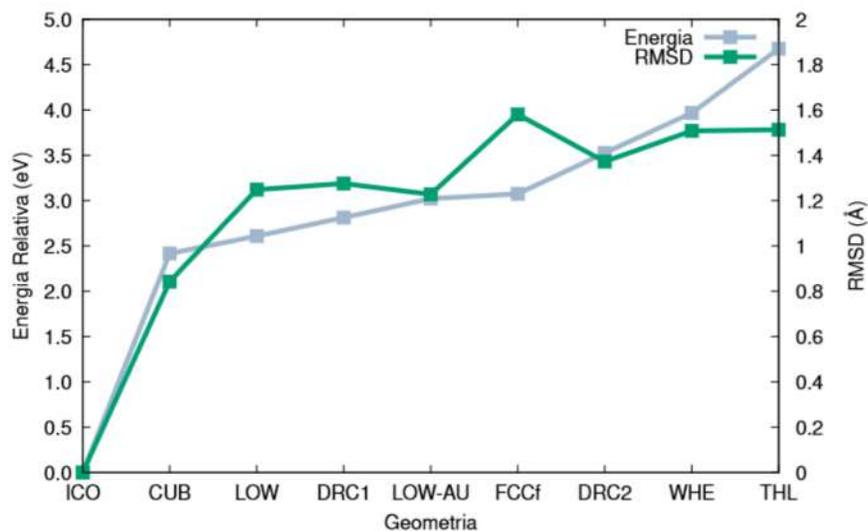
Fonte: Elaboração do autor.

A Figura 7 apresenta os resultados de energias e RMSD relativos para as geometrias unárias de prata. Enquanto a energia relativa representa uma métrica para a estabilidade da estrutura, o valor do RMSD mede o quão diferente geometricamente uma estrutura é da de menor energia.

As geometrias da prata unária demonstram uma boa correlação entre os valores de energia e RMSD relativos, sendo a geometria icosaédrica (ICO) substancialmente mais estável. Com isso a geometria icosaédrica apresenta potencial de ser um pGMS do sistema unário de prata, sendo os valores de RMSD condizentes com a singularidade desta. Adicionalmente, a geometria icosaédrica da prata unária também foi encontrada como um pGMS no trabalho de [Piotrowski *et al.* \(2016\)](#). Essa estrutura icosaédrica apresenta um átomo no centro geométrico, sendo esse envolto em um *core* de 12 átomos e uma superfície de 42 átomos. Dessa forma, selecionou-se a geometria icosaédrica da prata unária como estrutura-mãe do metal.

Diferentemente dos demais *clusters* de metais de transição, os *clusters* unários de ouro de vários tamanhos tendem a apresentar pGMS não convencionais, sendo esse fenômeno exemplificado por *clusters* planares de ouro tais como os estudados por [Chaves, Piotrowski e Silva \(2016\)](#) e [Olson *et al.* \(2005\)](#). Portanto, nesse sistema unário foram incluídas as geometrias do trabalho de [Tarrat *et al.* \(2017\)](#) que estudou as pGMS para sistemas de ouro unário de 55 átomos, sendo essas identificadas como EST1, EST2, EST3, EST4, EST5, EST6 e EST7 sendo essas

Figura 7 – Resultados da otimização das estruturas unárias de prata.



Fonte: Elaboração do autor.

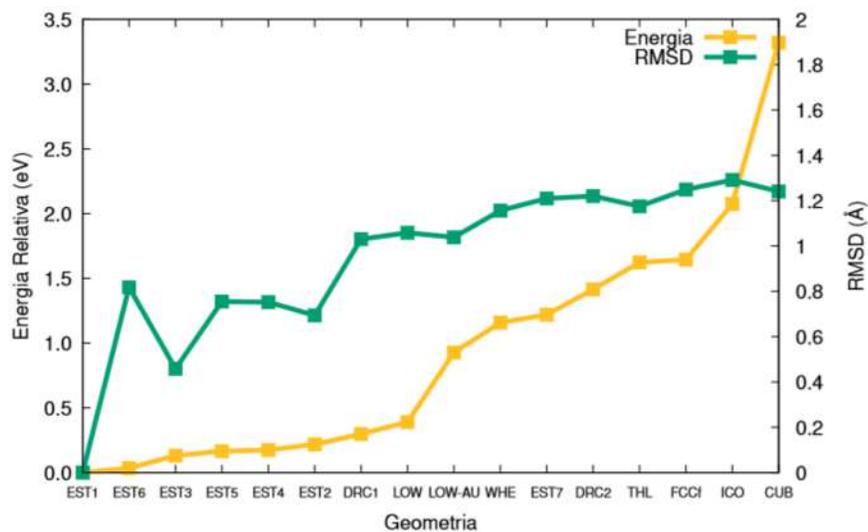
apresentadas na Figura 8. A Figura 9 apresenta os resultados da otimização inicial das geometrias unárias de ouro.

Figura 8 – Geometrias EST comuns aos clusters unários de ouro de 55 átomos.



Fonte: Elaboração do autor.

Figura 9 – Resultados da otimização das estruturas unárias de ouro.

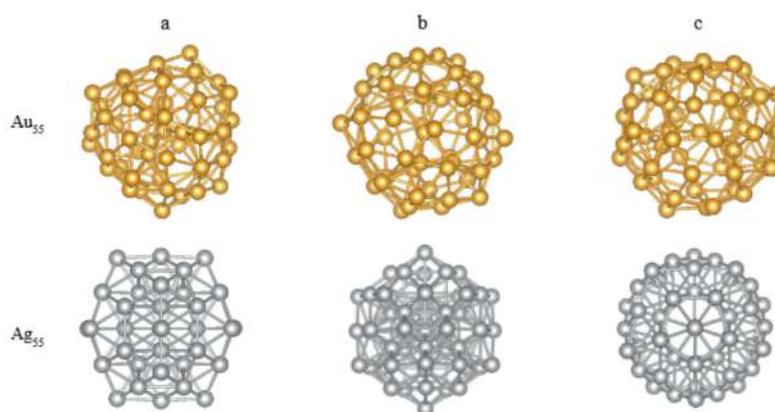


Fonte: Elaboração do autor.

As geometrias EST também apresentaram resultados de energias relativas muito próximos com diferenças de menos de 0,5 eV. Contudo, observando-se os valores dos RMSD nota-se que existem significativas diferenças estruturais entre a geometria EST1 e as demais. Essa estrutura é pouco simétrica, estando de acordo com os resultados de análise do mesmo *cluster* do trabalho de Wang e Palmer (2012). Adicionalmente, a estrutura EST1 possui 7 átomos em seu *core*, os quais organizam-se em 2 tetraedros e um átomo central, de forma a gerar cavidades na estrutura e uma superfície composta de 48 átomos. Devido a essas características estruturais e o menor valor energético observado, a estrutura EST1 foi escolhida como estrutura-mãe do ouro.

A Figura 10 apresenta visualmente as estruturas-mãe selecionadas para cada um dos casos. A geometria da prata é claramente simétrica, sendo esta um icosaedro perfeito formado pela organização espacial dos 55 átomos. No caso do ouro observa-se que não há simetria, além de poucos átomos no interior da estrutura e muitos em sua superfície.

Figura 10 – Estruturas-mãe de ouro e prata vistas em diferentes ângulos.

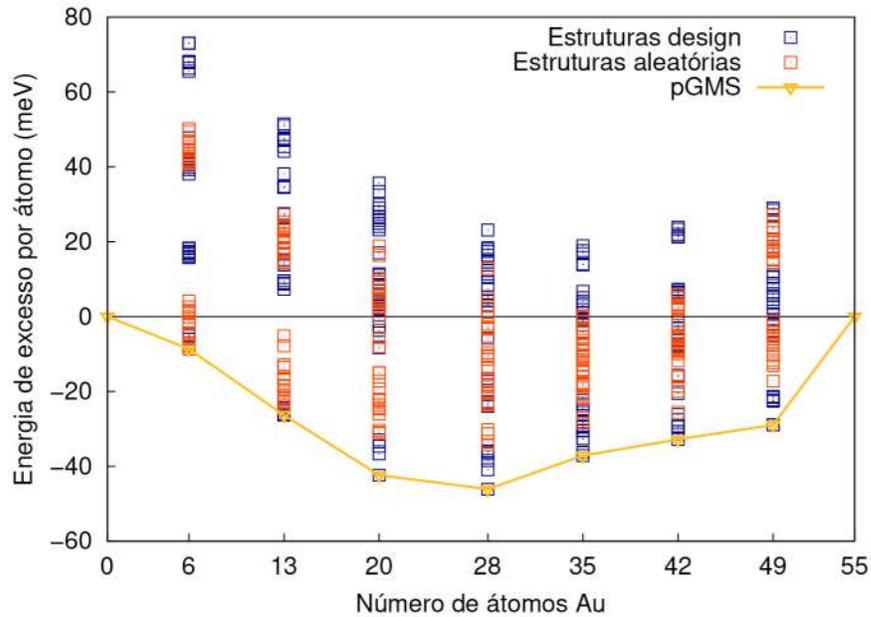


Fonte: Elaboração do autor.

4.2 Resultados dos cálculos de screening

Após gerar as milhões de estruturas para as nanoligas, baseadas nas estruturas mãe descritas acima e conforme esquematizado na Figura 3, o algoritmo *k-means* foi executado selecionando 60 estruturas por composição. Os cálculos de triagem serviram para identificar a estabilidade destas pelo parâmetro da energia de excesso por átomo, servindo esse valor para comparar a estabilidade dentre as estruturas. A Figura 11 apresenta portanto os resultados dos cálculos de triagem por composição. As estruturas geradas por permutações randômicas são identificadas por pontos laranjas enquanto as geradas orientadas por design por pontos azuis. A linha amarela identifica a estrutura de maior estabilidade, ou menor energia de excesso por átomo, para cada composição.

As estruturas de design representaram tanto as mais quanto as menos estáveis para cada composição, estando as estruturas randômicas bem distribuídas entre esses extremos. Pode-se

Figura 11 – Energia de excesso por átomo das estruturas $Au_xAg_{(55-x)}$ na fase de triagem.

dizer que algum dos tipos de design favorecem a estabilidade das ligas enquanto um design oposto a esse desestabiliza-as. Com exceção da composição Au_6Ag_{49} , nenhuma outra apresentou uma estrutura randômica como mínimo, demonstrando uma menor estabilidade das estruturas desta composição com as conformações de design.

Com exceção desta mesma composição, Au_6Ag_{49} , todas as demais mostraram-se mais estáveis que as estruturas unárias como observado pelas energias de excesso por átomo negativas entre -20 a -40 meV. As composições de maior estabilidade foram $Au_{28}Ag_{27}$, $Au_{35}Ag_{20}$ e $Au_{42}Ag_{13}$, apresentando poucas ou nenhuma estrutura com energias de excesso por átomo superiores a 20 meV. Dessa forma, os cálculos de triagem serviram para demonstrar como diferentes tipos de estrutura por composição podem estabilizar os sistema ouro-prata em estudo.

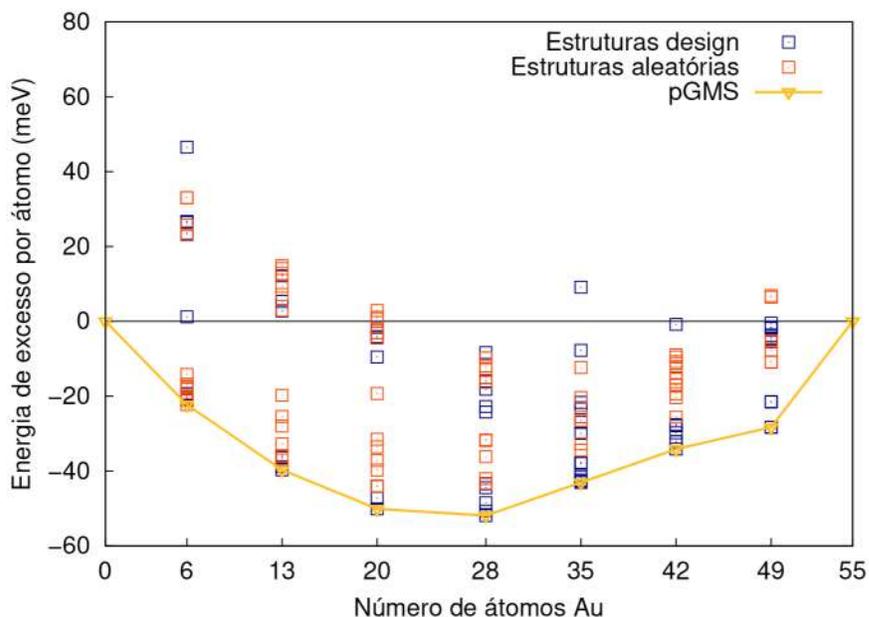
4.3 Resultados dos cálculos finais

As 60 estruturas por composição selecionadas na etapa anterior foram submetidas juntamente com suas respectivas energias a um novo algoritmo *k-means*. Foram selecionadas as estruturas de menor energia correspondentes a cada um dos 20 grupos mais representativos de cada composição. As 20 estruturas finais selecionadas de cada composição foram então submetidas à otimização final para obtenção de suas propriedades com alta precisão.

O mesmo procedimento do cálculo das energias de excesso por átomo foi realizado, sendo os resultados apresentados na Figura 12. Em relação aos cálculos de triagem, houve uma pequena divergência de cerca de 10 meV nos valores de energia de excesso por átomo para todas as composições. Contudo, nota-se que a curva das energias mínimas manteve um formato

parabólico semelhante em ambos os gráficos. Pode-se dizer portanto que os cálculos de triagem obtiveram sucesso como descritivos das estabilidades relativas dentre as estruturas mesmo a um baixo custo computacional.

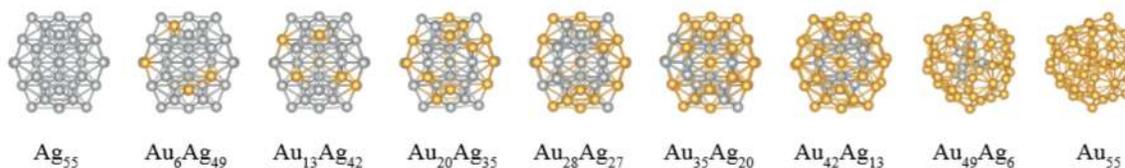
Figura 12 – Energia de excesso por átomo das estruturas finais.



Fonte: Elaboração do autor.

As estruturas de menor energia para cada composição foram selecionadas, e são apresentadas na Figura 13. Essas estruturas correspondem as pGMS do sistema, demonstrando as principais tendências geométricas e conformacionais para cada composição.

Figura 13 – Estruturas de mínimos energéticos por composição.



Fonte: Elaboração do autor.

Em todas as composições com exceção das $\text{Au}_{49}\text{Ag}_6$ e Au_{55} a geometria icosaédrica da prata unária prevaleceu. Isso demonstra uma forte afinidade da liga em assumir essa morfologia quando formado um núcleo de prata no interior (*core*) do *cluster*. Em contraste, a pGMS da composição $\text{Au}_{49}\text{Ag}_6$ corresponde a estrutura EST1, uma vez que a quantidade átomos de prata não é suficiente para preenchimento do *core*. Dentre as pGMS apresentadas, somente a estrutura da composição $\text{Au}_6\text{Ag}_{49}$ foi gerada randomicamente, tendo sido as dopagens dos átomos de ouro realizadas somente na superfície da estrutura-mãe da prata, estabilizando assim a estrutura.

Apesar de não ser possível observar nas estruturas da Figura 13, todas as estruturas das nanoligas com exceção da de composição $\text{Au}_6\text{Ag}_{49}$ apresentam um átomo de ouro no seu centro

geométrico. Dessa maneira, deduz-se que essas estruturas foram geradas em conformidade com o tipo de *design onion-like*, no qual o *cluster* tende a apresentar camadas alternadas em sua estrutura tais como o átomo de ouro central, núcleo icosaédrico de prata e a superfície de ouro. Essa tendência de organização também foi observada pelo estudo de [Godfrey et al. \(2017\)](#), o qual pela caracterização de nanoligas de ouro-prata por difração de raios-x observou que a segmentação de fases na estrutura favorece a ligação dentre as espécies metálicas.

4.4 Propriedades das estruturas selecionadas

As 20 estruturas finais de cada composição foram submetidas a procedimentos de análise estrutural e suas propriedades eletrônicas e energéticas obtidas a partir dos resultados da otimização final.

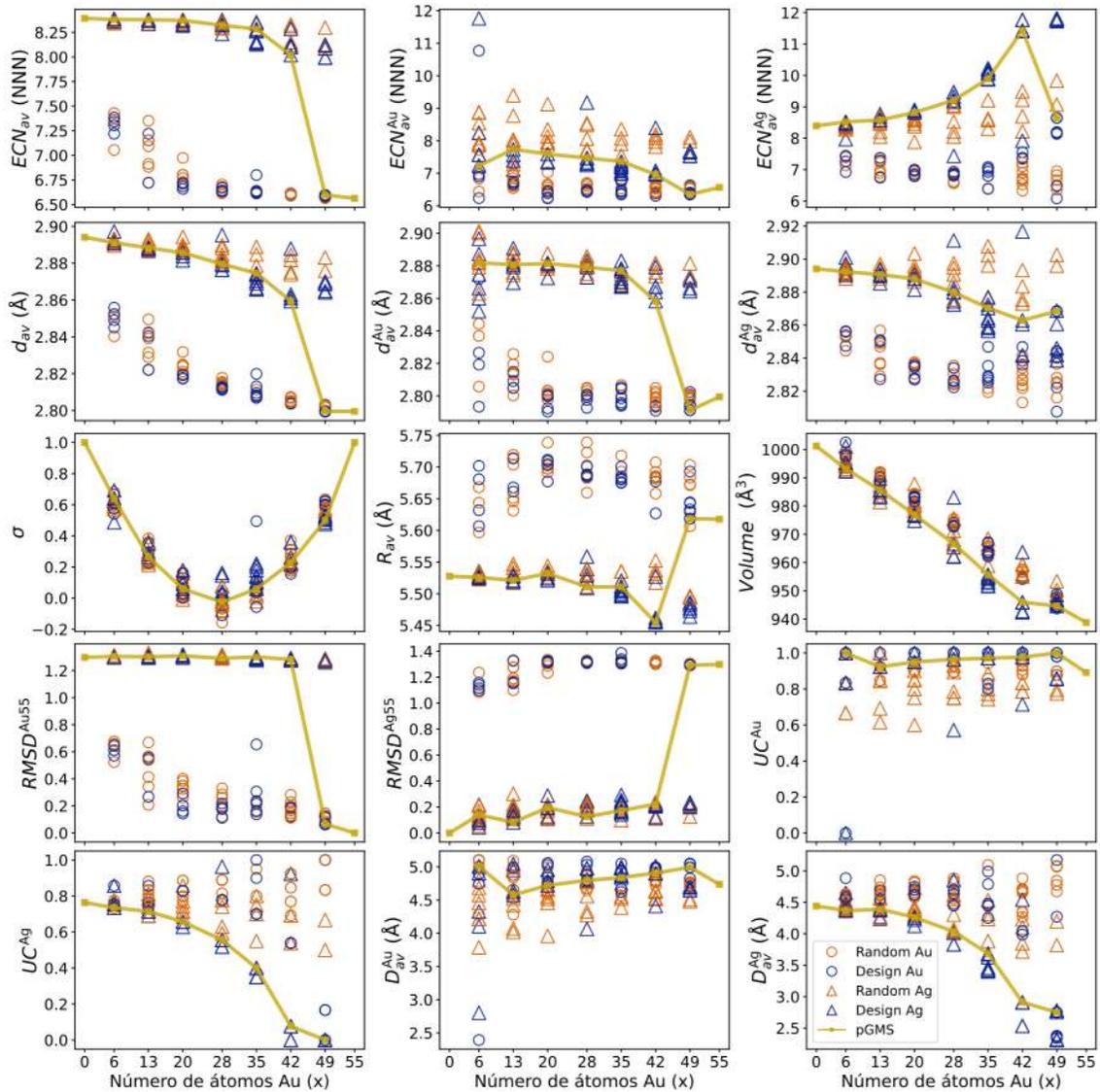
4.4.1 Propriedades Estruturais

As propriedades estruturais fornecem métricas pelas quais torna-se possível avaliar a organização dos átomos no *cluster*. Nesse projeto, as métricas escolhidas para descrever a morfologia da estrutura foram o número de coordenação efetivo médio, ECN_{av} , comprimento de ligação médio, d_{av} , parâmetro de ordem química, σ , raio médio da estrutura, R_{av} , volume da estrutura, RMSD em relação a cada estrutura-mãe, $RMSD^{me}$, razão de sub-coordenação por espécie, UC e distância média por espécie em relação ao centro geométrico, D_{av} . A Figura 14 apresenta os resultados dessas métricas em função da variação da composição da liga, com círculos simbolizando estruturas geradas a partir da mãe-ouro e triângulos a partir da mãe-prata, sendo cores laranjas permutações geradas randomicamente e cores azuis geradas por *design*, enquanto a linha amarela denota as pGMS por composição.

De forma geral, é possível observar a presença de diferentes tipos de estruturas devido a boa distribuição dos pontos em todos os gráficos. Nota-se que existem relações diretas com a estabilidade como no caso do número efetivo de coordenação médio. Estruturas icosaédricas apresentam maiores números de coordenação efetiva médios devido a geometria mais compacta, enquanto as de geometria EST1 que contém cavidades apresenta números de coordenação efetiva menores. Como evidenciado no gráfico da coordenação efetiva média da espécie Au, nas estruturas de menor energia os átomos de ouro demonstram tendência de assumirem coordenações efetivas médias de 7 a 8, valores intermediários entre estruturas icosaédricas e do tipo EST1, enquanto átomos de prata estabilizam a estrutura ao assumirem o maior número de coordenação efetivo, o que está em concordância com a formação do *core* de prata.

A distância média de ligação também apresenta uma tendência clara e invariante por espécie. Composições com menos átomos de ouro são estabilizadas por distâncias de ligações médias de 2,90 Å as quais decaem até 2,87 Å e subsequentemente para 2,80 Å com a mudança geométrica para EST1. Nota-se também que estruturas do tipo icosaédrica apresentam distâncias

Figura 14 – Propriedades estruturais por composição.



Fonte: Elaboração do autor.

de ligações superiores as do tipo EST1, diferenças provenientes de uma maior área superficial desta última, possibilitando uma maior concentração de átomos em sua superfície e reduzindo assim os valores de d_{av} .

O parâmetro de ordenamento químico σ assume um formato parabólico com a variação da composição, sendo a composição $Au_{28}Ag_{27}$ a mais heterogênea. Diferentes tipos de estruturas, com menos ou mais ligações heterogêneas, estão presentes como variações das pGMS denotadas pela linha amarela. Assim, a heterogeneidade que estabiliza as nanoligas pode ser descrita tal como no gráfico apresentado.

Os parâmetros de raio e volume indicam em nível macro como diferentes tipos de ligação interferem na geometria da liga. Em princípio, tal como denotado pelo raio médio, estruturas

icosaédricas são mais compactas que as EST1 por apresentarem menores raios. O volume por sua vez decai com o aumento do número de átomos de ouro na composição, demonstrando um menor comprimento da ligação Au-Au em relação a Ag-Ag. A diferença geométrica causada pelo aumento do número de átomos de ouro no sistema é claramente observada pelos valores de RMSD. Há uma variação brusca a partir da composição Au₄₉Ag₆ para ambos os RMSD, indicando a mudança da geometria assumida pela pGMS da icosaédrica para a EST1.

Os parâmetros de distância por espécie em relação ao centro geométrico D_{av} também explicitam a tendência de átomos de ouro assumirem posições superficiais e átomos de prata posições no interior do *cluster*. A razão de sub-coordenação UC também assume valores muito próximos de 1 para átomos de ouro e valores mínimos no caso de átomos de prata em todas as composições. Esses parâmetros descrevem novamente a estabilidade dos átomos de ouro na superfície da estrutura e dos átomos de prata quando no *core* da estrutura.

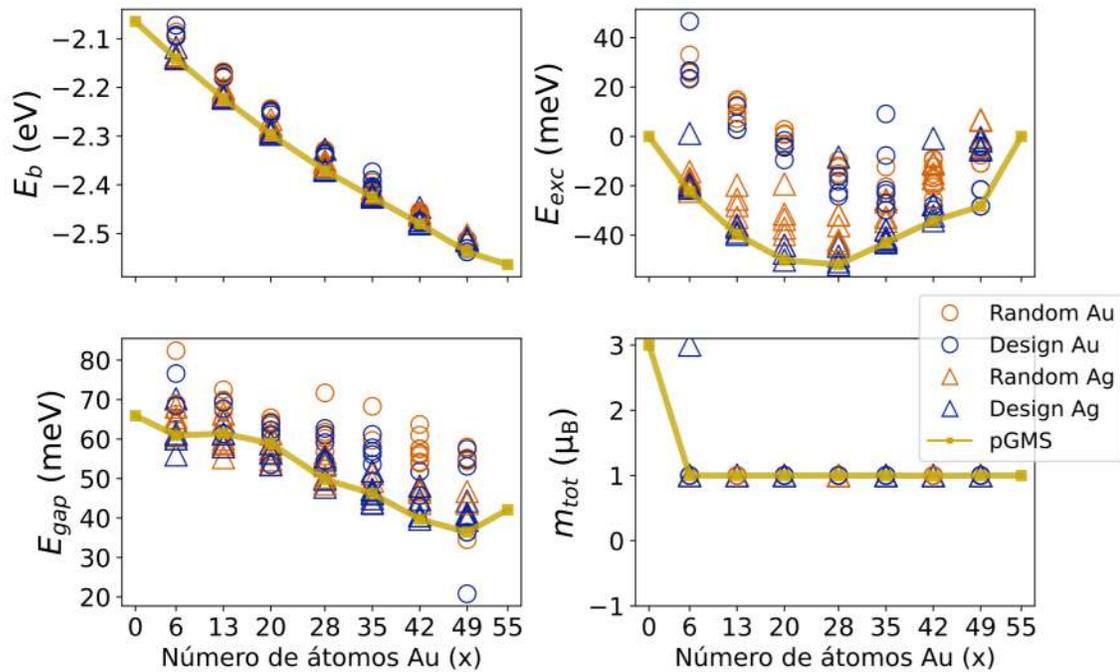
4.4.2 Propriedades Eletrônicas

Enquanto as propriedades estruturais são relevantes para a compreensão da morfologia das nanoligas, as propriedades energéticas fornecem métricas químicas e físicas mais diretas. Assim, pela leitura dos resultados dos cálculos finais foi possível obter-se a energia de ligação por átomo (E_b), energia de excesso (E_{exc}), além dos valores de *band gap* (E_{gap}), e momento magnético total (m_{tot}). Novamente, pontos redondos simbolizando estruturas geradas a partir da mãe-ouro e triângulos a partir da mãe-prata, sendo cores laranjas permutações randômicas e azuis orientadas por *design*, enquanto a linha amarela denota os pGMS por composição

As energias de ligação demonstram uma tendência linear com a variação da composição. Com o aumento do número de átomos de ouro há a diminuição da energia de ligação, com o aumento desta em módulo, indicando que a liga torna-se mais coesa com mais átomos de ouro. Isso pode ser explicado pela maior energia das ligações do tipo Au-Au frente as dos tipos Au-Ag e Ag-Ag. Essa estabilização também é observada na energia de excesso por átomo, na qual muitas estruturas assumem valores negativos de E_{exc} . Notoriamente, estruturas icosaédricas demonstram maior estabilidade para a grande maioria das composições, sendo essas estabilizadas pelas configurações *design*. Estruturas EST1 mostraram-se menos estáveis com energias de excesso por átomo superiores em cerca de 40 mEV.

As pGMS tendem a assumir *band gaps* de baixa energia, porém não mínima como observado na distribuição dos pontos. O valor de E_{gap} é reduzido com a inserção de átomos de ouro na composição, atingindo no caso dos pGMS até metade do valor do *gap* da prata unária na composição Au₄₉Ag₆. A energia relacionada à esse *band gap*, variando entre 40 a 70 meV, um valor muito baixo de energia, possibilita classificar essas ligas como semicondutores. Adicionalmente, a energia desses *gaps* está na faixa do infravermelho distante, indicando a fluorescência das ligas nessas frequências eletromagnéticas, a qual ainda não apresenta possíveis aplicações.

Figura 15 – Propriedades eletrônicas por composição.



Fonte: Elaboração do autor.

O momento magnético total por sua vez é invariante a partir da adição de átomos de ouro, passando de $3 \mu_B$ para $1 \mu_B$. Momentos magnéticos grandes como de $3 \mu_B$ são mais relevantes para a aplicação do material como aprimoramentos para gravação magnética. (FERRANDO, 2016) Somente o *cluster* Ag_{55} e um tipo de *design* sob a geometria icosaédrica da composição Au_6Ag_{49} apresentam momentos magnéticos elevados enquanto demais composições não seriam recomendadas a elaboração de gravadores magnéticos.

4.4.3 Correlação entre propriedades

A utilização da correlação de Spearman possibilitou um melhor entendimento de quais propriedades estruturais e eletrônicas estariam relacionadas com a energia de excesso por átomo. A Figura 16 apresenta os resultados com correlações positivas com cores vermelhas e negativas com azuis. Em virtude de uma melhor visualização as correlações muito fracas cujos valores são inferiores a $|0,25|$ não foram incluídas. Dessa maneira, correlações positivas indicam uma desestabilização da liga com aumento da propriedade (aumento da energia de excesso) e correlações negativas indicam a estabilização da liga com o aumento da propriedade (redução da energia de excesso).

Os valores de número de coordenação efetivos médios mostraram-se forte a muito fortemente relacionados a estabilidade do sistema. Em específico, os valores de ECN médio para átomos de prata foram as correlações mais fortes para a estabilização das ligas mas maiores coordenação de átomos de ouro também favorecem a estabilidade. Essa correlação tende a

Figura 16 – Correlação de Spearman das propriedades por composição.

	Au ₆ Ag ₄₉	Au ₁₃ Ag ₄₂	Au ₂₀ Ag ₃₅	Au ₂₈ Ag ₂₇	Au ₃₅ Ag ₂₀	Au ₄₂ Ag ₁₃	Au ₄₉ Ag ₆
ECN_{av}	-0.68	-0.89	-0.78	-0.75	-0.67		0.49
ECN_{av}^{Au}		-0.68	-0.58	-0.34	-0.47	0.44	0.91
ECN_{av}^{Ag}	-0.89	-0.93	-0.92	-0.87	-0.84	-0.44	0.37
d_{av}	-0.58	-0.71	-0.63	-0.38	-0.51	0.43	0.90
d_{av}^{Au}	-0.59	-0.75	-0.77	-0.51	-0.59	0.42	0.94
d_{av}^{Ag}	-0.65	-0.74	-0.68	-0.49	-0.52		
σ				-0.42		0.35	
R_{av}	0.86	0.86	0.85	0.76	0.80	0.30	-0.45
Volume	0.78	0.76	0.78	0.74	0.77	0.84	0.58
$RMSD^{Au55}$	-0.71	-0.74	-0.68	-0.54	-0.56		0.85
$RMSD^{Ag55}$	0.68	0.89	0.80	0.74	0.68		-0.50
UC^{Au}				-0.28	-0.40	-0.86	-0.93
UC^{Ag}	0.51	0.82	0.85	0.92	0.86	0.77	
D_{av}^{Au}					-0.29	-0.73	-0.81
D_{av}^{Ag}	0.78	0.79	0.81	0.85	0.81	0.61	
E_b	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
E_{gap}	0.64	0.62	0.55	0.76	0.71	0.53	
m_{tot}		0.68	-0.28	-0.72	-0.72	-0.39	0.64
E_{exc}	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	E_{exc}	E_{exc}	E_{exc}	E_{exc}	E_{exc}	E_{exc}	E_{exc}

Fonte: Elaboração do autor.

enfraquecer com o aumento do número de ouros no sistema, tendo as composições Au₄₂Ag₁₃ e Au₄₉Ag₆ apresentado até mesmo correlações opostas de ECN_{av}^{Au} (aumento do ECN causa redução da estabilidade). Essa divergência pode ser explicada pelo menor número de átomos de prata nas nanoligas geradas para essas composições, ocasionando maior variabilidade nos tipos de geometrias (EST1 e ICO) pela não formação do *core* de prata. Analogamente, estando as distâncias de ligação média relacionadas aos números de coordenação, uma correlação semelhante, mas mais fraca, aos ECN foi observada.

O parâmetro de ordenamento químico não apresentou correlações significantes com exceção de correlações fracas nas composições Au₂₈Ag₂₇ e Au₄₂Ag₁₃. Dessa maneira, o σ serve somente como um descritivo da miscibilidade das ligas com a variação da composição, não sendo relevante para explicar a estabilidade dentre diferentes estruturas de uma mesma composição.

Os parâmetros de raio médio e volume também apresentaram correlações fortes e semelhantes. Menores valores de raio e volume reduzem a energia de excesso pela compactação

da estrutura da liga e consequente aumento das coordenações atômicas. Novamente, as últimas duas composições divergiram devido a mudança da geometria mais estável para a EST1 e a presença de estruturas ICO dentre as estruturas finais. Esse fenômeno também é exemplificado pelos valores de RMSD que apresentam correlações significativas condizentes às geometrias assumidas por cada composição. Nota-se contudo que na composição $\text{Au}_{42}\text{Ag}_{13}$ os valores de RMSD deixam de ser significativos, evidenciando uma boa variabilidade de estruturas tanto ICO e EST1, tendo então sua correlação invertida na composição $\text{Au}_{49}\text{Ag}_6$, na qual as pGMS assumem estruturas EST1.

A razão de sub-coordenação mostrou-se de média a fortemente significativa para os átomos de prata na maioria das composições. Menores valores de UC^{Ag} , significando menos átomos de prata na superfície do *cluster*, reduzem a energia de excesso. Os valores de UC^{Au} por sua vez passam de insignificantes até fortemente significantes com o aumento do número de átomos de ouro na composição. Nas estruturas EST1, correspondentes às últimas composições, maiores valores da razão de sub-coordenação do ouro (mais átomos de ouro na superfície) estabilizam a nanoliga. A não significância desse parâmetro nas primeiras composições pode ser explicada pelas muitas conformações assumidas nessas estruturas, nas quais a estabilidade não é tão restritiva a um tipo de conformação. Esse mesmo comportamento é observado para os parâmetros de D_{av}^{Au} e D_{av}^{Ag} .

As propriedades energéticas tendem a apresentar todas correlações com a energia de excesso. Maiores energias de ligação estão diretamente ligadas a energia de excesso. No caso do *band gap*, existe uma maior flexibilidade evidenciada pelas correlações médias a fortes, sendo que no caso da composição $\text{Au}_{49}\text{Ag}_6$ o parâmetro E_{gap} não é significativo para a estabilidade das estruturas. Por sua vez, o momento magnético, assumido como $1 \mu_B$ pela grande maioria das composições apresentou valores de coeficiente variantes, indicando a possível relação não monotônica entre o magnetismo e energias de excesso.

5 Conclusão

As nanoligas representam uma classe de material de alto potencial tecnológico cujos primeiros estudos são relativamente recentes. Suas propriedades incomuns aos sólidos metálicos sugerem possíveis futuras aplicações em diversas áreas de interesse, seja na catálise de gás carbônico, biomedicina ou monitoramento ambiental, dentre muitas outras. Essas propriedades também estão altamente relacionadas às espécies metálicas, estruturas e conformações que as nanoligas podem assumir, sendo essa característica a principal dificultante no estudo das nanoligas.

Nesse trabalho, para estudar as muitas possibilidades pelas quais nanoligas de ouro e prata de 55 átomos podem se organizar, técnicas de mineração de dados juntamente a formas de geração das estruturas permitiram uma amostragem representativa das principais estruturas apresentadas por esse sistema. Adicionalmente, pelo emprego de cálculos DFT e utilização de uma etapa de triagem, foi possível a redução do custo computacional sem perda qualitativa dos resultados obtidos. A utilização dessa metodologia possibilita que menos recursos sejam utilizados, sejam esses processamento computacional ou tempo, para obtenção dos resultados esperados.

Concluiu-se que as nanoligas cujas conformações estruturais assumem a organização do tipo *onion-like*, com um átomo de ouro no centro geométrico, um núcleo de prata e a superfície de ouro, tendem a ser estabilizadas em relação às estruturas unárias de ouro e prata. Há uma tendência de átomos de ouro em assumirem posições superficiais na estrutura enquanto a formação do *core* de prata é definitiva para a geometria assumida e a estabilização da liga. O átomo central de ouro por sua vez representa um fenômeno o qual pode melhor ser entendido com o estudo de outros sistemas de ouro.

Dessa forma, os resultados desse trabalho servem de alicerce para o desenvolvimento de técnicas experimentais, como pela orientação na síntese das nanoligas, além de relatarem as principais propriedades estruturais e energéticas do sistema para diferentes composições. Estudos sobre diferentes tipos de nanoligas de ouro possibilitariam um melhor entendimento das conformações *onion-like* apresentadas nesse sistema. Ademais, a metodologia utilizada representa um avanço na forma teórico-computacional de investigação de nanoligas de forma a reduzir os custos computacionais envolvidos.

Referências

- AGUILERA-GRANJA, F.; PIOTROWSKI, M. J.; SILVA, J. L. da. Structural and electronic properties of tm_{23} - pagp (tm = ni, pd, and pt) clusters in the dilute limit ($p = 0-4$): A density functional theory investigation. *The European Physical Journal D*, v. 67, n. 2, p. 33, Feb 2013. ISSN 1434-6060, 1434-6079. Citado na página 18.
- ALLOYEAU, D.; MOTTET, C.; RICOLLEAU, C. (Ed.). *Nanoalloys: Synthesis, Structure and Properties*. London: Springer London, 2012. (Engineering Materials). ISBN 978-1-4471-4013-9 978-1-4471-4014-6. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-4471-4014-6>>. Citado na página 4.
- ATKINS, P. *Atkins's Physical Chemistry: International Eleventh Edition*. [S.l.: s.n.], 2018. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 6.
- CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; SILVA, J. L. F. D. Structural, energetics, and electronic properties evolution of the 3d, 4d and 5d transition-metal clusters (30 tmn systems for $n = 2-15$): A density functional theory investigation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 18, n. 1, p. 21-46, 2016. ISSN 1463-9076, 1463-9084. Citado na página 20.
- DAS, A. *et al.* Nonsuperatomic $[\text{Au}_{23}(\text{SC}_6\text{H}_{11})_{16}]$ Nanocluster Featuring Bipyramidal Au_{15} Kernel and Trimeric $\text{Au}_3(\text{SR})_4$ Motif. *Journal of the American Chemical Society*, v. 135, n. 49, p. 18264-18267, dez. 2013. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja409177s>>. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 4.
- ECHENIQUE, P.; ALONSO, J. L. A mathematical and computational review of Hartree-Fock SCF methods in quantum chemistry. *Molecular Physics*, v. 105, n. 23-24, p. 3057-3098, dez. 2007. ISSN 0026-8976, 1362-3028. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00268970701757875>>. Citado 3 vezes nas páginas 6, 7 e 8.
- FANG, H. *et al.* Nanoalloy Materials for Chemical Catalysis. *Advanced Materials*, v. 30, n. 17, p. 1705698, abr. 2018. ISSN 09359648. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.201705698>>. Citado na página 1.
- FERRANDO, R. *Structure and properties of nanoalloys*. Amsterdam: Elsevier, 2016. (Frontiers of nanoscience, volume 10). ISBN 978-0-08-100212-4. Citado 5 vezes nas páginas 1, 3, 4, 15 e 28.
- FERRANDO, R.; JELLINEK, J.; JOHNSTON, R. L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*, v. 108, n. 3, p. 845-910, mar. 2008. ISSN 0009-2665, 1520-6890. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr040090g>>. Citado 2 vezes nas páginas 3 e 4.
- FEYNMAN, R. P. Plenty of Room at the Bottom. p. 7, 1959. Discurso proferido por Richard P. Feynman na American Physical Society em Pasadena em Dezembro de 1959. Citado na página 1.
- GODFREY, I. J. *et al.* Structure of gold-silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 121, n. 3, p. 1957-1963, Jan 2017. ISSN 1932-7447, 1932-7455. Citado na página 25.

- GRIMME, S. *et al.* A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of Chemical Physics*, v. 132, n. 15, p. 154104, abr. 2010. ISSN 0021-9606, 1089-7690. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3382344>>. Citado na página 11.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, nov. 1964. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 11.
- HWANG, T.-Y. *et al.* A noble gas sensor platform: linear dense assemblies of single-walled carbon nanotubes (lacnts) in a multi-layered ceramic/metal electrode system (mles). *Journal of Materials Chemistry C*, v. 6, n. 5, p. 972–979, 2018. ISSN 2050-7526, 2050-7534. Citado na página 1.
- JOHNSTON, R. L. *Atomic and molecular clusters*. London: Taylor & Francis, 2002. OCLC: 276789666. ISBN 978-0-7484-0930-3 978-0-7484-0931-0 978-1-4200-5577-1 978-1-280-10427-5 978-0-203-48489-0 978-1-4822-8930-5. Disponível em: <<http://www.crcnetbase.com/isbn/9780748409310>>. Citado 6 vezes nas páginas 1, 2, 3, 4, 5 e 10.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review*, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, nov. 1965. ISSN 0031-899X. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>. Citado 3 vezes nas páginas 8, 9 e 11.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. *Ab initio* molecular dynamics for open-shell transition metals. *Physical Review B*, v. 48, n. 17, p. 13115–13118, nov. 1993. ISSN 0163-1829, 1095-3795. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.13115>>. Citado na página 11.
- KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, v. 59, n. 3, p. 1758–1775, jan. 1999. ISSN 0163-1829, 1095-3795. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.59.1758>>. Citado na página 11.
- LEWARS, E. G. *Computational Chemistry*. Cham: Springer International Publishing, 2016. ISBN 978-3-319-30914-9 978-3-319-30916-3. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-30916-3>>. Citado 3 vezes nas páginas 7, 8 e 9.
- LI, S. *et al.* Boosting CO₂ Electrochemical Reduction with Atomically Precise Surface Modification on Gold Nanoclusters. *Angewandte Chemie*, v. 133, n. 12, p. 6421–6426, mar. 2021. ISSN 0044-8249, 1521-3757. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ange.202016129>>. Citado na página 1.
- LLOYD, S. Least squares quantization in pcm. *IEEE Transactions on Information Theory*, v. 28, n. 2, p. 129–137, Mar 1982. ISSN 0018-9448. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 15.
- LOWE, J. P.; PETERSON, K. A. *Quantum chemistry*. 3rd ed. ed. Burlington, MA: Elsevier Academic Press, 2006. OCLC: ocm60798495. ISBN 978-0-12-457551-6. Citado na página 5.
- MAATEN, L. van der. Accelerating t-sne using tree-based algorithms. *Journal of Machine Learning Research*, 2014. Citado na página 14.
- MORAIS, F. O.; ANDRIANI, K. F.; SILVA, J. L. F. D. Investigation of the Stability Mechanisms of Eight-Atom Binary Metal Clusters Using DFT Calculations and *k*-means Clustering Algorithm. *Journal of Chemical Information and Modeling*,

- v. 61, n. 7, p. 3411–3420, jul. 2021. ISSN 1549-9596, 1549-960X. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jcim.1c00253>>. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 16.
- MUNOZ-FLORES, B. M. *et al.* Recent advances in the synthesis and main applications of metallic nanoalloys. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 50, n. 13, p. 7705–7721, Jul 2011. ISSN 0888-5885, 1520-5045. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 3.
- OLSON, R. M. *et al.* Where does the planar-to-nonplanar turnover occur in small gold clusters? *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 3, p. 1049–1052, Jan 2005. ISSN 0002-7863, 1520-5126. Citado na página 20.
- PIELA, L. *Ideas of quantum chemistry*. 1st ed. ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier, 2007. OCLC: ocm78525103. ISBN 978-0-444-52227-6. Citado na página 5.
- PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; SILVA, J. L. F. D. Platinum-Based Nanoalloys Pt_nTM_{55-n} (TM = Co, Rh, Au): A Density Functional Theory Investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, n. 34, p. 18432–18439, ago. 2012. ISSN 1932-7447, 1932-7455. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp302844f>>. Citado na página 19.
- PIOTROWSKI, M. J. *et al.* Theoretical Study of the Structural, Energetic, and Electronic Properties of 55-Atom Metal Nanoclusters: A DFT Investigation within van der Waals Corrections, Spin–Orbit Coupling, and PBE+ *U* of 42 Metal Systems. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 120, n. 50, p. 28844–28856, dez. 2016. ISSN 1932-7447, 1932-7455. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.6b10404>>. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 20.
- RONCAGLIA, C.; RAPETTI, D.; FERRANDO, R. Regression and clustering algorithms for AgCu nanoalloys: from mixing energy predictions to structure recognition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 23, n. 40, p. 23325–23335, 2021. ISSN 1463-9076, 1463-9084. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=D1CP02143E>>. Citado na página 16.
- SCHRIER, J. Can One Hear the Shape of a Molecule (from its Coulomb Matrix Eigenvalues)? *Journal of Chemical Information and Modeling*, v. 60, n. 8, p. 3804–3811, ago. 2020. ISSN 1549-9596, 1549-960X. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jcim.0c00631>>. Citado na página 14.
- SHOLL, D. S.; STECKEL, J. A. Density functional theory. p. 253, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 10.
- SILVA, J. L. F. D. Effective coordination concept applied for phase change (gete)m(sb2te3)n compounds. *Journal of Applied Physics*, v. 109, n. 2, p. 023502, Jan 2011. ISSN 0021-8979, 1089-7550. Citado 3 vezes nas páginas 15, 17 e 18.
- SINGH, M. R.; XIANG, C.; LEWIS, N. S. Evaluation of flow schemes for near-neutral pH electrolytes in solar-fuel generators. *Sustainable Energy & Fuels*, v. 1, n. 3, p. 458–466, 2017. ISSN 2398-4902. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C7SE00062F>>. Citado na página 3.
- SOBRINHO, D. G. *et al.* Structure, electronic, and magnetic properties of binary pt n tm 55– n (tm = fe, co, ni, cu, zn) nanoclusters: A density functional theory investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 119, n. 27, p. 15669–15679, Jul 2015. ISSN 1932-7447, 1932-7455. Citado na página 18.

SZABO, N. S. O. A. *Modern Quantum Chemistry Introduction to Advanced Eletronic Structure Theory*. [S.l.: s.n.], 1996. Citado 2 vezes nas páginas 5 e 6.

TANG, J. *et al.* Ultrasmall au and ag nanoclusters for biomedical applications: A review. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, v. 8, p. 1019, Oct 2020. ISSN 2296-4185. Citado na página 1.

TARRAT, N. *et al.* Global optimization of neutral and charged 20- and 55-atom silver and gold clusters at the DFTB level. *Computational and Theoretical Chemistry*, v. 1107, p. 102–114, maio 2017. ISSN 2210271X. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2210271X17300300>>. Citado na página 20.

WANG, Z.; PALMER, R. E. Experimental evidence for fluctuating, chiral-type au 55 clusters by direct atomic imaging. *Nano Letters*, v. 12, n. 11, p. 5510–5514, Nov 2012. ISSN 1530-6984, 1530-6992. Citado 3 vezes nas páginas 1, 2 e 22.

XU, J.; SHANG, L. Emerging applications of near-infrared fluorescent metal nanoclusters for biological imaging. *Chinese Chemical Letters*, v. 29, n. 10, p. 1436–1444, out. 2018. ISSN 10018417. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1001841717305545>>. Citado na página 1.

ZHAO, T. *et al.* Metal nanoclusters: Applications in environmental monitoring and cancer therapy. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, v. 33, n. 2, p. 168–187, Apr 2015. ISSN 1059-0501, 1532-4095. Citado na página 1.

ZHAO, T. *et al.* Metal Nanoclusters: Applications in Environmental Monitoring and Cancer Therapy. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, v. 33, n. 2, p. 168–187, abr. 2015. ISSN 1059-0501, 1532-4095. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10590501.2015.1030490>>. Citado na página 1.

ZHEN, H. *et al.* Physically compatible machine learning study on the pt–ni nanoclusters. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 12, n. 5, p. 1573–1580, Feb 2021. ISSN 1948-7185, 1948-7185. Citado na página 18.