

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GABRIEL REYNALD DA SILVA

CONTROLE DA ESTABILIDADE E DO POTENCIAL CATALÍTICO DE CLUSTERS  
BIMETÁLICOS ADSORVIDOS EM GRAFENO

CURITIBA

2025

GABRIEL REYNALD DA SILVA

CONTROLE DA ESTABILIDADE E DO POTENCIAL CATALÍTICO DE CLUSTERS  
BIMETÁLICOS ADSORVIDOS EM GRAFENO

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química pelo Programa de Pós Graduação em Química do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Diego Guedes-Sobrinho  
Coorientador: Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski

CURITIBA

2025

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Silva, Gabriel Reynald da

Controle da estabilidade e do potencial catalítico de clusters bimetálicos adsorvidos em grafeno. / Gabriel Reynald da Silva. – Curitiba, 2025.

1 recurso on-line : PDF.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Diego Guedes-Sobrinho

Coorientador: Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowski

1. Grafeno. 2. Clusters bimetálicos. I. Universidade Federal do Paraná. II. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Guedes-Sobrinho, Diego. IV. Piotrowski, Maurício Jeomar. V. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **GABRIEL REYNALD DA SILVA** intitulada: **Controle da Estabilidade e do Potencial Catalítico de Clusters Bimetálicos Adsorvidos em Grafeno**, sob orientação do Prof. Dr. DIEGO GUEDES SOBRINHO, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 05 de Fevereiro de 2025.

Assinatura Eletrônica

10/02/2025 14:00:09.0

DIEGO GUEDES SOBRINHO

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

12/02/2025 15:14:34.0

CRISTIANO FRANCISCO WOELLNER

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

12/02/2025 14:52:47.0

FRANCINE BERTELLA

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

## AGRADECIMENTOS

Expresso minha mais sincera gratidão a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização desta dissertação. Sucintamente, dedico agradecimentos especiais a seguir:

Ao meu orientador, Prof. Dr. Diego Guedes-Sobrinho, e coorientador, Prof. Dr. Maurício Jeomar Piotrowsk, cuja cuidadosa orientação e convívio imprescindivelmente guiaram-me ao aperfeiçoamento intelectual, científico e pessoal.

Aos Prof. Dr. Celso Ricardo e Prof. Dr. Alexandre Cavalheiro Dias, pela colaboração, contribuição e auxílio com códigos computacionais e supercomputadores, cujas ocasiões de encontro e diálogo se revelaram sempre agradáveis e enriquecedoras.

À instituição de fomento CAPES, pelo financiamento. Ao SENAI-CIMATEC/BA, ao CENAPAD-Unicamp/SP, ao NACAD-UFRJ/RJ, ao LCPAD/UFPR, ao SALPETER-UnB/BR e ao *Karlsruhe Institute of Technology* (KIT) pelo recurso computacional, sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

Aos membros e colaboradores do grupo de Química Quântica e Termodinâmica de Materiais (Q<sup>2</sup>M) do PPGQ-UFPR. Em especial, ao Danilo Neves Silveira, cuja sincera amizade, marcada por inúmeras conversas, uma convivência sempre agradável e iniciada nos tempos de graduação, demonstrou que a partilha do esmorecer desesmoreceria os dias. Aos demais membros, Dr. Luis Octavio, Marco Queiroz, Henrique Ribeiro e Milene Machado, pela amizade e pelos inúmeros momentos descontraídos, que tornaram mais leves os dias.

À minha família, Carlos, Daniele e Sandra, pelo incessante apoio e compreensão, sobretudo nos momentos mais árduos.

À Laura, pelo fortuito e profundo amor, revelando-me que a vida pode ser muito mais do que as anosas concepções poderiam fazer-me crer. Agradeço igualmente o acolhimento maternal de sua família, que sempre me tratou com imensa bondade.

Por fim, mas não menos importante, aos demais amigos, Arthur Jakob, Carlos Eduardo, Felipe Miranda, Lucas Kruger, Rafael Kogik, Thalia Chiquetano e Vitor Silva, que, mesmo diante das minhas dúvidas e inseguranças, incentivaram-me a prosseguir.

*“Por que razão noites inteiras de insônia passam como um instante, envoltas numa alegria e numa felicidade inesgotáveis, e quando a aurora trespassa as janelas com a sua luz rósea e o sol da madrugada incendeia o seu triste quarto com a sua fantástica e difusa luminosidade, o nosso sonhador, fatigado, esgotado, lança-se ao leito e esmorece com uma dor tão doce e atordoante no coração, por causa do entusiasmo de seu espírito doentiamente abalado? “*

Noites Brancas - Fiódor Dostoiévski

## RESUMO

Nanoestruturas à base de ouro (Au), reconhecidas por sua alta eficiência na catálise de reações de oxidação de CO, têm sido estudadas como catalisadores para as reações de evolução de hidrogênio (HER) e de evolução de oxigênio (OER) visando à produção de combustíveis à base de H<sub>2</sub>. No entanto, estabilizá-las sobre grafeno (Gr), suporte de baixo custo com excelente resistência em meios reacionais, é dificultada pela fraca afinidade entre o Au e os orbitais  $p_z$  delocalizados do carbono. Como alternativa à modificação química da estrutura do Gr, este estudo investiga a formação de ligas metálicas como estratégia para aprimorar a estabilidade e o desempenho catalítico de nanocatalisadores à base de Au. Por meio de cálculos *ab initio* fundamentados na teoria do funcional da densidade (DFT), incluindo correções empíricas do tipo D3 para as interações de longo alcance, realizamos uma caracterização detalhada das propriedades estruturais e eletrônicas, bem como do potencial catalítico de clusters  $M_{(n-x)}Au_x$ , com M pertencente ao Grupo 10 (Ni, Pd, Pt) e 11 (Cu, Ag) para atomicidades  $n = 1 - 4$  e composições  $0 < x < n$ , tanto em fase gasosa quanto suportados sobre Gr. Nossos resultados demonstram que os átomos M atuam como pontes parcialmente catiônicas ( $Au^{\delta-} - M^{\delta+}/Gr$ ), que estabilizam e ancoram o Au ao Gr. Destacamos os metais do Grupo 10 como aqueles que promovem o melhor aprimoramento da estabilidade adsorptiva, devido às maiores energias de adsorção, em módulo, das ligas  $M_{(n-x)}Au_x$  comparadas aos seus homólogos monometálicos  $M_n$  e  $Au_n$ . Além disso, o Gr tem um papel fundamental na estabilidade termodinâmica da mistura entre os M e Au no cluster bimetálico, notavelmente mitigando a tendência à segregação de clusters de  $Pt_{(n-x)}Au_x$  em fase gasosa ao passarem para a condição adsorvida. O Gr intensifica as contribuições eletrostáticas e covalentes das ligações  $Au^{\delta-} - M^{\delta+}$ , enquanto a força de ligação entre átomos homólogos ( $Au^{\delta-} - Au^{\delta-}$  e  $M^{\delta+} - M^{\delta+}$ ) é diminuída, favorecendo a formação da liga. Empregamos, ainda, o modelo do centro da banda  $d$  ( $\epsilon_d$ ) como um indicador do potencial catalítico, correlacionando-o com a faixa ideal de  $-1$  a  $-2$  eV para catalisadores desenvolvidos para as HER e OER. Destacamos que a incorporação de Au em ligas modula o  $\epsilon_d$  para regiões dentro da faixa ótima estipulada, especialmente em ligas do Grupo 10, oferecendo alternativas com estabilidade e eficiência comparáveis aos nanocatalisadores de Au puro.

**Palavras-chaves:** Grafeno. Clusters bimetálicos. Teoria do funcional da densidade.

## ABSTRACT

Gold-based nanostructures (Au), known for their high efficiency in catalyzing CO oxidation reactions, have been studied as catalysts for the hydrogen evolution reaction (HER) and oxygen evolution reaction (OER), aiming at the production of H<sub>2</sub>-based fuels. However, stabilizing them on graphene (Gr), a low-cost support with excellent resistance in reactive environments, is hindered by the weak affinity between Au and the delocalized carbon  $p_z$  orbitals. As an alternative to chemical modification of the Gr structure, this study investigates the formation of clusters alloys as a strategy to enhance the stability and catalytic performance of Au-based nanocatalysts. Using *ab initio* calculations based on density functional theory (DFT), including empirical D3 corrections for long-range interactions, we conducted a detailed characterization of the structural and electronic properties, as well as the catalytic potential, of  $M_{(n-x)}Au_x$  clusters, where M belongs to Group 10 (Ni, Pd, Pt) and Group 11 (Cu, Ag), for atomicities  $n = 1 - 4$  and compositions  $0 < x < n$ , both in the gas phase and when supported on Gr. Our results show that M atoms act as partially cationic bridges ( $Au^{\delta-} - M^{\delta+}/Gr$ ), stabilizing and anchoring Au to Gr. We highlight Group 10 metals as those that provide the greatest improvement in adsorptive stability, due to their higher (in absolute value) adsorption energies for  $M_{(n-x)}Au_x$  alloys compared to their monometallic counterparts ( $M_n$  and  $Au_n$ ). Furthermore, Gr plays a key role in the thermodynamic stability of the M-Au mixture in bimetallic clusters, notably mitigating the segregation tendency in gas-phase  $Pt_{(n-x)}Au_x$  clusters upon adsorption. Gr enhances the electrostatic and covalent contributions of  $Au^{\delta-} - M^{\delta+}$  bonds, while weakening homoatomic interactions ( $Au^{\delta-} - Au^{\delta-}$  and  $M^{\delta+} - M^{\delta+}$ ), favoring alloy formation. We also employed the  $d$ -band center model ( $\epsilon_d$ ) as an indicator of catalytic potential, correlating it with the ideal range of  $-1$  to  $-2$  eV for HER and OER catalysts. Notably, incorporating Au into alloys modulates  $\epsilon_d$  into the optimal range, particularly in Group 10 alloys, offering alternatives with stability and efficiency comparable to pure Au nanocatalysts.

**Key-words:** Graphene. Bimetallic clusters. Density functional theory.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- FIGURA 1 – (a) Comparação da diferença estrutural entre materiais 3D, 2D, 1D e 0D. (b) Relação entre o tamanho, contribuição de átomos para a área superficial e a estrutura eletrônica de nanopartículas, clusters e único átomo, ilustrando o efeito da redução da dimensionalidade nesses parâmetros. 16
- FIGURA 2 – Representação esquemática de catalisadores nanoestruturados suportados em grafeno, ilustrando seu desempenho em reações catalíticas, incluindo a evolução de hidrogênio (HER), evolução de oxigênio (OER), redução de dióxido de carbono (CRR) e oxidação de metanol (MOR). . . . . 22
- FIGURA 3 – Diagrama do processo de resolução auto consistente das equações de Kohn-Sham. . . . . 32
- FIGURA 4 – (a) Representação dos clusters bimetálicos na fase gasosa em uma caixa cúbica de 18 Å (Au em amarelo e M = Ni, Pd, Pt, Cu e Ag em vermelho). (b) Vista superior da supercélula de grafeno (6x6x1, com 72 átomos de carbono), destacando os sítios de adsorção hollow (H), top (T) e bridge (B). (c) Vista lateral de exemplos de átomo único e clusters bimetálicos (dímeros, trímeros e tetrâmeros). . . . . 39
- FIGURA 5 – Esquema sobre a relação entre estrutura de banda, densidade de estados (DOS) e *crystal orbital Hamilton population* projetada (pCOHP), o qual particiona os estados de energia em contribuições ligantes e anti-ligantes. 44
- FIGURA 6 – (a) Energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) e distância do Gr ( $d_L$ ), (b) análise de população de carga utilizando o método DDEC6 e (c) COHP e força da ligação covalente ( $|F|$ ), normalizada pelo número de ligações, para as interações M–C. A análise é realizada para átomos únicos de Ni<sub>1</sub> (verde), Pd<sub>1</sub> (vermelho), Pt<sub>1</sub> (azul), Ag<sub>1</sub> (prata) e Au<sub>1</sub> (ouro), adsorvidos em seus sítios mais estáveis: *top* (T), *bridge* (B) e *hollow* (H). . . . . 49
- FIGURA 7 – (a) Estruturas de menor energia dos clusters unários M<sub>n</sub> e Au<sub>n</sub>, bem como dos clusters na configuração de ligas (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag)<sub>(n-x)</sub>Au<sub>x</sub>, na fase gasosa no vácuo (vac.), para todas as atomicidades (n) e composições (x). (b) Energia em excesso ( $E_{exc}$ ) das liga em função da composição x, relativa às energias dos sistemas unários correspondentes. . . . . 52
- FIGURA 8 – (a) Distância média de ligação ( $d_{av}$ ), (b) número efetivo de coordenação (ECN) e (c) raio de giro ( $R_g$ ) calculados para dímeros (n = 2), trímeros (n = 3) e tetrâmeros (n = 4) unários e binários, em função da composição x. 54

- FIGURA 9 – (a) Análise COHP para trómeros  $\text{Pd}_{(3-x)}\text{Au}_x$ ,  $\text{Pt}_{(3-x)}\text{Au}_x$  e  $\text{Cu}_{(3-x)}\text{Au}_x$  unários e binários na fase gasosa, com ênfase nas interações M–M e M–Au. A força da ligação covalente,  $|\mathcal{F}_{\text{M-Au, Au-Au, M-M}}|$ , é avaliada por meio da integração dos valores de COHP (ICOHP), fornecidos em eV e normalizados pelo número de ligações equivalentes. O asterisco (\*) indica configurações nas quais um determinado elemento adota um arranjo estrutural não similar. (b) População de carga parcial ( $\Delta Q$ ) de cada átomo indexado em trómeros unários e binários na fase gasosa, determinada com a metodologia DDEC6. Os gráficos de barras em azul e vermelho representam cargas negativas ( $\delta^-$ ) e positivas ( $\delta^+$ ), respectivamente. . . . . 56
- FIGURA 10 – (a) Estruturas de menor energia de clusters adsorvidos em grafeno (ads.) para configurações unárias ( $x = 0, x = n$ ) e binárias ( $0 < x < n$ ), considerando todas as composições ( $x$ ). (b) Energia de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ) e (c) energia de excesso ( $E_{\text{exc}}$ ) em eV para dímeros ( $n = 2$ ), trómeros ( $n = 3$ ) e tetrómeros ( $n = 4$ ) no estado adsorvido. As cores verde, vermelho, azul, laranja e prata representam clusters unários e de ligas de metais de transição: M = Ni, Pd, Pt, Cu e Ag, respectivamente. . . . . 58
- FIGURA 11 – (a) Comprimento médio de ligação ( $d_{\text{av}}$ ), (b) número efetivo de coordenação ( $ECN$ ) e (c) raio de giro ( $R_g$ ) e (d) distância do cluster ao grafeno ( $d_L$ ) calculados para dímeros ( $n = 2$ ), trómeros ( $n = 3$ ) e tetrómeros ( $n = 4$ ) em fase gasosa no vácuo (vac.) e adsorvidos em grafeno (ads., destacados em cinza), em função da composição  $x$ . . . . . 61
- FIGURA 12 – (a) População de carga DDEC6 para cada átomo indexado nos clusters  $\text{Pd}_4$  e  $\text{Pd}_3\text{Au}_1$ , tanto na fase gasosa quanto adsorvidos em grafeno. (b) Análise COHP para interações M–M, M–Au e C–M nos sistemas  $\text{Ni}_4/\text{Gr}$  e  $\text{Ni}_3\text{Au}_1/\text{Gr}$ . (c) Análise COHP para interações M–M, M–Au e C–M nos sistemas  $\text{Cu}_4/\text{Gr}$  e  $\text{Cu}_2\text{Au}_2/\text{Gr}$ . A força das ligações covalentes,  $|\mathcal{F}_{\text{M-Au, Au-Au, M-M, C-M}}|$ , é derivada da integração dos valores de COHP (ICOHP), apresentados em eV e normalizados pelo número de ligações equivalentes. A notação  $^L$  indica os átomos de metal ligados ao Gr, enquanto o asterisco (\*) denota configurações onde um dado elemento apresenta uma disposição estrutural não semelhante. . . . . 64

FIGURA 13 – (a) População de carga DDEC6 para cada átomo indexado no cluster  $Pt_2Au_2$  e  $Pt_1Au_3$ , tanto na fase gasosa quanto adsorvidos em grafeno. (b) Análise COHP para  $Pt_2Au_2$  na fase gasosa e no estado adsorvido, onde a força da ligação covalente,  $|\mathcal{F}_{Pt-Au,Au-Au,Pt-Pt,C-Pt}|$ , é obtida pela integração dos valores COHP (ICOHP), expressos em eV e normalizados pelo número de ligações equivalentes. A notação  $^L$  indica os átomos de metal ligados ao Gr, enquanto o asterisco (\*) denota configurações onde um dado elemento apresenta uma disposição estrutural não semelhante. . . . . 64

FIGURA 14 – Centro da banda  $d$  ( $\epsilon_d$ ) para dímeros, trímeros e tetrâmeros de clusters unários e ligas baseada em Au, nas condições de fase gasosa (vac.) e adsorvidos em grafeno (ads.). As cores verde, vermelha, azul, laranja e prata representam as composições dos clusters  $M_{(n-x)}Au_x$  com  $M = Ni, Pd, Pt, Cu$  e  $Ag$ , respectivamente. Para todas as atomicidades, tanto nos estados vac. quanto ads., é também fornecida a densidade de estados (DOS) para os clusters puros de  $Au_n$ . . . . . 66

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Catalisadores recentemente referenciados envolvidos em reações de evolução de hidrogênio (HER), reações de evolução de oxigênio (OER) e reações de redução de oxigênio (ORR) com seus respectivos centros de banda $d$ ( $\epsilon_d$ ). . . . .	66
---	----

## SUMÁRIO

	<b>Lista de ilustrações</b> . . . . .	8
	<b>Lista de tabelas</b> . . . . .	11
	<b>Sumário</b> . . . . .	12
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	14
1.1	PRODUÇÃO DE H <sub>2</sub> . . . . .	14
1.2	NANOCATALISADORES METÁLICOS . . . . .	15
1.3	MATERIAIS BIDIMENSIONAIS COMO SUPORTE PARA NANOCATALISADORES METÁLICOS . . . . .	21
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS</b> . . . . .	24
2.1	OBJETIVOS GERAIS: . . . . .	24
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS: . . . . .	24
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b> . . . . .	25
3.1	ABORDAGEM TEÓRICA . . . . .	25
3.1.1	O problema de muitos corpos . . . . .	25
3.1.2	Aproximação de Born-Oppenheimer . . . . .	26
3.2	MÉTODOS BASEADOS NA FUNÇÃO DE ONDA . . . . .	27
3.3	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE . . . . .	28
3.3.1	Teoremas de Hohenberg–Kohn . . . . .	29
3.3.2	Método de Kohn–Sham . . . . .	30
3.3.3	Funcionais de troca e correlação locais e semi–locais . . . . .	32
3.3.4	Correções de longo alcance: interações van der Waals . . . . .	34
3.3.5	Resolução das equações de Kohn–Sham: implementação computacional . . . . .	36
3.4	CONSTRUÇÃO DO MODELO FÍSICO . . . . .	38
3.5	CARACTERIZAÇÃO TOPOLÓGICA DA INTERAÇÃO CLUSTER/2D. . . . .	40
3.6	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS . . . . .	44
3.7	PARÂMETROS ENERGÉTICOS . . . . .	45
3.8	AVALIAÇÃO DO POTENCIAL CATALÍTICO . . . . .	46
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> . . . . .	48
4.1	ADSORÇÃO DE ADÁTOMOS EM GRAFENO . . . . .	48
4.2	CLUSTERS EM FASE GASOSA NO VÁCUO . . . . .	51
4.2.1	Estabilidade termodinâmica . . . . .	51
4.2.2	Propriedades estruturais . . . . .	53
4.2.3	Propriedades eletrônicas . . . . .	55
4.3	CLUSTERS ADSORVIDOS EM GRAFENO . . . . .	57
4.3.1	Estabilidade adsortiva . . . . .	57
4.3.2	Estabilidade termodinâmica . . . . .	60
4.3.3	Propriedades estruturais . . . . .	61
4.3.4	Propriedades eletrônicas . . . . .	63

4.4	POTENCIAL CATALÍTICO . . . . .	65
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS . . . . .</b>	<b>68</b>
<b>6</b>	<b>PRODUÇÃO ACADÊMICA . . . . .</b>	<b>70</b>
6.1	ARTIGOS PUBLICADOS . . . . .	70
6.2	TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS . . . . .	70
	<b>APÊNDICE A.1–RESULTADOS ADICIONAIS . . . . .</b>	<b>72</b>
A.1	TESTE DE CONVERGÊNCIA . . . . .	72
A.2	ENERGIA RELATIVA PARA TODOS OS ISÔMEROS CONVERGIDOS .	72
A.3	COMPARAÇÃO COM ESTUDOS ANTERIORES . . . . .	75
A.4	ENERGIA DE ADSORÇÃO . . . . .	78
A.5	ANÁLISE COMPLETA DA POPULAÇÃO DE CARGA . . . . .	80
A.6	ANÁLISE COMPLETA DE <i>CRYSTAL ORBITAL HAMILTON POPULATION</i> (COHP) . . . . .	83
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>93</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A transição para a descarbonização energética torna-se viável com o surgimento de alternativas aos combustíveis fósseis. O hidrogênio (H<sub>2</sub>) verde é uma das alternativas que se destacam como um potencial combustível capaz de mitigar o agravamento das crises climáticas.<sup>1</sup> Para tal, dispositivos como eletrolisadores são capazes de aproveitar os ciclos energéticos do oxigênio, carbono e hidrogênio para esse objetivo,<sup>2</sup> de tal maneira que a conversão de energia via rota eletroquímica tem sido considerada uma das abordagens mais promissoras para a construção de um ciclo energético sustentável e ambientalmente correto.<sup>3</sup> Entretanto, a baixa atividade catalítica, estabilidade e seletividade limitada dos dispositivos convencionais levaram ao desenvolvimento de eletrocatalisadores a base de platina (Pt) aplicados a esses processos, mas o alto custo associado a tal tecnologia continua a limitar sua aplicação em larga escala.<sup>4-7</sup> Neste contexto, o *design* de novos materiais enfrentam múltiplos desafios, visando conciliar eficiência e baixo custo com estabilidade e seletividade.<sup>8-10</sup> A formação de ligas metálicas com metais nobres tem sido extensivamente investigada como estratégia para reduzir custos, enquanto o avanço da nanotecnologia tem possibilitado a miniaturização desses materiais, resultando em um aumento na eficiência pela maior exposição de sítios ativos.<sup>11</sup> Apesar dos avanços nas técnicas de síntese e caracterização, o impacto da formação de ligas na estabilidade e no potencial catalítico de nanocatalisadores permanece uma questão em aberto, demandando investigações mais aprofundadas nessa área.<sup>12</sup>

### 1.1 PRODUÇÃO DE H<sub>2</sub>

O processo mais amplamente utilizado para a produção de H<sub>2</sub> é a reforma a vapor do metano, em que o metano, juntamente com gás natural, é decomposto em H<sub>2</sub> e CO via catalisadores baseados em níquel (Ni), cuja eficiência chega a 85%.<sup>13</sup> Entretanto, a elevada emissão de CO<sub>2</sub> associada a esse método questiona sua viabilidade, impulsionando a busca por alternativas mais limpas e sustentáveis. Uma delas é o processo de quebra molecular da água, considerado o mais sustentável por não liberar gases do efeito estufa, visto que produz apenas H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.<sup>2</sup> Ela ocorre em um processo eletroquímico envolvendo as reações de evolução de hidrogênio (HER,  $2\text{H}_{(\text{aq})}^{+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$ ) no cátodo e reações de evolução de oxigênio (OER,  $2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \longrightarrow 4\text{e}^{-} + 4\text{H}_{(\text{aq})}^{+} + \text{O}_{2(\text{g})}$ ) no ânodo de células eletrolíticas,<sup>14</sup> cujos mecanismos reacionais dependem do tipo de eletrólito (ácido ou básico) empregado.<sup>15</sup> Para tal, catalisadores baseado em platina (Pt) apresentam-se como os mais eficientes devido a um baixo sobrepotencial\*

---

\*O sobrepotencial ( $\eta$ ) é a diferença entre o potencial elétrico real necessário para que uma reação eletroquímica e o potencial termodinâmico ideal dessa reação ( $E^{\circ}$ ). Um sobrepotencial adicional ao  $E^{\circ}$  é necessário devido a barreiras cinéticas relacionadas à transferência de elétrons, adsorção/desorção de espécies. Ou seja, um sobrepotencial baixo indica que o catalisador é eficiente, pois exige menos energia extra para realizar a reação.

e alta densidade de corrente<sup>†</sup> de troca,<sup>4</sup> sendo Pt/C (20% wt. de Pt) servindo como o estado-da-arte para a catálise de HER.<sup>16</sup> Entretanto, o alto custo envolvendo a escassez de Pt promove a busca pelo desenvolvimento de catalisadores baseados em metais mais abundantes ou com quantidade reduzidas de Pt que possuam atividade e estabilidade desejáveis, sendo passo essencial para a concretização de uma economia baseada em hidrogênio.

O *design* racional de catalisadores altamente eficientes requer um entendimento detalhado dos mecanismos atômicos que regem a interação entre o catalisador e as espécies reacionais (reagentes, intermediários e produtos).<sup>10</sup> Uma das primeiras abordagens para a compreensão dos processos físico-químicos na superfície de catalisadores metálicos, em nível molecular, foi proposta no Princípio de Sabatier.<sup>17</sup> Este sugere que o catalisador ideal é aquele cuja interação com os reagentes seja de magnitude intermediária, de forma que interações muito fortes podem levar ao envenenamento do catalisador pela dificuldade de dessorção das espécies químicas, enquanto interações fracas resultam em baixa atividade catalítica.<sup>18</sup> Embora, à época, não houvesse métodos diretos para avaliar esses fatores, atualmente, com o auxílio de métodos teóricos computacionais, é possível quantificá-los por meio de cálculos de energia de ligação, energia de adsorção e análise do perfil eletrônico.<sup>19–21</sup> Essas abordagens permitem interpretar dados experimentais de processos catalíticos e prever novos candidatos a catalisadores de alta eficiência. Entretanto, a aplicação de estratégias baseadas em princípios de *design*, baseadas em previsibilidade e reprodutibilidade, ainda apresenta desafios significativos, especialmente quando o desempenho catalítico desejado está relacionado a catalisadores em escala subnanométrica.

## 1.2 NANOCATALISADORES METÁLICOS

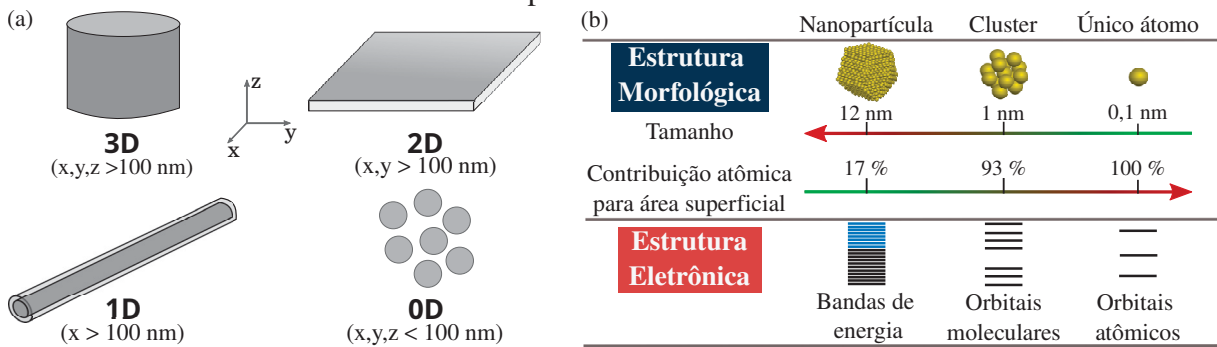
Avanços em técnicas de síntese possibilitaram a miniaturização de materiais em escalas cada vez menores, atingindo um tamanho crítico em que suas propriedades mudam significativamente em relação ao material em macroescala. Isso é conhecido como efeito de confinamento quântico, em que há o surgimento de novas propriedades optoeletrônicas, bem como o aparecimento de atividade catalítica abaixo de um determinado tamanho crítico.<sup>22</sup> A partir de um sólido com tamanho macroscópico (também denominado *bulk*), a redução de dimensionalidade pode ocorrer no sentido de 1, 2 ou 3 dimensões, resultando na formação de filmes finos (bidimensionais, 2D), nanotubos (unidimensionais, 1D) e *quantum dots* (zero-dimensionais, 0D), conforme ilustrado na Figura 1(a). Especificamente, os *quantum dots* são classificados em nanopartículas (NPs, 10~100 nm), nanoclusters (NCs, 1~3 nm), clusters (<1 nm) até o limite de um único átomo.<sup>23–25</sup>

Do ponto de vista eletrônico, a redução do tamanho modifica diretamente a estrutura de bandas do material, podendo causar o alargamento do *band gap* em semicondutores e o

---

<sup>†</sup>A densidade de corrente de troca ( $j_0$ ) é a corrente que flui pela interface eletrodo-eletrólito em equilíbrio. Um  $j_0$  alto significa que a reação é muito rápida, mesmo com pequenas alterações no potencial. Catalisadores com alta densidade de corrente de troca são considerados cineticamente superiores, pois respondem rapidamente a estímulos.

FIGURA 1. (a) Comparação da diferença estrutural entre materiais 3D, 2D, 1D e 0D. (b) Relação entre o tamanho, contribuição de átomos para a área superficial e a estrutura eletrônica de nanopartículas, clusters e único átomo, ilustrando o efeito da redução da dimensionalidade nesses parâmetros.



Fonte: Adaptado.<sup>36,37</sup>

aparecimento de um *gap* de energia entre os estados de valência/condução em condutores. Esse efeito resulta na discretização da estrutura de bandas, tornando-a mais similar a orbitais moleculares, conforme ilustrado na Figura 1(b). Isso é observado ao comparar a interação da radiação eletromagnética com NP's de Au, que sempre apresentam picos de efeito plasmônico localizado de superfície,<sup>‡</sup> enquanto em NC's de Au exibem estados de energia discretos na absorção de radiação UV-visível.<sup>27</sup> Esses fenômenos têm diversas aplicações, incluindo a produção de H<sub>2</sub> por fotocatalise,<sup>28</sup> sensores de metais pesados em água<sup>29</sup> e tratamento de câncer.<sup>30</sup>

Outra perspectiva é considerar a reatividade em função da relação entre a área superficial/volume e a redução de dimensionalidade. Os átomos de baixa coordenação presentes na superfície geralmente constituem as regiões mais ativas nos processos catalíticos.<sup>31</sup> A alta reatividade de nanomateriais é atribuída à maior exposição de sítios ativos, resultante do aumento da razão área superficial/volume, em virtude da maior contribuição de átomos menos coordenados para a estrutura do material.<sup>32</sup> O Au exemplifica bem esse fenômeno: em sua forma *bulk* é amplamente utilizado como suporte inerte,<sup>33</sup> enquanto NP's de Au exibem uma reatividade química notável,<sup>34</sup> como demonstrado no trabalho pioneiro de Haruta, que desenvolveu o primeiro nanocatalisador comercial de Au para a oxidação de CO.<sup>35</sup>

Dentro da problemática de produção de H<sub>2</sub>, uma miríade de nanomateriais foram investigados como catalisadores de HER e OER, sendo eles baseados em metais nobres (e.g., Pt, Pd, Au, Ag, Ru e Rh),<sup>38</sup> não-nobres (e.g., Fe, Co, Ni, W, e Mo),<sup>39</sup> óxidos/sulfatos/carbetos de metais de transição<sup>40-43</sup> e substratos de carbono (grafeno, nanotubos e *quantum dots* de carbono).<sup>44</sup> Apesar de boas expectativas encontradas dentre eles, um grande desafio enfrentado é

<sup>‡</sup>As excitações coletivas dos elétrons condutores em metais, conhecidas como "plasmons", restringem-se aos plasmons localizados no caso de NP's metálicas. Sob a ação de um campo óptico externo, a componente elétrica desloca os elétrons condutores de suas posições de equilíbrio, acumulando cargas na superfície. A polarização superficial atua como força restauradora, caracterizando as oscilações como "plasmons de superfície" com uma frequência de ressonância definida.<sup>26</sup>

a formação atômicamente precisa do material para a reprodutibilidade da aplicação, visto a sensível dependência das propriedades com o tamanho/forma.<sup>16</sup> Nesse sentido, NC's de Au emergem como nanomateriais que podem ser produzidos com alta precisão com tamanhos menores que 2,2 nm,<sup>25,27</sup> como foi demonstrado pelo preparo de NC's de Au (Au<sub>25</sub>, Au<sub>38</sub>, Au<sub>130</sub>, Au<sub>144</sub> e Au<sub>329</sub>) estabilizados por feniletanotiolato,<sup>45</sup> o qual permitiu um controle a nível atômico do tamanho e forma com alta pureza. Também foram observados que o preparo de Au<sub>11</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>7</sub>I<sub>3</sub> e consecutivo depósito em nanofilmes de MoS<sub>2</sub> formava partículas esféricas homogeneamente distribuídas, de tal forma que não foram mais detectadas interações entre os passivantes e o nanocatalisador, indicando a completa exposição de todos os sítios catalíticos.<sup>46</sup>

Além do controle atômicamente preciso, estudos recentes demonstram o grande potencial de NP's de Au como eletrocatalisadores.<sup>15,47,48</sup> Em processo visando a maximização da HER em nanofilmes de MoS<sub>2</sub>, a produção de Au<sub>25</sub>(SR)<sub>18</sub>/MoS<sub>2</sub> demonstra um aprimoramento da atividade, com um potencial de início de -0,20 V, sendo menor que o potencial do MoS<sub>2</sub> não modificado, cujo valor varia de -0,3 V a -0,5 V, e uma densidade de corrente mais alta de 59,3 mAcm<sup>-2</sup>.<sup>49</sup> Já Au<sub>25</sub>/CoSe<sub>2</sub> exibe uma atividade de OER amplamente aumentada em soluções alcalinas, com uma densidade de corrente de 10 mAcm<sup>-2</sup> a um sobrepotencial baixo de aproximadamente 0,43 V, sendo que catalisadores típicos podem necessitar de valores superiores a 0,6 V.<sup>50</sup> Esses resultados destacam a relevância de NC's a base de Au como catalisadores para produção de H<sub>2</sub>, no contexto da descarbonização e sustentabilidade.

Há também outras aplicações relevantes na eletrocatalise, como na redução de CO<sub>2</sub><sup>51</sup> e redução de N<sub>2</sub>,<sup>52</sup> o que mantém nanocatalisadores a base de Au como altamente visados. Contudo, a caracterização de materiais em escala subnanométrica enfrenta diversas limitações, conforme já reportado na literatura.<sup>53,54</sup> Existe uma dificuldade de correlacionar as informações espectroscópicas de ressonância magnética nuclear (RMN), infravermelho (IV) e Raman de NP's metálicas dispersas em meios coloidais.<sup>25</sup> Além disso, a microscopia eletrônica de transmissão, que é eficaz na caracterização de NP's maiores, é conhecida por causar alterações estruturais em alguns NC's.<sup>55</sup> E como os níveis de energia e as propriedades ópticas estão estritamente relacionados ao tipo de metal, ao tamanho dos clusters e ao ligante estabilizador que o circunda, torna-os complexos de se analisar e difíceis de prever.<sup>56</sup>

Atualmente, métodos de simulação computacional surgem como uma ferramenta para obter informações além das técnicas experimentais por meio da implementação de teorias atômicas e quânticas em modelos que reproduzem, com crescente precisão, as propriedades dos sistemas experimentais.<sup>57</sup> Com isso, diversas metodologias vêm sendo aplicadas a fim de estudar sistemas a nível atômico. A seguir, destacamos algumas delas.

(i) Cálculos de primeiros princípios (ou *ab initio*), que baseiam-se em princípios fundamentais e teorias quânticas, incorporando explicitamente os efeitos de troca-correlação eletrônica (*xc*), sem recorrer a parametrizações empíricas ou pressuposições *a priori*. Essas

técnicas permitem obter informações detalhadas sobre a estrutura e as propriedades eletrônicas de um sistema, mediante a resolução de equações do tipo de Schrödinger (Schrödinger-*type*), resultando na determinação da energia total do sistema.<sup>58</sup> A teoria do funcional da densidade (DFT)<sup>59,60</sup> destaca-se entre os métodos *ab initio* por sua eficiência e precisão, sendo o único amplamente utilizado que se baseia na densidade eletrônica como variável fundamental ao invés das funções de ondas. Nela, os efeitos de *xc* são incorporados nos chamados funcionais de *xc*, que podem fazer uma descrição da densidade de forma local (DFT-LDA) ou semi-local (DFT-GGA), além da poder adicionar correções para considerar, por exemplo, interações de van der Waals (DFT+vdW), efeitos relativísticos (DFT+SOC), dentre outros.<sup>61</sup>

(ii) Simulações via dinâmica molecular,<sup>62</sup> que possibilita investigar a evolução temporal de um sistema sob a influência da temperatura, resolvendo as equações de movimento de Newton com base em um potencial específico que descreve as interações entre as partículas. Entretanto, a natureza eletrônica e quântica do sistema não é considerada de forma explícita. A partir da resolução dessas equações, e sem a necessidade de suposições *a priori*, é possível obter diversas propriedades macroscópicas, incluindo aspectos termodinâmicos, dinâmicos e estruturais do sistema.<sup>63</sup>

(iii) Método Monte Carlo (MC),<sup>64</sup> que é uma técnica estatística amplamente utilizada para estudar a evolução da probabilidade  $P_\alpha$  de um sistema estar em um determinado estado configuracional, com base em transições definidas por uma probabilidade  $k_{\alpha\beta}$ , que descreve a mudança de um estado  $\alpha$  para outro  $\beta$ . Esse método possibilita amostrar configuracionalmente estados estatísticos de sistemas complexos, como na modelagem microcinética de reações catalíticas por meio de simulações Monte Carlo Cinético (KMC).<sup>65</sup> Existem ainda uma vasta gama de métodos e teorias que podem e são utilizados, como cálculos *ab initio* baseados em funções de onda, como a *configuration interaction* (CI),<sup>66</sup> o *coupled cluster* (CC),<sup>67</sup> a teoria de perturbação de Møller–Plesset (MP2),<sup>68</sup> além de abordagens que combinam diferentes metodologias, como a *Density functional based tight binding* (DFTB).<sup>69</sup>

Esses métodos são particularmente valiosos para explorar sistemas que desafiam abordagens teóricas tradicionais e experimentais, seja devido a limitações práticas, como custos elevados e riscos laboratoriais, ou devido à complexidade intrínseca desses sistemas.<sup>65</sup> Do ponto de vista da catálise, essas teorias permitem explorar os estados fundamentais e os efeitos de temperatura e ambiente na estabilidade e no potencial catalítico, até a construção de modelos cinéticos para compreender os mecanismos de reação e, eventualmente, possibilitar a descoberta e otimização de catalisadores *in silico*.<sup>65,70</sup>

A importância de estudos teóricos pode ser vista desde quando seus resultados elucidam questões em aberto. Por exemplo, com o cálculo da estrutura eletrônica por cálculos usando DFT-LDA com polarização de *spin*, houve a possibilidade de encontrar as estruturas de menor energia para clusters neutros de  $\text{Au}_n$  ( $n = 2 - 20$ ) em fase gasosa.<sup>71</sup> Apesar do estudo utilizar o

funcional LDA, que é insuficiente<sup>§</sup> para descrição precisa desse tipo de sistema nos protocolos de hoje, na época esses resultados ajudaram a identificar tendências dependentes da forma que, subsequentemente, alteram as propriedades fundamentais, mesmo com a adição ou remoção de átomos individuais de Au.<sup>70</sup> Além disso, muitas dessas morfologias foram recentemente identificadas como estados fundamentais de clusters neutros de Au em atmosfera rarefeita de Kr, produzidos por ablação a laser, em um estudo teórico-experimental.<sup>72</sup> Por meio de protocolos sofisticados de cálculos *ab initio*, utilizando funcionais híbridos<sup>¶</sup> e correção de dispersão de muitos corpos (DFT-HSE06+MBD), juntamente com dinâmica molecular *ab initio* (em que a parametrização do potencial foi realizada via DFT), as estruturas foram caracterizadas pela comparação entre dados experimentais de espectroscopia de dissociação por múltiplos fótons no infravermelho distante (IRMPD) e espectros teóricos de infravermelho anarmônicos, além de cálculos de energia livre.

Já em questões cinéticas, recentemente foi utilizado um esquema detalhado de KMC para investigar a relação entre a geometria de NC's de Pt (2,4 nm a 3,6 nm) e a cinética da reação de oxidação de CO, considerando etapas de adsorção/dissociação e a difusão das espécies reativas numa modelagem microcinética.<sup>73</sup> Foi demonstrado que o TOF (*turnover frequency*, indicativo do número de moléculas de reagente transformadas em produto por unidade de tempo, quantificando a eficiência de um catalisador em termos de atividade química por sítio ativo) é ditada pela organização espacial dos sítios ativos, como seu tipo (faceta cristalina) e interações entre sítios, e não apenas pela quantidade total de átomos expostos.

No âmbito teórico, a performance catalítica é avaliada utilizando descritores que conectam os resultados experimentais e teóricos, ao relacionar as propriedades físico-químicas dos eletrocatalisadores com sua atividade durante os processos de eletrocatalise.<sup>74</sup> Diversos descritores têm sido utilizados para prever a tendência das atividades eletrocatalíticas de eletrocatalisadores, como a barreira de energia para a etapa determinante, a energia de adsorção de intermediários, a densidade superficial de espécies ativas, o pH, entre outros. Nesse contexto, o centro da banda  $d$  ( $\varepsilon_d$ ) é amplamente empregado como descritor eficiente para elucidar a atividade catalítica de eletrocatalisadores à base de metais de transição,<sup>75</sup> oferecendo um modelo qualitativo capaz de avaliar os efeitos da estrutura eletrônica em processos de catálise heterogênea.<sup>76</sup> Quando moléculas pequenas se aproximam da superfície do catalisador, o acoplamento de seus orbitais  $p$  com o metal de transição ocorre em duas etapas: inicialmente, com os estados  $sp$  da superfície e, em seguida, com os estados  $d$ .<sup>77</sup> Isso implica que a energia de adsorção dos adsorbatos está intimamente ligada aos estados eletrônicos da banda  $d$ ,<sup>76</sup> de modo que uma interação mais forte é prevista quando  $\varepsilon_d$  se aproxima do nível de Fermi ( $E_f$ ), enquanto interações mais fracas ocorrem

<sup>§</sup>O LDA assume que a energia de  $xc$  de um sistema varia apenas com a densidade eletrônica local. Isso limita a descrição de sistemas com elétrons deslocalizados e forte correlação eletrônica, como ocorre em casos envolvendo elétrons  $d$  e  $f$ . Esse tópico será melhor detalhado na Sessão 3.3.3.

<sup>¶</sup>Os funcionais híbridos são considerados um dos mais precisos na descrição eletrônica, em comparação aos LDA's e GGA's, embora seu uso implique em um elevado custo computacional.

à medida que  $\varepsilon_d$  se afasta desse nível.<sup>78</sup> Naturalmente, essa formulação deve ser avaliada à luz do Princípio de Sabatier, o que sugere a existência de um valor (ou faixa) de  $\varepsilon_d$  que proporcione uma interação intermediária com reagentes, intermediários de reação e produtos,<sup>79</sup> de forma a evitar tanto o envenenamento ( $\varepsilon_d$  próximo ao  $E_f$ ) quanto a inatividade ( $\varepsilon_d$  distante do  $E_f$ ).

O  $\varepsilon_d$  pode ser obtida por métodos *ab initio* pelo cálculo da estrutura eletrônica e projetando a densidade de estados  $d$  do catalisador metálico, sendo  $\varepsilon_d$  a energia média dos estados  $d$  do metal.<sup>75</sup> Um exemplo de aplicação desse modelo foi a avaliação do  $\varepsilon_d$  para clusters de  $\text{Pd}_n$  ( $n = 13 - 116$ ), calculada via DFT com funcional semi-local do tipo PBE revisado (DFT-rPBE), em que contribuiu para resolução de uma controvérsia sobre o comportamento das energias de adsorção de CO em  $\text{Pd}_n$  de diferentes tamanhos.<sup>80</sup> A redução do tamanho da partícula resultava em uma diminuição gradual das energias de CO, seguida por um salto para valores mais altos (acima do valor da superfície (111)) para  $n = 30 - 50$ , culminando em uma queda acentuada para valores muito baixos em  $n = 13 - 25$ ; foi identificado que abaixo de um tamanho crítico  $n = 50$ , uma aproximação do  $\varepsilon_d$  ao nível de Fermi induzia uma maior atividade para a adsorção de CO. Além disso, com técnicas de caracterização experimental como espectroscopia de fotoelétrons excitados por Raios X (XPS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por ultravioleta (UPS) e espectroscopia de absorção de Raios X (XAS), é possível estudar a posição do  $\varepsilon_d$  de diversos materiais,<sup>81</sup> como foi feito para NC's de Cu e CuNi,<sup>82</sup> e nanocompósitos de  $\text{PdBi}(\text{OH})_3/\text{PdBi}$ .<sup>83</sup>

Além da redução da dimensionalidade de catalisadores metálicos, estudos teóricos e experimentais têm relatado um aprimoramento na estabilidade e na atividade de nanoclusters de metais de transição devido a um efeito sinérgico quando um segundo metal é incorporado.<sup>84-88</sup> Por meio de cálculos DFT-PBE, foi demonstrado que os átomos de Au tendem a sobrepor os átomos de Pd em clusters  $\text{Pd}_m\text{Au}_n$  (com  $m$  e  $n = 1 - 4$ ) quando adsorvido em grafeno, de modo que o cluster é adsorvido pelos átomos de Pd.<sup>89</sup> Isso ocorre devido a força de ligação Au-Au é maior que Au-Pd e Pd-Pd, enquanto a interação Au-C é menor que Pd-C. Os sítios catalíticos ainda estavam nos arredores da Pd mesmo depois da introdução do Au, sendo que a perda da densidade eletrônica do Pd pela interação com o Au promove uma maior resistência ao envenenamento do catalisador. Estudos experimentais posteriores confirmaram esses resultados, onde foram comparados a atividade catalítica e a estabilidade de nanoestruturas de Pd e PdAu suportadas em grafeno reduzido (*reduced graphene - RG*).<sup>90</sup> Nele, a atividade em massa para as ORR da liga foi de 1500,0 mA/mg, enquanto para o catalisador monometálico obteve-se 520,0 mA/mg. Além disso, a estabilidade de AuPd/RG apresentou a melhor estabilidade, acima de 90 % após 6 h de operação contínua, em comparação com Pd/RG (86 %), AuPd não suportados (77 %) e Pd não suportado (53 %). Entretanto, nem sempre há sinergia na adição de uma segunda espécie metálica. Em algumas reações, os catalisadores bimetálicos apresentam desempenhos catalíticos superior (maior atividade e/ou seletividade), enquanto em outras, as ligas são menos ativas ou apresentam seletividades menores em relação aos produtos desejados (fenômeno conhecido como anti-sinergia).<sup>91</sup> Um exemplo de anti-sinergia são as NP's de AuPd quando aplicadas nas

reações de oxidação de CO e decomposição de ácido fórmico em CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>, sendo menos ativas que NP's de Au.<sup>85</sup>

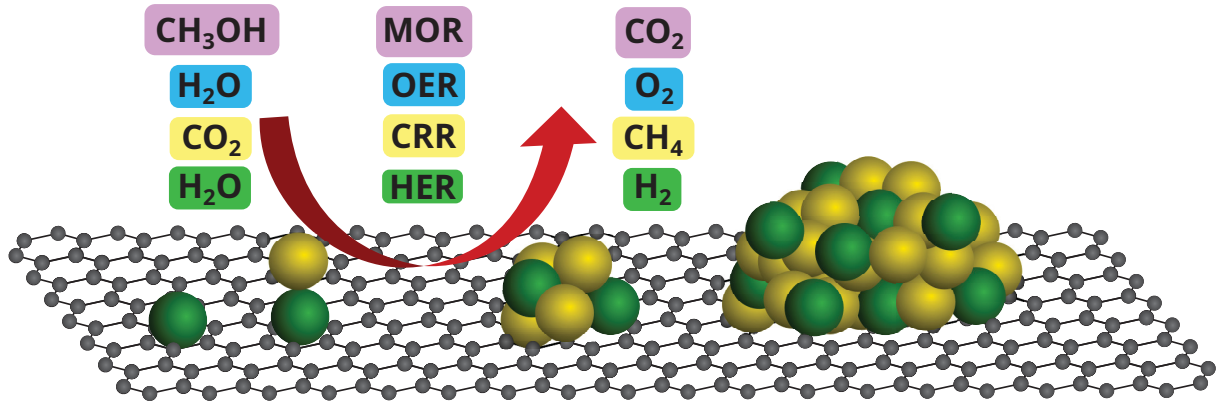
### 1.3 MATERIAIS BIDIMENSIONAIS COMO SUPORTE PARA NANOCATALISADORES METÁLICOS

A redução da tamanho, como a formação de *quantum dots*, é uma excelente proposta para redução de custos na produção de eletrocatalisadores devido ao aumento na relação área superficial e volume, proporcionando a exposição de sítios de baixa coordenação com alta atividade catalítica.<sup>92</sup> No entanto, devido a sua alta atividade, frequentemente sofrem de instabilidade em ambientes reacionais, levando a uma rápida coalescência e consequente redução catalítica.<sup>93</sup> Além disso, a dispersão de NCs passivados por ligantes no meio reacional apresenta limitações críticas. Entre elas, destacam-se a dificuldade na separação do produto, a reciclagem do catalisador e a perda da integridade estrutural durante a remoção dos ligantes.<sup>91</sup> Esses fatores restringem seu uso em aplicações práticas.

Catalisadores nanoestruturados acoplados em matrizes bidimensionais, como mostrado na Figura 2, proporcionam uma fácil separação do meio reacional, maior estabilidade e possibilidade de reutilização.<sup>94</sup> Materiais bidimensionais são sistemas nos quais as ligações covalentes ou interatômicas são fortes em duas dimensões espaciais, enquanto a terceira dimensão apresenta interações significativamente mais fracas, como forças de vdW.<sup>95</sup> Dicalcogenetos de metais de transição, como MoS<sub>2</sub> e WSe<sub>2</sub>, nitretos, como BN, óxidos, como o CuO e o grafeno, são alguns exemplos de materiais bidimensionais muito estudados.<sup>96</sup> O grafeno tem se destacado por suas notáveis características, sendo um material monoelementar bidimensional no qual pode ser obtido pela esfoliação mecânica do seu respectivo *bulk*, a grafita.<sup>97</sup> Sua morfologia é composta por uma folha de átomos de carbono em formato hexagonal com hibridização *sp*<sup>2</sup>. Também apresenta uma excelente condutividade elétrica ( $2 \times 10^4$  S/cm), mobilidade iônica ( $2 \times 10^5$  cm<sup>2</sup>/V s), condutividade térmica (5000 W/mK), resistência mecânica (1 TPa) e alta estabilidade química e eletroquímica, com uma altíssima área superficial teórica de 2630 m<sup>2</sup>/g.<sup>98</sup> Comparativamente, o grafeno supera propriedades de vários materiais, tais como a mobilidade eletrônica muito maior do que a do silício, a condutividade térmica mais alta que a do cobre e resistência mecânica superior a do aço.<sup>99</sup>

No contexto da eletrocatalise, muitos materiais sofrem de instabilidade química em meios com eletrólitos fortemente ácidos ou básicos.<sup>100</sup> O grafeno, além de ser considerado uma das opções mais econômicas de substrato 2D para ancoragem de nanocatalisadores, apresenta uma grande estabilidade em meio reacional.<sup>101–105</sup> Diversas técnicas experimentais têm produzido uma variedade de sistemas adsorvidos, incluindo catalisadores de único-átomo (*single atom catalyst*–SAC),<sup>106–108</sup> clusters<sup>109–111</sup> e formações de NP's<sup>112,113</sup> em sua superfície. Recentemente, metais de transição do quarto período (por exemplo, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Sn) atômica e

FIGURA 2. Representação esquemática de catalisadores nanoestruturados suportados em grafeno, ilustrando seu desempenho em reações catalíticas, incluindo a evolução de hidrogênio (HER), evolução de oxigênio (OER), redução de dióxido de carbono (CRR) e oxidação de metanol (MOR).



Fonte: Adaptado.<sup>91</sup>

dispersos em camadas de grafeno foram explorados como eletrocatalisadores para reações de redução de  $\text{CO}_2$ , sendo aqueles baseados em Ni os mais amplamente estudados.<sup>114</sup> Contudo, para várias nanoestruturas e SACs, as folhas de grafeno *pristine* podem não atuar como bom suporte. Devido a ligações pendentes, as estruturas podem ficar móveis e se agregar facilmente devido à sua baixa barreira de energia para a migração de um sítio a outro.<sup>115</sup> A baixa barreira de energia de migração permite que os átomos metálicos se desloquem facilmente na superfície do grafeno, promovendo dessorção e agregação.<sup>10</sup> Essas características impactam diretamente a estabilidade e a eficiência catalítica dos NC's, pois interações fracas facilitam a dessorção em temperaturas reacionais.

No caso do Au, já é bem estabelecido que a relação Au/Gr é particularmente fraca, o que leva a uma falta de estabilidade adsorptiva.<sup>116</sup> Os resultados dos cálculos teóricos sugerem que os átomos de metal de transição no grafeno *pristine* tinham energias de adsorção entre 0,2 a 1,5 eV e barreiras de migração variando de 0,2 a 0,8 eV,<sup>117</sup> de maneira que a energia térmica do ambiente pode gerar dessorção.<sup>115</sup> Nesse sentido, é importante que haja a ocorrência de fortes interações entre os átomos metálicos e o suporte para que esses átomos sejam isolados, ancorados e não entrem em interação e se agreguem.<sup>118</sup> Apesar da geração de sítios dopados (com N, S, B, P),<sup>119–122</sup> funcionalizações<sup>123</sup> ou criação de vacâncias<sup>124,125</sup> serem formas de aumentar a afinidade de nanoestruturas metálicas pelo grafeno, do ponto de vista do controle total do nanocatalisador, elas podem potencialmente comprometer a proposta de *design* e, eventualmente, a eficiência catalítica.<sup>126–131</sup>

Ao invés de modificar quimicamente o grafeno (Gr), neste trabalho propomos a inclusão de metais do Grupo 10 e 11 atuando como âncoras em nanoestruturas à base de Au, avançando na avaliação do efeito de formação de ligas na estabilização adsorptiva dos nanocatalisadores em Gr. Assim, com a topologia inalterada do Gr, evitamos toda a complexidade associada à

modificação do substrato e ao papel da estabilidade de ligas em suportes de substrato. Além disso, fazemos o uso do modelo da banda  $d$  para a avaliação do potencial catalítico das ligas, tomando como referência o  $\varepsilon_d$  das estruturas de Au puro. Aqui partimos de clusters unários com atomicidade  $n = 1$  a  $4$ ,  $M_n$  e  $Au_x$  (para  $M = Ni, Pd, Pt, Cu$  e  $Ag$ ), avançando para a formação de ligas binárias  $M_{(n-x)}Au_x$  em toda faixa de composição possível com  $0 < x < n$ , considerando ambos nas condições de vácuo em fase gasosa (vac.) e adsorvidos em Gr (ads.).

## 2 OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

### 2.1 OBJETIVOS GERAIS:

Investigar o efeito do grafeno como suporte na estabilização de ligas metálicas na forma de clusters de poucos átomos, bem como avaliar o potencial catalítico das ligas formadas. Serão empregados cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) baseados na teoria do funcional da densidade a fim de avaliar os fatores que determinam a estabilidade termodinâmica e as propriedades correlacionadas com a atividade catalítica de ligas baseadas em Au, na forma de  $M_{(n-x)}Au_x$ , com a atomicidade  $n = 1$  a  $4$  e composição de  $0 < x < n$ , sendo  $M = Ni, Pd, Pt, Cu$  e  $Ag$ . O presente estudo possibilitará a investigação detalhada das propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas metálicos adsorvidos em substratos bidimensionais, elucidando não apenas a natureza das interações mútuas no sistema, mas também promovendo uma caracterização eletrônica e atomística aprofundada. Tal abordagem permitirá a identificação dos candidatos mais promissores a ligas metálicas com elevada estabilidade termodinâmica e alta atividade catalítica para reações de evolução de hidrogênio (HER) e de oxigênio (OER).

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Avaliar a estabilidade termodinâmica das ligas no vácuo;
- Investigar a estabilidade termodinâmica das ligas adsorvidas em grafeno, compreendendo o efeito do suporte 2D;
- Determinar os sítios de adsorção mais estáveis e caracterizar a interação iônica-covalente no sistema cluster/grafeno;
- Caracterizar o potencial catalítico das ligas por meio do modelo da banda  $d$ ;
- Avaliar o deslocamento da banda  $d$  para correlação catalítica a partir do princípio de Sabatier;
- Avaliar a aplicabilidade catalítica das ligas em HER e OER.

### 3 METODOLOGIA

Nesta seção, serão abordados os principais aspectos dos métodos e teorias que fundamentam os cálculos de primeiros princípios (*ab initio*) aplicados neste trabalho, juntamente com detalhes técnicos sobre a construção dos modelos e os parâmetros utilizados na realização desses cálculos.

#### 3.1 ABORDAGEM TEÓRICA

##### 3.1.1 O PROBLEMA DE MUITOS CORPOS

Uma abordagem mecânico-quântica se mostra crucial para compreender atomisticamente o sistema em questão, bem como as interações e correlações atômicas em todo o ambiente químico estudado, devido ao seu carácter nanoscópico. Por meio da concepção dual (partícula-onda) de partículas em escala sub-atômica, podemos descrevê-las por uma função de onda, a qual carrega toda a informação do sistema. Proposta em 1926, a equação de Schrödinger<sup>132</sup> nos permite encontrar a função de onda por meio de sua resolução. Dado um sistema composto por  $M$  núcleos e  $N$  elétrons, a função de onda  $\Psi$  depende das posições de cada elétron  $i$  ( $\mathbf{r}_i$ ) e de cada núcleo  $\alpha$  ( $\mathbf{R}_\alpha$ ), sendo o estado do sistema representado pela função de onda de muitos corpos  $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ . A energia do sistema neste estado é obtida aplicando o operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  à função de onda,

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha), \quad (3.1)$$

de modo que  $\hat{H}$  não-relativístico é escrito como

$$\hat{H} = \hat{T}_e(\mathbf{r}_i) + \hat{T}_n(\mathbf{R}_\alpha) + \hat{V}_{e-e}(\mathbf{r}_i) + \hat{V}_{n-n}(\mathbf{R}_\alpha) + \hat{V}_{e-n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha). \quad (3.2)$$

O termo  $\hat{T}_e$  representa a energia cinética dos  $N$  elétrons,  $\hat{T}_n$  a energia cinética dos  $M$  núcleos,  $\hat{V}_{e-e}$  o potencial de interação entre os  $N$  elétrons,  $\hat{V}_{n-n}$  o potencial de interação entre os  $M$  núcleos e  $\hat{V}_{e-n}$  o potencial de interação entre os  $M$  núcleos e os  $N$  elétrons. Explicitamente, tais operadores são escritos como

$$\begin{aligned} \hat{T}_e(\mathbf{r}_i) &= -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2, & \hat{T}_n(\mathbf{R}_\alpha) &= -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha=1}^M \frac{\nabla_\alpha^2}{M_\alpha}, & \hat{V}_{e-e}(\mathbf{r}_i) &= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{j \neq i}^N \sum_{i=1}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|}, \\ \hat{V}_{n-n}(\mathbf{R}_\alpha) &= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\beta \neq \alpha}^M \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} & \text{e} & & \hat{V}_{e-n}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|}. \end{aligned} \quad (3.3)$$

Uma solução exata para a Eq. 3.1 só pode ser encontrada para um sistema hidrogenóide, constituído por apenas um núcleo de carga nuclear  $Z_{\alpha=1}$  interagindo somente com um elétron. Isso porque não existe uma descrição analítica capaz de levar em consideração o acoplamento

entre as interações e auto-interações de múltiplos elétrons e núcleos. Logo, lança-se mão de métodos de resolução numérica capazes de encontrar soluções para a equação de Schrödinger. Os sistemas abordados neste estudo se enquadram como um típico Problema de Muitos Corpos realista compostos por  $M$  núcleos e  $N$  elétrons. Adiante, discutiremos algumas aproximações e teorias que tratam desse problema e, para simplificar as equações e a notação, faremos uso de unidades atômicas, cujo comprimento é medido em bohr ( $1 a_0 = 0,529 117 \text{ \AA}$ ) e as constantes de massa do elétron, o quadrado da constante de Plank reduzida e a constante eletrostática do vácuo são unitárias ( $m_e = \hbar^2 = 4\pi\epsilon_0 = 1$ ).<sup>133</sup>

### 3.1.2 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER

Primeiramente, pode-se considerar que, devido à massa do núcleo ser muito maior comparada ao elétron ( $M_\alpha \gg m_e$ , em torno de 1.836 vezes), a velocidade dos elétrons é muito maior que a dos núcleos. Dessa forma, os elétrons reagem instantaneamente a qualquer movimento dos núcleos, se organizando em um estado fundamental a cada configuração nuclear. Portanto, assume-se que o movimento relativo entre núcleo–elétron é desacoplado, com os núcleos gerando um campo externo constante no qual os elétrons se movem em um potencial fixo. Essa concepção fundamenta a chamada aproximação de Born-Oppenheimer,<sup>134</sup> que considera função de onda que depende de ambos os conjuntos de coordenadas (um eletrônico e outro nuclear) como o produto de funções independentes de cada conjunto. Assim, o  $\hat{H}$  da Eq. 3.2 é aproximado para um Hamiltoniano eletrônico ( $\hat{H}_e$ ) e um nuclear ( $\hat{H}_n$ ),

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{H}_n, \quad (3.4)$$

de modo que

$$\begin{aligned} \hat{H}_e \psi_e &= E_e \psi_e \\ \hat{H}_n \psi_n &= E_n \psi_n. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Em relação ao  $\hat{H}_e$ , considera-se que a energia de interação núcleo–núcleo é constante ( $\hat{V}_{n-n} = \text{const.}$ ) e que os núcleos estão parados em relação aos elétrons ( $\hat{T}_n = 0$ ), portanto

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(\mathbf{r}_i) + \hat{V}_{n-e}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) + \hat{V}_{e-e}(\mathbf{r}_i). \quad (3.6)$$

Para a parte nuclear, consideramos que, como o movimento eletrônico é mais rápido que o nuclear, os núcleos interagem com a média do campo gerado pelos elétrons ( $\langle \hat{H}_e \rangle$ ), de modo que

$$\hat{H}_n = \hat{T}_n(\mathbf{R}_\alpha) + V_{n-n}(\mathbf{R}_\alpha) + \langle \hat{H}_e \rangle. \quad (3.7)$$

De maneira semelhante, a função de onda completa é composta por uma função de contribuição apenas eletrônica e outra apenas nuclear,

$$\psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \psi_n(\mathbf{R}_\alpha), \text{ sendo } \begin{cases} \hat{H}_e \psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = E_e \psi_e(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) \\ e \\ \hat{H}_n \psi_n(\mathbf{R}_\alpha) = E_n \psi_n(\mathbf{R}_\alpha) \end{cases}. \quad (3.8)$$

Note que a dependência de  $\psi_e$  em relação a  $\mathbf{R}_\alpha$  é como parâmetro (dependência paramétrica), não como variável. Assim, dado um conjunto de núcleos fixos ( $\hat{T}_n = 0$ ) em um arranjo espacial  $k$ , cada um deles fornece um parâmetro  $\mathbf{R}_\alpha$  que gera o potencial onde os  $N$  elétrons são submetidos, sendo a energia total do estado  $k$  ( $E_k$ )

$$E_k = E_{e,k} + E_{n,k} = E_{e,k} + \sum_{\beta \neq \alpha}^M \sum_{\alpha=1}^M \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}. \quad (3.9)$$

Para os propósitos deste estudo, consideraremos válida a aproximação de Born-Oppenheimer.

Apesar do problema ter sido simplificado, desacoplando o movimento eletrônico e nuclear, ainda há o termo de acoplamento elétron-elétron, o que torna uma solução exata para a equação de Schrödinger impossível, sendo necessário algumas outras aproximações e desenvolvimento de novas abordagens teóricas para contornar tal questão.

### 3.2 MÉTODOS BASEADOS NA FUNÇÃO DE ONDA

O método Hartree<sup>135</sup> foi uma das primeiras abordagens para o cálculo da função de onda eletrônica. Em sua essência, o método de Hartree baseia-se em uma aproximação eletrostática na qual a interação elétron-elétron e elétron-núcleo é modelada por um campo médio gerado pelo restante dos elétrons no sistema. Cada elétron é tratado de forma independente, mas interage com os outros por meio de um potencial médio, e a descrição da função de onda multieletrônica é realizada através da combinação de orbitais monoelétrônicos. Essa aproximação é válida apenas em sistemas cujos elétrons não estão fortemente correlacionados. Além disso, o método de Hartree foi pioneiro na introdução do conceito de cálculo autoconsistente para resolver o problema de estrutura eletrônica. Essas ideias foram fundamentais para o desenvolvimento posterior de novas metodologias e teorias na área. Entretanto, essa abordagem carece de uma descrição adequada do movimento correlacionado dos elétrons, bem como do efeito de troca decorrente da antissimetria da função de onda eletrônica, em virtude da natureza fermiônica dos elétrons, e da consideração do número quântico de *spin*. Essas lacunas resultam em uma superestimação da energia das interações eletrônicas dada pelo potencial de Hartree.

O desenvolvimento de uma descrição antissimétrica da função de onda eletrônica e que também levasse em conta o *spin* dos elétrons se deu pelo trabalho de V. Fock e J. Slater.<sup>136</sup> A ideia era substituir as funções de onda de orbitais monoelétrônicos por um determinante de orbitais monoelétrônicos,  $\phi(\mathbf{x})$  com  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$ , compostos pelo produto de um função espacial,  $\varphi(\mathbf{r})$ , e uma função dependente do estado de *spin*,  $\chi(\sigma)$  com  $\sigma = \uparrow$  ou  $\downarrow$ , formando o que é chamado *spin orbitals*. Então, a função de onda eletrônica de  $N$  elétrons é descrita pelo determinante de Slater,

$$\psi_{\text{HF}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_1(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_1(\mathbf{x}_N) \\ \phi_2(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_2(\mathbf{x}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{x}_1) & \dots & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (3.10)$$

de modo que as linhas correspondem aos elétrons ocupando determinados estados, as colunas representam os estados individuais, e o fator  $1/\sqrt{N!}$  assegura a condição de normalização. Além de garantir a exclusão de Pauli, o determinante de Slater também trata a simetria da função de onda no contexto dos férmions, respeitando a antissimetria em relação à troca de partículas idênticas. Aplicando-se o Hamiltoniano na função de onda  $\psi_{\text{HF}}(\mathbf{r})$ , obtemos uma equação:

$$E_{\text{HF}} = \langle \phi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) | \hat{H} | \phi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \rangle = \sum_i \sum_{\sigma} \int \phi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \hat{V}_{\text{eff}} \right] \phi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{\sigma} \int \phi_{i,\sigma}^*(\mathbf{r}) \phi_{j,\sigma}^*(\mathbf{r}') \left[ \frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} \right] \phi_{i,\sigma}(\mathbf{r}) \phi_{j,\sigma}(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}' . \quad (3.11)$$

Naturalmente um termo de interação adicional surge, explicitado na segunda linha da Eq. 3.11, devido à antissimetria da função proveniente da estatística de Fermi-Dirac para férmions. O termo de troca, ou também conhecido como termo de Fock, ajusta a interação repulsiva entre elétrons com o mesmo *spin*, o que resulta em uma separação espacial entre eles e melhora a descrição das interações eletrônicas, reduzindo a repulsão entre elétrons de *spin* idêntico. Essa é a chamada energia de troca, e é tratada de forma exata nos cálculos de energia pelo método Hartree-Fock.

Mesmo com a incorporação do carácter antissimétrico e do *spin*, e a resolução do termo de Fock retornando a energia de troca exata, a correlação eletrônica não é tratada, resultando em uma modelagem incompleta. Dentro dessa perspectiva, diversas abordagens posteriores (métodos pós-Hartree-Fock) foram desenvolvidas no sentido de tratar a correlação eletrônica, como a expansão de  $\phi_{\text{HF}}$  em séries de determinantes de Slater, que combinam diversas possibilidades de configurações eletrônicas, e aplicação de métodos perturbativos, que incluem interações de pares antes não consideradas.<sup>68</sup> Contudo, o alto custo computacional inviabiliza o uso de tais abordagens na perspectiva de sistemas, por exemplo, com uma grande quantidade de átomos ou presença de metais de transição.<sup>137</sup>

### 3.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

A teoria do funcional da densidade (*density functional theory* – DFT) desenvolvida em 1964, é uma das mais importantes teorias dentro da mecânica quântica. Walter Kohn, seu principal desenvolvedor, foi agraciado com o Prêmio Nobel em 1998 por suas contribuições essenciais ao estudo atomístico de sistemas químicos, possibilitando o cálculo e avaliação de diversas propriedades físicas e químicas com alta precisão a um baixo custo computacional. O motivo é devido a utilização da densidade eletrônica como entidade fundamental em vez da função de onda, o que reduz o problema de muitos corpos com  $3N$  variáveis (coordenadas espaciais de todos os elétrons) para apenas 3 (componentes espaciais da densidade de carga). A DFT baseia-se nos teoremas estabelecidos por Hohenberg & Kohn (HK),<sup>59</sup> enquanto os avanços

proporcionados por Kohn & Sham (KS)<sup>60</sup> tornaram sua implementação prática viável. Esses aspectos serão abordados a seguir.

### 3.3.1 TEOREMAS DE HOHENBERG–KOHN

A ideia de HK é fundamentada em dois teoremas. O primeiro teorema estabelece que: *existe uma correspondência unívoca entre a densidade do estado fundamental,  $\rho_0$ , e o potencial externo gerado pelos núcleos,  $V_{\text{ext}}$ , para qualquer sistema de elétrons.* Em outras palavras, enquanto o procedimento convencional da mecânica quântica determinava  $\rho_0$  a partir de um dado  $V_{\text{ext}}$ , o primeiro teorema assegura que o inverso também é verdadeiro:  $\rho_0(\mathbf{r}) \xrightarrow{\text{determina}} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ . Na equação de Schrödinger,  $V_{\text{ext}}$  é o único termo que varia de acordo com o problema tratado. A forma dos funcionais de energia cinética ( $T[\rho]$ ) e de interação entre elétrons ( $V_{e-e}[\rho]$ ) são invariáveis, independentemente do problema, permitindo a definição de um funcional universal ( $F[\rho]$ ), tal que  $F[\rho] = T[\rho] + V_{e-e}[\rho]$ . Além disso, o primeiro teorema implica que a energia do estado fundamental ( $E_0$ ) é um funcional da densidade, de modo que  $\Psi(\mathbf{r}) \xrightarrow{\text{determina}} \rho_0(\mathbf{r}) \xrightarrow{\text{determina}} V_{\text{ext}} \xrightarrow{\text{determina}} E[\rho]$ . Portanto, todas as propriedades do sistema, que dependem da função de onda, também dependem da densidade. Como existe apenas uma função de onda que descreve um sistema no estado fundamental para uma determinada configuração nuclear, existe apenas uma densidade eletrônica correspondente, e a energia do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica do estado fundamental.

Essa proposição pode ser demonstrada de forma relativamente simples por meio de uma *reductio ad absurdum*, isto é, alcançaremos um resultado absurdo ao tentar provar o contrário: assumindo que a correspondência entre  $\rho_0$  e  $V_{\text{ext}}$  não seja unívoca. Primeiramente, supomos a existência de dois sistemas com o mesmo número de átomos,  $\Psi$  e  $\Psi'$ , que possuam potenciais diferentes,  $V_{\text{ext}}$  e  $V'_{\text{ext}}$ , mas de mesma densidade eletrônica  $\rho_0$ . Isso sugere a construção de dois hamiltonianos distintos,  $\hat{H}$  e  $\hat{H}'$ :

$$\begin{aligned} \Psi, V_{\text{ext}} &\rightarrow \hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{\text{ext}}, \text{ com } E_0 = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \\ \Psi', V'_{\text{ext}} &\rightarrow \hat{H}' = \hat{T}' + \hat{V}'_{e-e} + \hat{V}'_{\text{ext}}, \text{ com } E'_0 = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle \end{aligned} \quad (3.12)$$

Por meio do princípio variacional, sabemos que a aplicação do hamiltoniano do sistema  $\Psi$  em  $\Psi'$ , e vice-versa, gera uma energia maior do que o próprio estado fundamental:

$$\begin{aligned} E_0 < \langle \Psi' | \hat{H} | \Psi' \rangle &= \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | \hat{H} - \hat{H}' | \Psi' \rangle = E'_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V_{\text{ext}} - V'_{\text{ext}}] d\mathbf{r} \\ E'_0 < \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{H}' - \hat{H} | \Psi \rangle = E_0 + \int \rho(\mathbf{r}) [V'_{\text{ext}} - V_{\text{ext}}] d\mathbf{r} \end{aligned} \quad (3.13)$$

A soma das duas equações resulta em um absurdo matemático:

$$E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0. \quad (3.14)$$

A energia do estado fundamental pode ser expressa como um funcional da densidade do estado fundamental  $\rho_0$ , mas não era garantido que ela seria um funcional de qualquer densidade  $\rho$ .

Sobre isso, o segundo teorema de Hohenberg-Kohn afirma que: *A energia do estado fundamental pode ser calculada, em princípio, de modo exato, usando o método variacional envolvendo a densidade eletrônica.* Isso implica que, na formulação de HK, a densidade exata para o estado fundamental pode ser determinada minimizando-se o funcional a partir de uma densidade  $\rho$  tentativa:  $E_0 = \min_{\rho \rightarrow \rho_0} E[\rho]$ . Dada uma densidade eletrônica, existem infinitos conjuntos de funções de onda antissimétrica que podem representá-la,  $\rho(\mathbf{r}) = N \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N|^2$ , mas apenas uma dessas funções de onda (a do estado fundamental) minimiza o funcional  $E_0$  variacionalmente:  $E_0[\rho_0] < E_0[\rho]$ . Na verdade, como o funcional universal  $F[\rho]$  é válido para qualquer sistema de  $N$  elétrons,

$$E_0[\rho_0(\mathbf{r})] = F[\rho_0(\mathbf{r})] + \int V_{\text{ext}}[\rho_0(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (3.15)$$

determinando-o de forma exata possibilita aplicar esse método para qualquer sistema no estado fundamental. Logo, a minimização do funcional de energia é feita por meio do método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange sob a restrição de que o número de elétrons seja constante, calculado a partir da densidade eletrônica ( $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ ), de modo que

$$\delta \left\{ E_0[\rho(\mathbf{r})] - \epsilon \left( \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - N \right) \right\} = 0. \quad (3.16)$$

Assim, temos que a minimização do funcional da energia do estado fundamental é, na verdade, a minimização do funcional universal:

$$\frac{\delta E_0[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} = V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] + \frac{\delta F[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (3.17)$$

Ou, escrevendo de outra maneira:

$$F[\rho(\mathbf{r})] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi[\rho(\mathbf{r})] | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi[\rho(\mathbf{r})] \rangle. \quad (3.18)$$

Os teoremas de HK tiveram um impacto decisivo no uso da densidade eletrônica como variável central no formalismo da mecânica quântica. Esses teoremas proporcionaram uma base matemática para a determinação das propriedades de um sistema por meio de funcionais de densidade. Contudo, a expressão explícita do funcional  $F[\rho]$  para o estado fundamental não foi inicialmente obtida.

### 3.3.2 MÉTODO DE KOHN-SHAM

A aplicação dos teoremas de HK só se torna possível com o desenvolvido do chamado método Kohn-Sham (KS). A ideia central parte de um problema de elétrons não-interagentes que formam uma densidade eletrônica idêntica a densidade do sistema real. O particionamento do funcional da energia total se dá por

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_s[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (3.19)$$

com  $T_s[\rho(\mathbf{r})]$  correspondendo à energia cinética dos elétrons a partir de um sistema de elétrons não-interagentes e com a mesma densidade de um sistema real de elétrons interagentes,  $V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})]$

sendo o funcional de interação elétron-núcleo,  $J[\rho(\mathbf{r})]$  o funcional de interação coulombiana elétron-elétron, e  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  o funcional de energia de troca-correlação. O termo  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  carrega as informações referentes à: (i) correção para a energia cinética  $T_s$  a partir da energia cinética do sistema interagente ( $T_e$ ), de modo que a diferença  $\Delta T = T_e - T_s$  é considerada; (ii) o termo de troca, pois, apesar de partir de um gás de elétrons não interagente, a antissimetria da função de onda é levada em consideração; (iii) parcela de energia relacionada a correlação eletrônica, que será tratada adiante.

As funções de onda referentes aos estados ocupados dos elétrons são denominadas orbitais de KS ( $\phi^{\text{KS}}$ ) e são obtidas por um determinante único de Slater (ver Eq. 3.10), cuja densidade é calculada por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1} |\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2, \quad (3.20)$$

sendo que a restrição  $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$  permanece. Explicitamente, os funcionais apresentados na Eq. 3.19 são equacionados por

$$\begin{aligned} T_s[\rho(\mathbf{r})] &= \sum_{i=1}^N \int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right] \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}), \\ V_{\text{ext}}[\rho(\mathbf{r})] &= \sum_{\alpha} \int \frac{-Z_{\alpha} \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad \text{e} \\ J[\rho(\mathbf{r})] &= \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_1. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Importante notar que  $T_s$  tem uma dependência implícita com a densidade, uma vez que ela depende diretamente dos orbitais de KS. O processo de minimização do funcional da energia total via multiplicadores de Lagrange leva a

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{\text{eff}}^{\text{KS}} \right] \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) - \frac{\delta}{\delta \rho(\mathbf{r})} \left\{ \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} \left( \int \phi_i^{*KS}(\mathbf{r}) \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - \delta_{ij} \right) \right\} \phi_j^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = 0, \quad (3.22)$$

cujos termos são definidos por

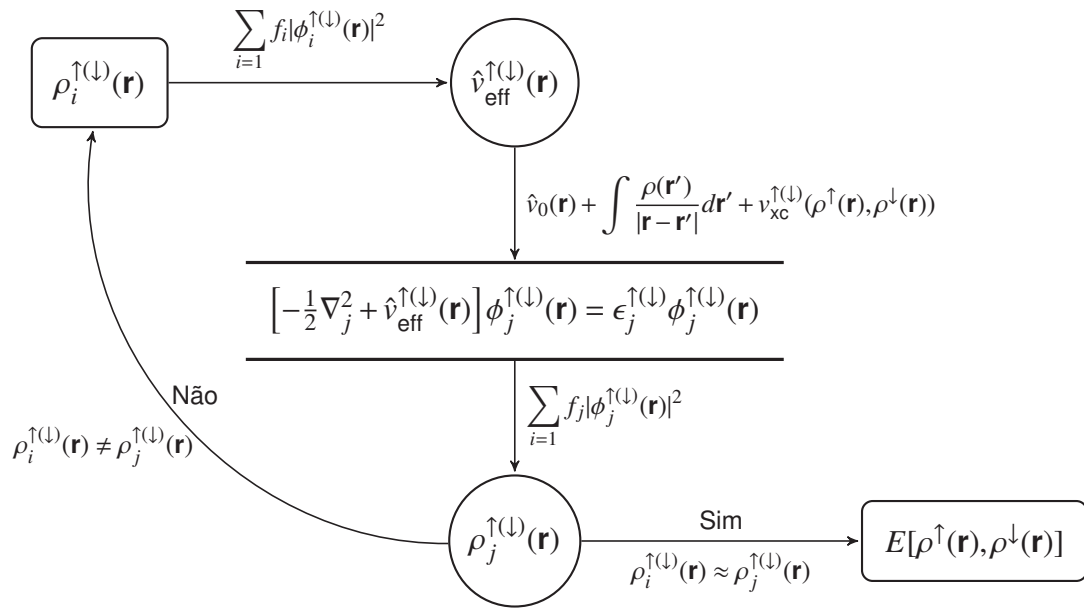
$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}^{\text{KS}} &= V_{\text{ext}} + \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{\text{xc}}, \quad \text{em que} \\ \frac{\delta J[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})} &= \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' \quad \text{e} \quad v_{\text{xc}} = \int \frac{E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

O delta de Kronecker  $\delta_{ij}$  restringe a equação e  $\epsilon_{ij}$  é o multiplicador de Lagrange para a restrição. Portanto, ao resolver a equação Eq. 3.23, chega-se a equação de autovalor do tipo Schrödinger conhecida como Equação de KS,

$$\left[ \frac{1}{2} \nabla_i^2 + V_{\text{ext}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}} \right] \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}), \quad (3.24)$$

cujo o multiplicador de Lagrange é o autovalor de energia minimizada do estado  $\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r})$ . Por meio de um ciclo autoconsistente, a densidade eletrônica é obtida encontrando os orbitais

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



Fonte: Guedes-Sobrinho, Diego.<sup>138</sup>

de KS. Na Figura 3, um diagrama do processo de um ciclo autoconsistente é esquematizado. Partindo de uma densidade inicial, a interação é repetida até que a diferença entre a energia calculada das densidades final e inicial seja menor que um determinado critério de convergência pré-estabelecido. A partir desse ponto, todas as propriedades do sistema podem ser, em princípio, determinadas.

### 3.3.3 FUNCIONAIS DE TROCA E CORRELAÇÃO LOCAIS E SEMI-LOCAIS

Uma questão que permanece em aberto é a forma do funcional  $E_{xc}$ , especialmente no que tange à correlação eletrônica. Até o momento, não se conhece uma forma exata para este funcional, havendo apenas expressões aproximadas. No contexto do trabalho de Kohn–Sham, foi introduzido o primeiro funcional de troca–correlação, inspirado na ideia do modelo de Thomas–Fermi, que divide o sistema em regiões onde a densidade eletrônica é aproximadamente homogênea. Essa abordagem é conhecida como funcionais locais ou funcionais *local density approximation* (LDA).<sup>60</sup> O funcional LDA é exato somente para o gás de elétrons homogêneo, e constitui uma boa aproximação para sistemas com variações lentas de densidade. Contudo, essa metodologia tende a superestimar significativamente os valores da energia de correlação em sistemas onde a heterogeneidade da densidade é pronunciada, resultando em imprecisões na descrição de ligações químicas numa ampla variedade de sistemas.<sup>139</sup>

Diversos estudos concentraram-se no desenvolvimento de novos funcionais capazes de superar as limitações do LDA. Entre esses desenvolvimentos, destaca-se a aproximação de gradiente generalizado (*generalized gradient approximation* – GGA),<sup>140</sup> que aborda a não homogeneidade da densidade eletrônica incorporando um gradiente da densidade que inclui

correções semi-locais de primeira ordem, sendo capaz de descrever variações na densidade de carga intrínsecas ao sistema estudado. A forma geral de um funcional do tipo GGA é

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r})] = \int f_{xc}(\rho(\mathbf{r}), |\nabla\rho(\mathbf{r})|) d\mathbf{r}, \quad (3.25)$$

em que  $\nabla\rho(\mathbf{r})$  é uma medida de como a densidade varia no espaço e  $f_{xc}$  pode ser qualquer função cuja dependência seja a densidade do sistema e o seu gradiente. Dentre os diversos GGAs, aquele desenvolvido por Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE)<sup>141</sup> se destaca por apresentar alta eficiência em resultados e acessível custo computacional. Ele é baseado no trabalho prévio do funcional de Perdew e Yue Wang de 1991 (PW91)<sup>142</sup> que satisfazia os postulados necessários para o desenvolvimento de funcionais de troca-correlação, mas a demasiada parametrização de termos o tornava custoso. O desenvolvimento do PBE proporcionou a simplificação de tais termos com igual eficiência.

Com função  $f_{xc}$  sendo dividida nas contribuições da densidade eletrônica para a troca e correlação, o funcional da energia de troca PBE é composto por

$$E_x^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_x^{\text{hom}} F_x d\mathbf{r} \begin{cases} \epsilon_x^{\text{hom}}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left( \frac{3\rho(\mathbf{r})}{\pi} \right)^{1/3} \\ F_x[s(\mathbf{r})] = 1 + k - \frac{k}{1 + \frac{\mu}{k} s(\mathbf{r})^2} \end{cases}, \quad (3.26)$$

onde  $\epsilon_x^{\text{hom}}$  é a densidade de energia de troca exata de um gás de elétrons homogêneo e  $F_x$  é uma função relacionada a não-homogeneidade da densidade. A taxa de variação da densidade na escala de comprimento de Fermi é dada por  $s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2k_F\rho(\mathbf{r})}$ , com  $\mu = \frac{\beta\pi^2}{3}$  e  $k_F = [3\pi\rho(\mathbf{r})]^{1/3}$ . Já o termo de correlação do funcional PBE é descrito como

$$E_c^{PBE}[\rho(\mathbf{r})] = \int [\epsilon_c^{\text{hom}} + H_c] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \begin{cases} \epsilon_c^{\text{hom}} = -2A_1(1 + A_2 r_s) \ln \left( 1 + \frac{1}{2A_1 F(r_s)} \right) \\ H_c(r_s, t) = \gamma \ln \left[ 1 + \frac{\beta}{\gamma} t^2 \left( \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right) \right] \end{cases}. \quad (3.27)$$

$\epsilon_c^{\text{hom}}$  mostrada na equação acima é a solução para a energia de correlação, sendo definida e parametrizada por Perdew e Wang, discutida em detalhes em sua publicação.<sup>143</sup> Nela,  $F(r_s) = B_1 r_s^{1/2} + B_2^{3/2} + B_3 r_s^2$  e  $r_s$  é o raio de Wigner-Seitz (raio da esfera que contém, em média, um único átomo ou um elétron na distribuição homogênea de carga), sendo que os parâmetros  $A_1$ ,  $B_1$ , e  $B_2$  são ajustados para reproduzir a correlação do gás de elétrons homogêneo no limite de altas densidades, enquanto  $A_2$  e  $B_3$  são ajustados para melhores resultados no limite de baixas densidades. O termo  $H_c$ , de maneira geral, insere o fator do gradiente da densidade no funcional de correlação por meio da função  $t(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{2\rho(\mathbf{r})} \left( \frac{\pi}{4k_F} \right)^{1/2}$ , de maneira que  $t \rightarrow 0$  em regiões de alta densidade, fazendo  $H_c \rightarrow \text{constante}$ , e  $t \rightarrow \infty$  em regiões onde a densidade vai a zero, resultando na contribuição nula da correlação eletrônica.

Um aspecto importante do funcional PBE, que não era satisfeita pelo PW91, é o retorno ao LDA nas condições de densidade localmente homogênea, pois quando o gradiente tende a zero:  $|\nabla\rho(\mathbf{r})| \rightarrow 0$   $\left\{ \begin{array}{l} F_x \rightarrow 0, \text{ portanto } E_x^{\text{PBE}} \rightarrow \epsilon_x^{\text{hom}} \\ H_c \rightarrow 0, \text{ portanto } E_c^{\text{PBE}} \rightarrow \epsilon_c^{\text{hom}} \end{array} \right.$

Tanto o LDA quanto o GGA são classificados como funcionais *ab initio*, o que significa que não utilizam parâmetros prévios ou experimentais, ao contrário dos funcionais do tipo empírico ou semi-empírico.

### 3.3.4 CORREÇÕES DE LONGO ALCANCE: INTERAÇÕES VAN DER WAALS

Um ponto relevante a ser destacado é que os funcionais LDA e GGA descrevem a densidade eletrônica e seu gradiente de forma local e semi-local em cada ponto do espaço. Por essa razão, eles não conseguem captar adequadamente interações de longo alcance associadas a interações intermoleculares de caráter não covalente ou iônico, tais como as chamadas interações de van der Waals (vdW) ou interações de dispersão. Essas forças são de extrema importância para sistemas fracamente ligados, como moléculas de DNA, processos de adsorção em superfícies, e uma ampla gama de sistemas biomoleculares, superfícies e interfaces.<sup>144</sup>

Os funcionais locais e semilocais falham em descrever de forma apropriada as flutuações instantâneas da densidade eletrônica, além de não reproduzirem corretamente o comportamento assintótico dessas interações.<sup>145</sup> No contexto da DFT, a abordagem mais convencional para incluir as forças de dispersão nos cálculos consiste em adicionar um termo de energia de dispersão à energia total obtida no ciclo de Kohn-Sham, por meio de funcionais especificamente desenvolvidos para capturar as interações de vdW,

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{vdW}}. \quad (3.28)$$

Os primeiros funcionais de vdW foram propostos por Grimme,<sup>146</sup> descritos como

$$E_{\text{vdW}} = -\frac{1}{2} \sum_{a,b} f_{\text{damp}}(R_{ab}) \frac{C_6^{ab}}{R_6^{ab}}, \quad (3.29)$$

onde  $C_6^{ab}$  é o coeficiente de dispersão para o par atômico  $ab$  (o qual segue a relação aditiva  $C_6^{ab} = \sqrt{C_6^a C_6^b}$  que estão a uma distância  $R_6^{ab}$ , e  $f_{\text{damp}}$  é uma função de amortecimento cuja finalidade é evitar singularidades para pequenas distância atômica. Essa função segue a distribuição de Fermi

$$f_{\text{damp}}(R_{ab}) = \frac{1}{1 + e^{-d\left(\frac{R_{ab}}{R_r} - 1\right)}}, \quad (3.30)$$

em que  $R_r$  é a soma dos raios de vdW dos pares atômicos e  $d$  controla a distância de amortecimento. Os coeficientes  $C_6$  são parametrizados empiricamente com base em resultados de potenciais de ionização atômica e polarizabilidade dipolar estática. As primeiras correções propostas por Grimme, DFT-D<sup>147</sup> e DFT-D2,<sup>148</sup> incorporavam as interações de vdW considerando as

contribuições de pares atômicos  $ab$  e o ambiente local em torno de cada átomo do sistema como uma correção de curto alcance. Mais recentemente, o método DFT-D3<sup>146</sup> passou a incluir interações de dois e três corpos, permitindo que o ambiente local seja descrito de forma mais precisa por meio de contribuições de interações entre átomos  $abc$ , que, nesse contexto, são consideradas como interações de longo alcance.

No âmbito do método DFT-D3, a energia de dispersão é composta pelas contribuições provenientes das interações de pares ( $E^{(2)}$ ) e dos termos de interação de três corpos ( $E^{(3)}$ ). Dessa forma,  $E_{\text{disp}} = E^{(2)} + E^{(3)}$ , de modo que

$$\begin{aligned} E^{(2)} &= \sum_{ab} \sum_n s_n \frac{C_n^{ab}}{\mathbf{R}_n^{ab}} f_{d,n}(\mathbf{r}_{ab}) \text{ e} \\ E^{(3)} &= \sum_{abc} f_{d,(3)}(\bar{r}_{abc}) E^{(abc)}. \end{aligned} \quad (3.31)$$

Nessas equações, o termo de dois corpos ( $E^{(2)}$ ) é descrito pelo fator de escala global  $s_n$  numa dada ordem  $n$  (com  $n = 6, 8, 10, \dots$ ), que depende do funcional de troca-correlação utilizado e é ajustado para  $n > 6$ , sendo  $s_6 = 1$ . Além disso, inclui o coeficiente de dispersão médio de ordem  $n$ ,  $C_n^{ab}$ , para o par atômico  $ab$ , a distância interatômica  $\mathbf{R}_n^{ab}$  entre os pares  $a$  e  $b$ , e a função de amortecimento  $f_{damp,n}(\mathbf{r}_{ab})$ . No caso do termo de três corpos ( $E^{(3)}$ ), a função de amortecimento é representada por  $f_{damp,(3)}$ , enquanto  $\bar{r}_{ABC}$  corresponde à distância média entre os átomos  $a$ ,  $b$  e  $c$ , e  $E^{abc}$  é dado pela expressão:

$$E^{abc} = \frac{C_9^{abc} [3 \cos(\theta_a) \cos(\theta_b) \cos(\theta_c) + 1]}{\mathbf{r}_{ab} \mathbf{r}_{bc} \mathbf{r}_{ca}}, \quad (3.32)$$

em que  $\theta_a$ ,  $\theta_b$  e  $\theta_c$  representam os ângulos formados no triângulo delimitado pelos átomos  $a$ ,  $b$  e  $c$ , enquanto  $\mathbf{r}_{ab}$ ,  $\mathbf{r}_{bc}$  e  $\mathbf{r}_{ca}$  correspondem às distâncias interatômicas entre esses átomos, respectivamente. Os coeficientes de dispersão de três corpos  $C_9^{abc}$  são aproximados pela relação  $C_9^{abc} = -\sqrt{C_6^{ab} C_6^{bc} C_6^{ca}}$ , o que permite estimar as interações com base nos coeficientes de dois corpos  $C_6^{ab}$ . Estes últimos, por sua vez, são determinados por meio da fórmula de Casimir-Polder, a qual considera que o campo elétrico originado pelas flutuações dipolares ou da densidade eletrônica está intrinsecamente relacionado à polarizabilidade dos átomos  $a$  e  $b$ .<sup>144, 145</sup> A partir desses coeficientes, os termos  $C_n^{ab}$  são então calculados de forma recursiva. Contudo, na interação de dois corpos, Grimme identificou instabilidades para termos de ordens mais elevadas. Para mitigar esse comportamento, a soma é truncada em  $n = 8$ .<sup>146</sup>

No entanto, o caráter fortemente empírico e a independência em relação à densidade eletrônica desses métodos introduzem limitações, como a incapacidade de descrever processos de oxidação/redução por transferência eletrônica ou a formação de estados híbridos. Para superar essas limitações, métodos como o de Tkatchenko-Scheffler (TS)<sup>149</sup> e sua versão com blindagem auto-consistente (*self-consistent screening*, TS-SCS),<sup>150</sup> bem como a correção de dispersão de

muitos corpos (*many-body dispersion*, MBD),<sup>150</sup> foram desenvolvidos. Esses métodos levam em conta as flutuações na densidade de carga, bem como propriedades eletrônicas intrínsecas do sistema (como polarizabilidade), permitindo descrever simultaneamente interações de curto e longo alcance em sistemas com muitos corpos. Apesar de serem teoricamente mais rigorosos, apresentam um custo computacional significativamente maior em comparação às correções de Grimme. Estudos recentes sobre a estabilidade relativa de clusters como Cu<sub>13</sub>, Ag<sub>13</sub> e Au<sub>13</sub> demonstraram que não há diferenças substanciais na descrição energética ao utilizar métodos mais sofisticados em comparação com as correções D3 para esses sistemas.<sup>92</sup> Assim, com o objetivo de incorporar correções de vdW nos sistemas investigados neste trabalho a um custo computacional reduzido, optou-se por adotar as correções do tipo D3. Vale destacar que esse método é amplamente reconhecido na comunidade científica para estudos de clusters, pois oferece um equilíbrio ideal entre precisão e eficiência computacional.

### 3.3.5 RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DE KHON–SHAM: IMPLEMENTAÇÃO COMPUTACIONAL

Existe uma vasta gama de códigos capazes de resolver as equações de KS, sendo que um dos principais fatores na escolha entre eles é o tipo de funções empregadas na construção dos orbitais de KS. O tipo de conjunto de funções base exerce influência direta na precisão e no custo computacional. A escolha do conjunto mais adequado deve ser fundamentada nas características do sistema físico a ser estudado e nas informações que se deseja obter. De maneira geral, os orbitais de KS são construídos da seguinte forma:

$$\phi_i^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \sum_j c_{ij} \psi_j(\mathbf{r}), \quad (3.33)$$

onde  $\psi_j(\mathbf{r})$  se refere ao tipo de funções do conjunto base, multiplicadas por coeficientes  $c_{ij}$  que são otimizados variacionalmente. Neste estudo, optou-se pelo *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP),<sup>151–153</sup> desenvolvido no *Institut für Materialphysik* da Universidade de Viena, Áustria. Este código utiliza um conjunto de funções base do tipo ondas planas, que consegue descrever sistemas periódicos de maneira muito eficiente e com menor custo computacional. Isso é possível devido à utilização do teorema de Bloch, que parte do princípio de que os elétrons se movem em um potencial  $U(\mathbf{r})$  gerado pelos núcleos com a mesma periodicidade da rede cristalina que os representa. Ou seja, dada uma posição  $\mathbf{r}$  em qualquer ponto da rede cristalina, uma translação  $\mathbf{R}$  leva esse ponto ao mesmo potencial,  $U(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = U(\mathbf{r})$ , em que  $\mathbf{R} = u_1 \mathbf{a} + u_2 \mathbf{b} + u_3 \mathbf{c}$  é um vetor composto pelos vetores de rede ( $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ ) multiplicados por um número inteiro  $u$ . Portanto, ao aplicar a translação, o ponto  $\mathbf{r}$  é movido para  $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u_1 \mathbf{a} + u_2 \mathbf{b} + u_3 \mathbf{c}$ , onde o potencial em ambos os pontos é o mesmo.

Ao resolver esse sistema, obtém-se o resultado de que as funções que compõem o determinante dos  $\phi_i^{\text{KS}}$  dependem de um conjunto de vetores de onda  $\mathbf{k}$  que dão origem às ondas planas dentro de cada célula unitária. Esses vetores também possuem seu próprio número quântico

$n$ , denominado índice de banda. As funções são formadas por uma onda plana e uma função periódica arbitrária, cumprindo o requisito de periodicidade da rede:  $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\mu_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}\mu_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ . O conjunto de vetores  $\mathbf{k}$  compõe o que é chamado de rede recíproca. Tanto a rede cristalina, no espaço  $\mathbf{r}$ , quanto a rede recíproca, no espaço  $\mathbf{k}$ , têm a mesma periodicidade. Portanto, uma célula unitária do espaço real está associada a zona de Brillouin do espaço recíproco. Da mesma forma que no espaço real, no espaço recíproco há o vetor de translação  $\mathbf{G} = h_1\mathbf{g}_1 + h_2\mathbf{g}_2 + h_3\mathbf{g}_3$ , que leva um vetor  $\mathbf{k}$  para um  $\mathbf{k}'$ , onde  $\mathbf{g}$  são os vetores que compõem a zona de Brillouin e  $h$  são números inteiros. Assim, podemos construir os orbitais de KS como:

$$\phi_{n,\mathbf{k}}^{KS}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}}^{|\mathbf{k} + \mathbf{G}| \leq E_c} c(\mathbf{k} + \mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.34)$$

onde a constante de normalização está em função do volume da célula unitária  $\Omega$ , e os termos  $c$  são minimizados variacionalmente. Isso permite a descrição das funções de onda em termos de vetores de onda e índices de banda.

Contudo, as ondas planas enfrentam dificuldades ao descrever os elétrons mais internos, conhecidos como elétrons do *core*. Devido à proximidade com o núcleo, esses elétrons possuem alta energia cinética, o que faz com que as autofunções oscilem rapidamente. Isso aumenta drasticamente o número de ondas planas necessárias, tornando os cálculos inviáveis na prática. Para contornar esse problema, Blöchl desenvolveu o método dos projetores de onda aumentada (*projector augmented wave* – PAW).<sup>154</sup> De maneira sucinta, Blöchl combinou duas metodologias anteriores para unificá-las, a fim de reduzir o custo computacional sem comprometer a precisão. A primeira metodologia foi o método de pseudopotencial (PP), no qual os elétrons de valência são incluídos nas equações de KS, enquanto os elétrons do *core* são descritos por potenciais efetivos. A segunda metodologia foi o método de ondas planas aumentadas (*augmented plane waves* – APW), onde os elétrons de valência são descritos por ondas planas, enquanto funções atômicas multiplicadas por funções hidrogenóides descrevem os elétrons do *core*.

O método PAW utiliza funções de onda auxiliares suaves, que são numericamente eficientes e apresentam rápida convergência quando expandidas em ondas planas. Essas funções descrevem tanto a estrutura nodal quanto a região de valência, aproximando-se da função eletrônica real do sistema, também chamada de função *all-electron* (AE). Por meio de uma transformação linear, a função eletrônica é mapeada de forma a separar as contribuições de duas regiões: a centrada nos átomos e a intersticial, utilizando uma combinação de projetores.

A transformação linear e sua aplicação na função de onda  $\Psi$  são descritas por:

$$\Psi = T\Psi^e, \quad (3.35)$$

com

$$T = 1 + \sum_i T_i = 1 + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\phi_i^e\rangle) \langle p_i^e|, \quad (3.36)$$

resultando em:

$$\Psi = \Psi^e + \sum_i |\phi_i\rangle \langle p_i^e | \Psi^e \rangle - |\phi_i^e\rangle \langle p_i^e | \Psi^e \rangle, \quad (3.37)$$

onde  $T$  é o operador linear;  $|\phi_i\rangle$  representa as ondas parciais AE obtidas das soluções da equação de Schrödinger para orbitais atômicos, ortogonais aos estados de núcleo (*core*);  $|\phi_i^e\rangle$  é a pseudo-onda parcial, válida fora da região de aumento para cada onda parcial AE;  $\langle p_i^e | \Psi^e \rangle$  é a função projetora associada à pseudo-onda parcial dentro da região de aumento;  $\langle p_i^e | \Psi^e \rangle = \delta$  para  $|r - R_d| < r_c$ , delimitando a região de aumento, onde o operador  $T$  atua apenas na região nuclear. Nesse contexto, a densidade eletrônica total é descrita pela soma das contribuições das ondas planas e das ondas parciais dentro das esferas de aumento. Inicialmente, a função de onda auxiliar, composta por ondas planas ( $\Psi^e$ ), recebe acréscimos das funções de onda parciais ( $\phi_i$ ) dentro das esferas de aumento ( $r_c$ ). Contudo, esses acréscimos são ajustados ao subtrair as pseudo-funções de onda auxiliares ( $\phi_i^e$ ), que atuam como funções de cancelamento, garantindo que a densidade eletrônica seja corretamente distribuída entre a região de aumento e a intersticial.

Dessa maneira, no presente trabalho, utilizamos cálculos de primeiros princípios baseados na DFT utilizando o funcional GGA-PBE. As equações de Kohn-Sham foram resolvidas por meio do VASP, que emprega o método PAW para descrever os orbitais de Kohn-Sham, sendo amplamente utilizado em cálculos dessa natureza. Também consideramos as correções de van der Waals propostas por Grimme,<sup>146</sup> empiricamente parametrizadas e denominadas D3. Um maior detalhamento a respeito da construção do modelo físico será abordado a seguir.

### 3.4 CONSTRUÇÃO DO MODELO FÍSICO

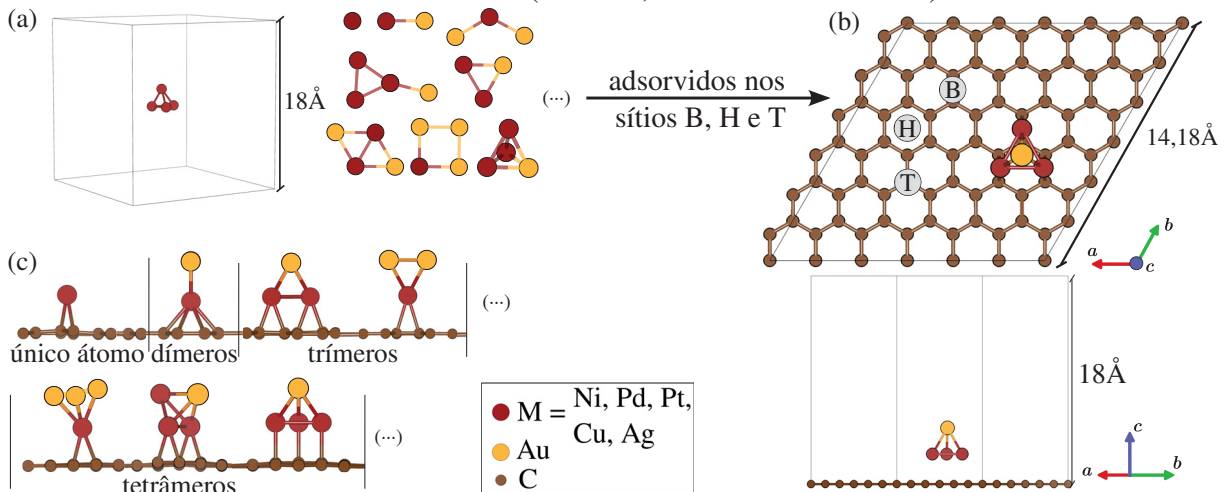
Nossa pesquisa está focada na adsorção de ligas de clusters em grafeno (Gr) e seu impacto na estabilidade de formação de clusters bimetálicos, bem como o papel do heteroátomo na estabilização do cluster no suporte. Analisamos clusters bimetálicos  $M_{(n-x)}Au_x$  (para  $M = Ni, Pd, Pt, Cu$  e  $Ag$ ), com atomicidade  $n$  representando o tamanho do cluster variando de 1 a 4, como mostra a Figura 4(a). As ligas foram estudadas considerando a composição  $x$  em relação ao Au, com  $0 < x < n$ , indicando a quantidade de átomos de  $M$  substituídos por Au. Os sistemas foram estudados tanto nas condições de fase gasosa no vácuo (*vac.*), quanto adsorvidas em Gr (*ads.*). Há 3 sítios passíveis de coordenação onde os átomos do cluster podem se adsorver no Gr, denominados *top* (T), acima de um átomo de C; *bridge* (B), entre a ligação C–C; e *hollow* (H), no centro da cavidade hexagonal. A Figura 4(b) mostra esses sítios a partir de uma vista superior ao plano do Gr.

Um grande desafio inerente a esse tipo de sistema é a quantidade de conformações e morfologias possíveis de serem obtidas, com a coexistência de isômeros meta-estáveis e até energeticamente degenerados, existindo uma busca no sentido de se obter as configurações de menor energia. Devido à abundância de protocolos teóricos possíveis de serem empregados para

esse fim, nomeia-se a estrutura de menor energia, o estado fundamental, como configuração de mínimo global putativo (*putative global minima configuration* - pGMC). Putativo, pois, a variação ou melhoramento da metodologia teórica, pode-se alcançar mínimos globais de diferentes configurações e, nesse sentido, diversos estudos têm tratado dessa problemática.<sup>72,155</sup> No entanto, já foi demonstrado por diversos trabalhos do nosso grupo e colaboração que a utilização de cálculos baseados na teoria do funcional da densidade que levem em consideração as interações de van der Waals (DFT+vdW), metodologia que foi empregada no presente trabalho, é absolutamente adequada para esses propósitos, visto que obteve resultados consistentes com outros protocolos teóricos e dados experimentais.<sup>19,20,92,155–158</sup>

Além disso, a identificação de mínimos globais não depende apenas da metodologia empregada, mas também da qualidade da amostragem conformacional, isto é, das estruturas iniciais consideradas. Embora a metodologia PBE+vdW seja capaz de localizar mínimos locais próximos ao global, ela não assegura uma cobertura completa do espaço conformacional. No presente trabalho, todos os isômeros dos clusters mono e bimetalícos em vac. e ads. foram obtidos via *design principles*, construindo suas estruturas iniciais manualmente por *softwares* de modelagem molecular. Devido ao pequeno tamanho dos clusters estudados, é plenamente viável alcançar a completude do espaço configuracional, uma vez que o número de isômeros possíveis não é excessivamente grande (para mais detalhes, ver Sessão A.2). A quantidade de átomos que se ligam diretamente ao Gr são denominados pontos de contados (*fold*), cuja nomenclatura segue, por exemplo, como 1, 2 e 3 átomos ligados denominados como uma adsorção de configuração 1-*fold*, 2-*fold* e 3-*fold*, respectivamente. A Figura 4(c) apresenta um exemplo disso com tetrâmeros bimetalícos.

FIGURA 4. (a) Representação dos clusters bimetalícos na fase gasosa em uma caixa cúbica de 18 Å (Au em amarelo e M = Ni, Pd, Pt, Cu e Ag em vermelho). (b) Vista superior da supercélula de grafeno (6x6x1, com 72 átomos de carbono), destacando os sítios de adsorção hollow (H), top (T) e bridge (B). (c) Vista lateral de exemplos de átomo único e clusters bimetalícos (dímeros, trímeros e tetrâmeros).



Fonte: O autor.

O pacote computacional utilizado para realização dos cálculos de primeiros princípios neste trabalho foi o VASP,<sup>151,152</sup> cujo conjunto de funções base é composto por ondas planas, oferecendo uma descrição periódica do sistema, de grande utilidade para o estudo da matéria condensada. Entretanto, algumas estratégias precisam ser adotadas quando há o confinamento espacial e formação de materiais sem periodicidade em alguma dimensão, como é o caso de clusters (confinamento nas três direções espaciais) e uma folha de Gr (confinamento em uma direção espacial). Para evitar a interação periódica de réplicas ao longo da direção  $a$ ,  $b$  e  $c$ , empregamos uma caixa cúbica com 18 Å de tamanho para os clusters na fase gasosa, conforme é mostrado na Figura 4(a). Para evitar a interação entre as folhas de Gr na direção  $c$  e as interações laterais entre as réplicas dos clusters ads., montou-se uma supercélula  $6 \times 6 \times 1$  no plano  $ab$  com tamanho lateral em  $x$  ou  $y$  de 14,81 Å resultando em um sistema com 72 átomos de C com um vácuo na direção  $c$  de 18 Å (ver Figura 4(b)).

O critério de convergência da energia total foi estabelecido para valores menores que  $1,0 \times 10^{-6}$  eV, enquanto uma energia de corte de 450 eV foi empregada para as ondas planas. Todas as forças foram minimizadas até 0,01 eV/Å, considerando uma suavização Gaussiana de 0,01 eV para melhorar a convergência e evitar ocupações fracionárias no nível de Fermi. Esses valores já foram previamente testados em trabalhos prévios de grupo.<sup>19,20,92,155–158</sup> As integrações da zona de Brillouin para os clusters na fase gasosa foram realizadas apenas no ponto  $\Gamma$ , por se tratar de um sistema não periódico (ver Figura 4). Por outro lado, para os clusters em grafeno, foi utilizada uma malha  $\mathbf{k}$  de  $4 \times 4 \times 1$  para a supercélula  $6 \times 6 \times 1$ . A otimização dos valores utilizados pode ser aferida pelos testes de convergência apresentados na Seção A.1.

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO TOPOLÓGICA DA INTERAÇÃO CLUSTER/2D.

Compreender as interações iônico-covalentes entre clusters metálicos e o suporte é fundamental para o *design* de catalisadores, visto que influenciam diretamente aspectos como estabilidade e atividade catalítica. Com a análise de população de carga da estrutura (carga parcial atômica), é possível prever de uma maneira simples, *a priori*, os sítios mais cataliticamente ativos do material. Já a avaliação do perfil covalente fornece *insights* sobre a natureza das interações metal-metal do cluster e metal-substrato.

**Avaliação da contribuição eletrostática** Uma das abordagens mais amplamente utilizadas para avaliar a distribuição de carga em um sistema é o cálculo das cargas de Bader, fundamentado na *Quantum Theory of Atoms in Molecules* (QTAIM).<sup>159</sup> Esse método baseia-se no gradiente da densidade eletrônica,  $\nabla\rho(\mathbf{r})$ , partindo do princípio de que a densidade atinge seus máximos nos núcleos atômicos e seus mínimos nas regiões entre os átomos. O espaço é particionado pela chamada superfície de fluxo zero, uma fronteira matemática definida pela condição de que o gradiente da densidade eletrônica não apresenta fluxo normal através dela, ou seja,  $\nabla\rho(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{n} = 0$ , onde  $\mathbf{n}$  é o vetor normal à superfície. Os volumes delimitados por essas superfícies são atribuídos aos átomos, e a carga eletrônica contida em cada volume é interpretada como a carga de Bader

correspondente. Entretanto, em alguns sistemas químicos, podem surgir pontos de densidade eletrônica concentrada que formam máximos locais, mas que não estão diretamente associados a núcleos atômicos, fenômeno conhecido como atratores não-nucleares. Ele pode ocorrer em situações específicas, como ligações fortes ou sistemas com alta densidade de estados localizados. Esse efeito pode dificultar a atribuição de cargas atômicas, tornando os resultados menos intuitivos ou, em casos extremos, levando a "cargas indefinidas". Tais questões não invalidam a análise de Bader, mas exige cuidados interpretativos de seus resultados. Apesar de sua ampla aplicação, o método é, por vezes, criticado por não reproduzir com precisão os potenciais eletrostáticos e os momentos de dipolo do sistema.<sup>160</sup>

Diversas metodologias foram desenvolvidas para lidar com essas questões, mas a que mais se destacou foi o método *Density Derived Electrostatic and Chemical* (DDEC)<sup>161</sup> devido a estudos recentes demonstrarem a eficácia dessas abordagens na análise teórica de reações catalíticas e leis de escala em superfícies de óxidos, metais de transição e zeólitas.<sup>162</sup> De acordo com a Lei de Gauss da Eletrostática, as cargas atômicas reproduzem com maior precisão o potencial eletrostático  $V(\mathbf{r})$  ao redor do material quando as densidades eletrônicas de cada átomo  $\rho_A(\mathbf{r})$  são aproximadamente esféricas. Assim, ao atribuir distribuições de densidade eletrônica atômica quase esféricas, o potencial eletrostático ao redor do material pode ser aproximado por um modelo de carga pontual centrada no átomo. Nesse contexto, a densidade eletrônica de cada átomo é ponderada por fatores de peso ( $w_A$ ) que definem as contribuições atômicas para a densidade de carga total, como descrito por:

$$\rho_A(\mathbf{r}) = \frac{w_A(\mathbf{r})}{\sum_{k,B} \rho_B(\mathbf{r})} \rho(\mathbf{r}). \quad (3.38)$$

Dessa forma, a tarefa de determinar  $n_A(\mathbf{r})$  é substituída pela definição de  $w_A(\mathbf{r})$ . O método DDEC inicia com uma partição preliminar fundamentada no método de Hirshfeld, no qual a densidade eletrônica total do sistema é distribuída entre os átomos com base em suas densidades atômicas isoladas. Essa densidade de referência serve para determinar a contribuição inicial do átomo A para a densidade eletrônica total, denotada por  $w_A^{\text{Hirshfeld}}$ .

A partição inicial é iterativamente refinada para garantir que o potencial eletrostático produzido pelas densidades particionadas reproduza o potencial gerado pela densidade eletrônica total, ao mesmo tempo em que minimiza o erro entre o potencial eletrostático calculado e o observado. Após calcular as densidades ajustadas, o método redistribui a densidade em regiões de por meio do peso atualizado  $w_A(\mathbf{r})$

$$w_A(\mathbf{r}) = \frac{f_A(\mathbf{r}) \cdot w_A^{\text{Hirshfeld}}(\mathbf{r})}{\sum_B f_B(\mathbf{r}) \cdot w_B^{\text{Hirshfeld}}(\mathbf{r})}, \quad (3.39)$$

onde  $f_A(\mathbf{r})$  representa uma função de ajuste que introduz correções locais, assegurando que as cargas atribuídas reproduzam as tendências de eletronegatividade de Pauling. Com isso, as

densidades refinadas são integradas para determinar as cargas atômicas:

$$q_A = \int_V \rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.40)$$

Dessa forma, as cargas DDEC são um funcional explícito das distribuições de elétrons e spin, sem dependência explícita do conjunto de bases, o que garante uma boa confiabilidade nos resultados. Isso tem sido demonstrado recentemente, por exemplo, ao reproduzir o potencial eletrostático na superfície interna da zeólita e prever os sítios ácidos/básicos de catalisadores.<sup>163</sup>

Assim, utilizaremos o método DDEC6 (a versão mais recente da metodologia) para avaliar o caráter iônico dos sistemas estudados neste trabalho. Além disso, como diversos estudos anteriores que utilizamos como referência também empregaram as cargas de Bader para esse propósito, optamos por utilizá-las também para fins de comparação.

**Avaliação da contribuição covalente** A análise *crystal orbital Hamilton population* (COHP)<sup>164</sup> é uma forma de se avaliar o caráter covalente das ligações em sólidos e nanoestruturas. Ela é inspirada no trabalho de Mulliken<sup>165</sup> que mostrou como atribuir elétrons tanto às ligações quanto aos centros atômicos para moléculas. Dado um orbital molecular  $\phi$  formado a partir dos orbitais atômicos  $\varphi_\mu$  e  $\varphi_\nu$  ( $\phi = c_\mu\varphi_\mu + c_\nu\varphi_\nu$ ), a interação da ligação se dá pela integral de *overlap*  $S_{\mu\nu} = \int_\infty \varphi_\mu\varphi_\nu d\tau$ , enquanto a população de *overlap*  $c_\mu^*c_\nu S_{\mu\nu}$  pode ser interpretada como algo similar a ordem de ligação. No contexto da descrição das ligações químicas em sólidos, a proposta inicial é construir as funções de onda monoelétrônicas  $\psi_j$  por meio de uma combinação linear de orbitais centrados nos átomos  $\chi_{RL}$ , com coeficientes de mistura (autovetores)  $u_{R,L,j}$ , conforme a expressão:

$$|\psi_j\rangle = \sum_{RL} |\chi_{RL}\rangle u_{R,j}, \quad (3.41)$$

onde  $j$  denota o índice da banda,  $R$  especifica o sítio atômico, e  $L$  representa uma notação abreviada para os números quânticos de momento angular, isto é,  $L \equiv lm$ . A energia da estrutura de bandas é definida como a soma dos autovalores da ocupação de um elétron, podendo também ser expressa pela integral de energia da distribuição,  $E_{\text{band}} \equiv \int^{\epsilon_F} \sum_j f_i \epsilon_i \delta(\epsilon_j - \epsilon) d\epsilon$ , onde  $f_i$  são os números de ocupação, com  $0 < f_i < 2$ , e  $\epsilon_j$  são os autovalores associados a cada ocupação eletrônica. Dessa forma, a distribuição das energias de uma partícula pode ser reescrita como uma soma das contribuições de pares, denominadas *crystal orbital Hamilton populations* (COHP):

$$\sum_j f_i \epsilon_i \delta(\epsilon_j - \epsilon) = \sum_{RL} \sum_{R'L'} H_{RL,R'L'} \underbrace{\sum_j f_i \epsilon_i \delta(\epsilon_j - \epsilon)}_{\text{Matriz densidade de estados}} d\epsilon = \sum_{RL} \sum_{R'L'} \text{COHP}_{RL,R'L'}(\epsilon). \quad (3.42)$$

Os termos de COHP no mesmo sítio ( $R = R'$ ), associados às contribuições atômicas, correspondem a matrizes de dimensão  $n \times n$ , sendo  $n$  o número de orbitais por sítio. Existem também termos de COHP em sítios distintos ( $R \neq R'$ ), que surgem das interações de ligação entre os átomos. Assim, a energia da estrutura de bandas pode ser expressa como:

$$\sum_j f_j \delta_j(\epsilon_j - \epsilon) = \sum_{RL} H_{RL,RL} N_{RL,RL}(\epsilon) + \sum_{RL \neq R'L'} \sum_{R'=1} \mathcal{R}\{H_{RL,R'L'} N_{RL,R'L'}(\epsilon)\}. \quad (3.43)$$

O segundo termo da equação representa as contribuições covalentes das ligações. Caso existam contribuições de ligação, o sistema experimenta uma redução de energia, indicada por termos de COHP negativos. Por outro lado, se a estrutura for desestabilizada por contribuições antiligantes, os termos de COHP serão positivos. Em termos gerais, a interpretação dos termos COHP como uma medida das energias reais de ligação é dificultada pela diferença entre a energia da estrutura de bandas e a energia total. Isso ocorre porque a energia total inclui efeitos de partículas múltiplas e interações eletrostáticas, que são fundamentais para a descrição das ligações químicas. No entanto, com o advento da DFT, onde a densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  e a energia total do estado fundamental eletrônico são determinadas pelo mínimo de um funcional de energia total  $E[\rho(\mathbf{r})]$ , a descrição *ab initio* da estrutura de bandas permite a inclusão desses efeitos através dos funcionais de troca-correlação e dos potenciais externos. Com o objetivo de calcular as ligações em sólidos, pode-se partir da energia de coesão, que é obtida ao subtrair as energias totais dos átomos isolados. Em termos dos funcionais, ela pode ser expressa como:

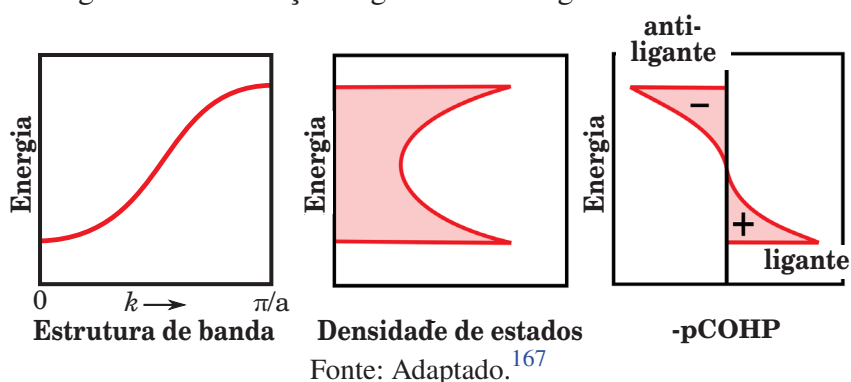
$$\begin{aligned}
 E_{coh} = & \int^{\epsilon_F} \underbrace{\sum_{RL \neq R'L'} \sum_{R'=1} \mathcal{R}\{H_{RL,R'L'} N_{RL,R'L'}(\epsilon)\}}_{\text{COHP em sítios diferente}} d\epsilon + \\
 & \int^{\epsilon_F} \underbrace{\sum_{RL} H_{RL,RL} N_{RL,RL}(\epsilon)}_{\text{COHP no mesmo sítio}} d\epsilon - \underbrace{\sum_R \sum_i f_i^R \epsilon_i^R}_{\text{autovalores atômicos}} + \\
 & \Delta E_{el}[\rho(\mathbf{r})] + \Delta E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + \sum_{R \neq R'} \sum_{R'=1} \frac{Z_R Z_{R'}}{|\mathbf{R} - \mathbf{R}'|}.
 \end{aligned} \tag{3.44}$$

Portanto, ao examinar os COHPs em sítios diferentes, é possível identificar as principais características da ligação. Contudo, a proposta em si não é descrever a ligação exclusivamente com base nos COHPs entre sítios distintos, pois isso não proporcionaria uma descrição adequada da ligação em certos materiais, como os sais, que obtêm sua energia de coesão principalmente por transferência de elétrons e interações eletrostáticas, enquanto a formação de ligações covalentes desempenha um papel secundário. Entretanto, observa-se que os COHPs entre sítios diferentes são uma ferramenta extremamente útil na análise das ligações covalentes. A abordagem mais simples para investigar a interação entre dois átomos em um sólido seria analisar o COHP completo entre eles, considerando todos os orbitais de valência. No entanto, em algumas situações, pode ser vantajoso focar nas contribuições de pares de orbitais específicos. Geralmente, qualquer interação orbital desse tipo pode ser extraída do COHP total entre sítios diferentes, projetando os operadores correspondentes, o chamado COHP projetado (pCOHP).

O método COHP é uma evolução do *crystal orbital overlap population* (COOP), que, por sua vez, serve como o análogo em estado sólido da ordem de ligação molecular, que usa o método semi-empírico *tight-binding* com *overlap*. Uma vez que a estrutura de bandas eletrônicas é calculada, a técnica de *overlap population* de Mulliken é aplicada ao cristal, sendo uma ferramenta muito útil e popular para investigar as tendências de ligação, medidas por  $\mathcal{R}\{c_\mu^* c_\nu S_{\mu\nu}\}$  (positivo = ligante, zero = não ligante, negativo = antiligante).<sup>166</sup> Com fins de que os gráficos

de COHP se assemelhem aos de COOP, comumente opta-se por representar os diagramas de -COHP, de forma que os estados ligantes (positivos, à direita) e os estados antiligantes (negativos, à esquerda) sejam facilmente identificáveis. No entanto, é importante ressaltar que não existe uma equivalência direta entre COOP e -COHP. Com o intuito de fazer os gráficos de COHP se assemelharem aos de COOP, a maioria dos pesquisadores (inclusive nós) opta por representar os diagramas de -COHP, de maneira que os estados de ligação (positivos, à direita) e os estados antiligantes (negativos, à esquerda) sejam facilmente identificados. No entanto, é importante ressaltar que não existe uma equivalência direta entre COOP e -COHP. A Figura 5 ilustra o esquema da relação entre a estrutura de bandas, a densidade de estados e o COHP. A energia das estruturas de bandas é dividida em pares orbitales interagentes, ponderando, nas ligações químicas, a densidade de estados entre pares de átomos adjacentes. A integração da energia do COHP (ICOHP) revela a contribuição de um contato específico para a energia da banda, podendo ser interpretada como um indicativo da força da ligação, em elétrons-volts (eV).

FIGURA 5. Esquema sobre a relação entre estrutura de banda, densidade de estados (DOS) e *crystal orbital Hamilton population* projetada (pCOHP), o qual particiona os estados de energia em contribuições ligantes e anti-ligantes.



### 3.6 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Para se analisar as características estruturais, adotaram-se alguns parâmetros que são largamente empregados nos estudos teóricos de clusters.<sup>92, 156, 168</sup> Uma abordagem para se analisar as distâncias e o número de coordenações aplicadas ao estado sólido, na qual divergem das abordagens tradicionais da química inorgânica, foi elucidado por Hoppe, o qual propõe uma maneira simples de descrever estruturas cristalinas de sólidos com um número de coordenação capaz de levar em conta os graus de desordem e distorções locais, definindo o número de coordenação efetivo (*Effective Coordination Number* - ECN).<sup>169, 170</sup> Ela é uma média ponderada que leva em conta o decaimento exponencial das contribuições de vizinhos mais distantes. Para isso tem-se que a distância entre os átomos  $i$  e  $j$  como  $d_{ij}$  e a distância média para cada átomo  $i$

como  $d_{av}^i$ , em que

$$d_{av}^i = \frac{\sum_j d_{ij} \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}{\sum_j \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]}, \quad (3.45)$$

onde ocorre uma espécie de cálculo autoconsistente em que entradas de  $d_{av}^{i(inicial)}$  e saídas de  $d_{av}^{i(final)}$  percorrem essa relação até que  $|d_{av}^{i(final)} - d_{av}^{i(inicial)}| < 10^{-4}$ . Com  $d_{av}^i$  obtido, pode-se calcular o número de coordenação efetiva de cada átomo  $i$  ( $ECN_i$ ) por

$$ECN_i = \sum_j \exp \left[ 1 - \left( \frac{d_{ij}}{d_{av}^i} \right)^6 \right]. \quad (3.46)$$

Para se obter as médias dos parâmetros  $d_{av}^i$  e  $ECN_i$  aplica-se, respectivamente,

$$d_{av} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_{av}^i \quad \text{e} \quad ECN = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n ECN_i, \quad (3.47)$$

onde  $n$  é o número de átomos que compõem o cluster. Para a análise posterior, serão os valores médios, portanto  $d_{av}$  e  $ECN$ , a serem utilizados.

Outro aspecto importante é o raio de giro ( $R_g$ ), definido fisicamente como a distância radial entre o momento de inércia e o centro de massa, e é descrito matematicamente como a média quadrática das distâncias  $r$  de cada átomo  $i$  em relação ao centro de massa do sistema,

$$R_g = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_i^2}, \quad (3.48)$$

em que  $n$  é o número de átomos do cluster. Existe uma correlação passível de ser feita entre a  $d_{av}$  com  $ECN$  e  $R_g$ . Quando sistemas estão mais coordenados, maiores são as  $d_{av}$  pela repulsão eletrônica entre as densidades dos átomos, mas quando há uma menor coordenação, as  $d_{av}$  são menores pois as ligações tendem a se contraírem pela baixa coordenação. De modo semelhante se faz com  $R_g$ , pois sistemas com maiores  $d_{av}$  estão mais coordenados, apresentando uma morfologia mais compactada, com menor  $R_g$ . Essa caracterização estrutural dos clusters é essencial na área da simulação computacional pois, com esses parâmetros, há a possibilidade de diferenciar isômeros quantitativamente.

### 3.7 PARÂMETROS ENERGÉTICOS

Após a convergência estrutural dos isômeros construídos e de posse dos pGMC para os clusters em fase gasosa no vácuo (vac.) e adsorvidos em grafeno (ads.), podemos avaliar a estabilidade no suporte pelo cálculo da energia de adsorção ( $E_{ads}$ ),

$$E_{ads} = E^{full} - E_{cluster}^{vac} - E_{Gr}^{pris}, \quad (3.49)$$

onde  $E^{\text{full}}$ ,  $E_{\text{cluster}}^{\text{vac}}$  e  $E_{\text{Gr}}^{\text{pristine}}$  são as energias para o sistema com o cluster adsorvido, o cluster em vac., e o grafeno *pristine*, respectivamente. Valores negativos (positivos) referem-se a susceptibilidade de adsorção (ou não) para a formação do sistema  $M_{(n-x)}\text{Au}_x/\text{Gr}$ . Portanto, uma  $E_{\text{ads}}$  negativa indica uma interação termodinamicamente favorável, sendo que a magnitude da energia de adsorção está diretamente relacionada aos valores mais negativos de  $E_{\text{ads}}$ .

Para avaliar a estabilidade termodinâmica das ligas cluster em si, ou seja, suas energias de formação, empregamos o conceito de excesso de energia ( $E_{\text{exc}}$ ), que se refere a quão favorável é a mistura na fase gasosa e nas situações adsorvidas. Essa abordagem é baseada em tomar os clusters puros como referência,  $\text{Au}_x$  e  $M_n$ , de modo que uma mistura favorável é indicada por números  $E_{\text{exc}}$  negativos, enquanto os positivos indicam um comportamento de segregação, sendo termodinamicamente instável. Com base nisso,  $E_{\text{exc}}$  foi calculado por

$$E_{\text{exc}} = E_{M_{(n-x)}\text{Au}_x} - \frac{(n-x)}{n}E_M - \frac{x}{n}E_{\text{Au}}, \quad (3.50)$$

onde  $E_{M\text{Au}}$ ,  $E_M$  e  $E_{\text{Au}}$  são as energias dos clusters bimetálicos, M e Au clusters puros. Para os sistemas adsorvidos, é importante mencionar que diferentes configurações de adsorção, ou seja, ao considerar diferentes quantidades de pontos de contato para  $M_{(n-x)}\text{Au}_x/\text{Gr}$  em relação a M/Gr e Au/Gr, podem afetar a estabilidade relativa entre os sistemas bimetálicos e seus homólogos monometálicos de referência. Assim, para minimizar o impacto da  $E_{\text{ads}}$  sobre a  $E_{\text{exc}}$ , consideramos configurações de clusters unários semelhantes aos binários.

Uma outra forma de avaliar a estabilidade de clusters metálicos em vac. é pela energia de ligação ( $E_b$ ). Ela representa a energia necessária para a decomposição do material em seus respectivos átomos isolados. Para um cluster bimetálico do tipo  $M_{(n-x)}\text{Au}_x$  a  $E_b$  pode ser calculada por

$$E_b = [E_{M\text{Au}} - (n-x)E_M - xE_{\text{Au}}] \frac{1}{n}, \quad (3.51)$$

sendo  $x$  a composição,  $E_{M\text{Au}}$  a energia do cluster,  $E_M$  a energia do átomo M,  $E_{\text{Au}}$  a energia do átomo de Au e a  $E_b$  normalizada em função da atomicidade  $n$  do cluster.

### 3.8 AVALIAÇÃO DO POTENCIAL CATALÍTICO

Uma forma relativamente simples e intuitiva de se avaliar o potencial catalítico de catalisadores de metais de transição é por meio do modelo do centro da banda  $d$ .<sup>76</sup> Anteriormente, Hammer e Nørskov demonstraram que o centro da banda  $d$  ( $\varepsilon_d$ ), derivado da densidade de estados (*density of states* – DOS), pode ser utilizado como índice para determinar a reatividade do substrato.  $\varepsilon_d$  reflete diretamente a posição relativa ao nível de Fermi, afetando a interação com moléculas adsorvidas, e é definida como a energia média da densidade de estados  $d$  do sistema metálico,

$$\varepsilon_d = \frac{\int n_d(\varepsilon)\varepsilon d\varepsilon}{\int n_d(\varepsilon)d\varepsilon},$$

onde  $n_d(\varepsilon)$  é a densidade de estados  $d$  em função da energia  $\varepsilon$ , que indica a quantidade de estados  $d$  disponíveis em uma determinada energia  $\varepsilon$ , e  $\varepsilon$  representa a energia dos estados eletrônicos. Vale destacar que  $\varepsilon_d$  é geralmente um valor negativo, considerando como referência o nível de Fermi, definido como zero.

Os orbitais moleculares de uma determinada molécula interagem com os estados  $d$  não preenchidos do catalisador metálico, cuja força de interação depende de quão efetiva é essa sobreposição de estados. De modo geral, qualquer sítio metálico com um valor de  $\varepsilon_d$  mais alta está mais próximo do nível de Fermi ( $E_f$ ) e apresenta uma interação mais forte com uma determinada molécula adsorvente devido ao menor preenchimento dos estados  $d$ .<sup>78</sup> Entretanto, o bom desempenho de um catalisador depende de que a força de interação metal–adsorvente seja intermediária. Segundo os pressupostos apresentados pelo princípio de Sabatier,<sup>17</sup> uma interação muito forte envenena o catalisador por não permitir a dessorção da molécula, mas se a interação for muito fraca, não há ação catalítica. A metodologia de avaliação do potencial catalítico dos clusters bimetálicos foi feita comparando seus  $\varepsilon_d$  ao do cluster de Au puro, baseando-se na concepção de que o cluster de Au é um bom catalisador. Quanto mais próximo  $\varepsilon_d$  do sistema bimetálico está do sistema de Au puro, maior a similaridade entre seus respectivos potenciais catalíticos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

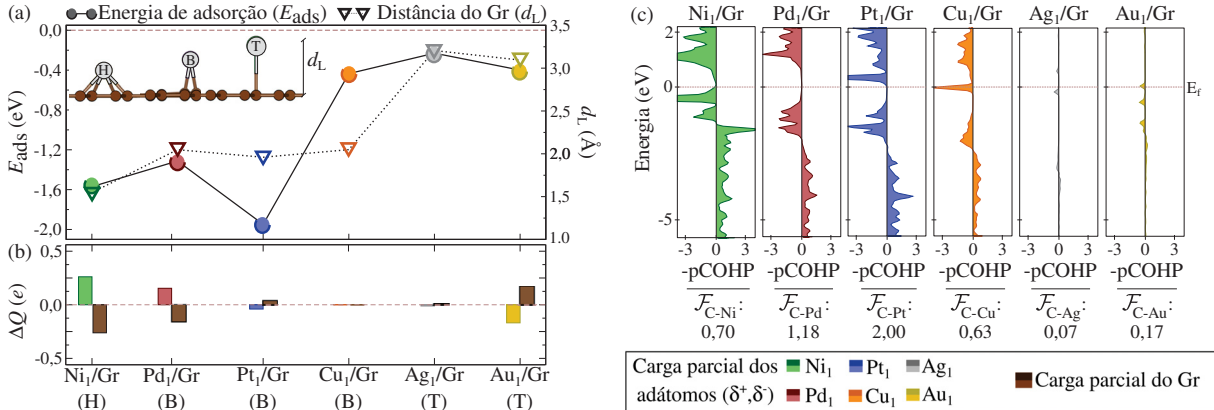
Nesta seção, discutimos os principais resultados deste trabalho, que também foram compilados em um artigo recentemente aceito na *Scientific Reports*. Informações e dados suplementares, especialmente relacionadas à caracterização eletrônica, encontram-se disponíveis na Seção A.6. A análise inicia-se pela caracterização energética, estrutural e eletrônica de átomos únicos (adátomos) adsorvidos em grafeno (Gr). Em seguida, examinamos essas propriedades para clusters unários e ligas na fase gasosa, avançando posteriormente para a avaliação do impacto da superfície na estabilidade e no potencial catalítico.

### 4.1 ADSORÇÃO DE ADÁTOMOS EM GRAFENO

Em relação aos adátomos, os sítios energeticamente mais estáveis em que  $M_1/\text{Gr}$  e  $\text{Au}_1/\text{Gr}$  se adsorvem, as suas energias de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ) e as suas distâncias do Gr ( $d_L$ ) estão representados na Figura 6(a). A  $E_{\text{ads}}$ , calculadas a partir da Eq. 3.49, tem como referência o sistema adátomo e Gr desadsorvidos, de maneira que valores negativos (positivos) implicam que a adsorção é favorável (desfavorável). Quanto mais forte é a ligação adátomo–Gr, mais negativo são os valores da  $E_{\text{ads}}$ . Pela Figura 6(a), observa-se que o Grupo 10 (Ni, Pd, Pt) demonstra uma clara afinidade com o Gr, refletida nos valores de  $E_{\text{ads}}$  inferiores a  $-1,00$  eV, contrastando com o comportamento do Grupo 11 (Cu, Ag, Au), cujas  $E_{\text{ads}}$  situam-se na faixa de  $-0,20$  eV a  $-0,40$  eV. Esses valores já foram previamente reportados e estão em concordância com estudos anteriores,<sup>171,172</sup> como pode ser visto na Tabela A.2. Essa avaliação é importante, pois, como será demonstrado adiante, a adsorção das ligas ocorre exclusivamente via interação M–C, de maneira que a afinidade dos adátomos se refletirá na interação cluster/Gr.

Observa-se a preferência de  $\text{Ni}_1/\text{Gr}$  por adsorver-se no sítio *hollow* (H), seguido por  $\text{Pt}_1/\text{Gr}$ ,  $\text{Pd}_1/\text{Gr}$  e  $\text{Cu}_1/\text{Gr}$ , que preferem se adsorver no sítio *bridge* (B), e por fim,  $\text{Ag}_1/\text{Gr}$  e  $\text{Au}_1/\text{Gr}$  adsorvem-se em *top* (T). Essas preferências podem estar associadas à relação entre o raio atômico do metal adsorvente e o tamanho do sítio. A topologia hexagonal do Gr possui uma distância de  $2,85$  Å entre os vértices opostos do hexágono no sítio H e de  $1,43$  Å para o comprimento da ligação C–C no sítio B. Dessa forma, o Ni, com o menor raio atômico ( $1,25$  Å) entre os metais estudados, acomoda-se no sítio H. Já Pd ( $1,38$  Å), Pt ( $1,39$  Å) e Cu ( $1,28$  Å), devido aos seus raios atômicos ligeiramente maiores, preferem coordenar-se na região da ligação C–C do sítio B. Por outro lado, Ag e Au, com raios atômicos significativamente maiores ( $1,45$  e  $1,44$  Å, respectivamente), permanecem posicionados acima de um átomo de C no sítio T. Os valores de raio atômico para o C referem-se ao estado em ligações covalentes tetraédricas, enquanto para os metais, correspondem ao estado de coordenação 12, sendo extraídos do livro *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*.<sup>173</sup> Portanto, a transição preferencial de adsorção pelos sítios H (Ni)  $\rightarrow$  B (Pd, Pt, Cu)  $\rightarrow$  T (Ag, Au) nos Grupos 10 e 11 é ocasionada

FIGURA 6. (a) Energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) e distância do Gr ( $d_L$ ), (b) análise de população de carga utilizando o método DDEC6 e (c) COHP e força da ligação covalente ( $|F|$ ), normalizada pelo número de ligações, para as interações M–C. A análise é realizada para átomos únicos de Ni<sub>1</sub> (verde), Pd<sub>1</sub> (vermelho), Pt<sub>1</sub> (azul), Ag<sub>1</sub> (prata) e Au<sub>1</sub> (ouro), adsorvidos em seus sítios mais estáveis: *top* (T), *bridge* (B) e *hollow* (H).



Fonte: O autor.

pele aumento progressivo dos raios atômicos.

Além disso, a distância  $d_L$  está mais relacionada ao sítio de adsorção do adátomo do que à energia de adsorção  $E_{ads}$ . Isso pode ser visto pelos valores de  $d_L$  para os sítios H, B e T, sendo de 1,55, ~2,00, e ~3,15 Å, respectivamente, nos quais correspondem a adátomos com números de coordenação 6 (em H), 2 (em B) e 1 (em T). Observa-se uma variação na  $d_L$  de aproximadamente 1,0 Å ao passar de Pt<sub>1</sub>/Gr para (Cu<sub>1</sub>, Ag<sub>1</sub>, Au<sub>1</sub>)/Gr, atribuída à significativa redução nos valores de  $E_{ads}$ . Portanto, o raio atômico determina o sítio de adsorção do adátomo (H, B ou T), o que, por sua vez, define a distância  $d_L$ .

Avançando para caracterização eletrônica, a população de carga parcial dos adátomos é apresentada na Figura 6(b). As análises de população de carga foram baseadas nos dados obtidos pelo método DDEC6, enquanto as cargas de Bader foram utilizadas como medida comparativa com trabalhos prévios, os quais estão disponíveis nas Figuras A.4-A.6. Isso porque, conforme abordado na Seção 3.5, as cargas DDEC6 reproduzem o potencial eletrostático e os momentos dipolo de maneira a seguir as tendências da eletronegatividade de Pauling, além de serem funcionais da densidade de carga. Diferentemente do método de Bader, o DDEC6 é menos sensível à escolha do conjunto de funções e não apresenta os problemas associados aos atratores não-nucleares.

Observa-se que os elementos do Grupo 10 transferem carga parcial para o Gr, com Ni<sub>1</sub>/Gr doando +0,25 e, sendo que essa transferência diminui para Pd<sub>1</sub>/Gr até ocorrer uma inversão de caráter iônico para Pt<sub>1</sub>/Gr, de modo que recebe uma pequena quantidade de carga. No Grupo 11, não há transferência de carga entre o Gr e Cu<sub>1</sub>/Gr ou Ag<sub>1</sub>/Gr, enquanto Au<sub>1</sub>/Gr apresenta um caráter aniônico mais forte que Pt<sub>1</sub>/Gr, conseguindo retirar cerca de -0,25 e do Gr. Para justificar tais tendências de transferência de carga, utilizamos os valores de eletronegatividade

de Pauling<sup>174</sup> como referência ( $\chi_{\text{Ni}} = 1,91$ ,  $\chi_{\text{Pd}} = 2,20$ ,  $\chi_{\text{Pt}} = 2,28$ ,  $\chi_{\text{Cu}} = 1,90$ ,  $\chi_{\text{Ag}} = 1,93$ ,  $\chi_{\text{Au}} = 2,54$ ,  $\chi_{\text{C}} = 2,55$ ). Observa-se, contudo, que a transferência de carga não pode ser explicada apenas em função da composição química, uma vez que o sítio de adsorção exerce um papel fundamental na contribuição eletrostática dos adátomos em Gr. Tipicamente, a transferência de carga é racionalizada pela diferença de eletronegatividade ( $\Delta\chi_{\text{M-Gr}} = \chi_{\text{M}} - \chi_{\text{C}}$ ) entre os adátomos e o C, resultando em diferenças de  $\Delta\chi_{\text{M-Gr}} = -0,64$ ,  $-0,35$ ,  $-0,27$ ,  $-0,65$ ,  $-0,62$  e  $-0,01$  para Ni, Pd, Pt, Cu, Ag e Au, respectivamente. Dessa forma, espera-se uma transferência de carga mais significativa no sentido M→C quanto mais negativa for a  $\Delta\chi_{\text{M-Gr}}$ , indicando que o C é substancialmente mais eletronegativo que o M.

Tomando os adátomos adsorvidos no sítio B, as tendências para Pd e Pt são consistentes com suas respectivas eletronegatividades, onde a redução na doação de carga segue  $+0,20 e \rightarrow -0,05 e$ , à medida que a eletronegatividade aumenta ( $\chi_{\text{Pd}} = 2,20 \rightarrow \chi_{\text{Pt}} = 2,28$ ). No entanto, apesar da menor eletronegatividade do Cu (1,90), ele não doa carga, provavelmente devido à sua interação mais fraca com o Gr, quando comparada aos valores de  $E_{\text{ads}}$  para Pd<sub>1</sub>/Gr e Pt<sub>1</sub>/Gr. Isso pode ser explicado pela relação carga-massa no Cu, considerando sua configuração de valência semi-preenchida  $3d^{10}4s^1$ . Tal comportamento também é observado no sítio T, onde a diferença de  $-0,20 eV$  em  $E_{\text{ads}}$  entre Ag<sub>1</sub>/Gr e Au<sub>1</sub>/Gr resulta na ausência de doação de carga da Ag para o Gr, devido à sua configuração  $4d^{10}5s^1$ . Por outro lado, o Au retira  $-0,25 e$  da superfície de Gr, destacando o papel crucial do efeito de blindagem eletrônica devido à sua configuração  $4f^{14}5d^{10}6s^1$ . Essa configuração estabiliza o adátomo no sítio T e explica seu caráter aniônico. Entretanto, o comportamento da  $E_{\text{ads}}$  não é totalmente explicado unicamente pela avaliação das interações eletrostáticas.

A fim de obter uma compreensão mais profunda do perfil covalente das ligações M–C, a Figura 6(c) apresenta a análise de *crystal orbital hamilton populations* (COHP) projetada para essas interações, cuja integração possibilita estimar a força da ligação covalente ( $|\mathcal{F}_{\text{C-M}}|$ ), que é normalizada pela número de ligações. Observa-se que  $|\mathcal{F}_{\text{C-M}}|$  correlaciona-se com  $E_{\text{ads}}$  para a adsorção de (Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au)/Gr, destacando uma contribuição covalente mais forte do Grupo 10 em comparação ao Grupo 11, o que apoia a hipótese do efeito de valência semi-preenchida em adátomos de Cu, Ag e Au. Assim, considerando o mesmo sítio de adsorção, a força da ligação segue a ordem  $|\mathcal{F}_{\text{C-Pt}}| > |\mathcal{F}_{\text{C-Pd}}| > |\mathcal{F}_{\text{C-Cu}}|$  para o sítio B, e  $|\mathcal{F}_{\text{C-Au}}| > |\mathcal{F}_{\text{C-Ag}}|$  para o sítio T, consistente com o comportamento observado em  $E_{\text{ads}}$ . Isso sugere que a maior proximidade entre a eletronegatividade de M e C gera uma interação covalente mais forte. Entretanto, embora C e Au tenham eletronegatividades semelhantes, em Au<sub>1</sub>/Gr a adsorção é dominada por interações iônicas devido a pouca interação que o sítio T possibilita ter e os efeitos de blindagem que levam a um aumento na densidade eletrônica em Au.

Em essência, o comportamento distinto dos metais do Grupo 10, que apresentam uma estabilidade adsortiva superior ao Grupo 11, está relacionado às suas eletronegatividades e raios atômicos. Quanto mais próxima a eletronegatividade dos metais M à do C, mais fortes são as

ligações M–C. Entretanto, esses metais também precisam ter dimensões adequadas para se acomodarem em sítios que maximizem a interação com o Gr, como os sítios H ou B. Observe que o Ni, apesar de apresentar maior diferença de eletronegatividade em relação ao C, resultando em ligações Ni–C mais fracas do Grupo 10, possui um raio atômico menor, permitindo sua adsorção em sítios H e a formação de até seis ligações Ni–C. Essa configuração garante uma  $E_{\text{ads}}$  cuja magnitude é superada apenas pela do sistema Pt<sub>1</sub>/Gr. Em contraste, o Au, apesar de ter eletronegatividade próxima à do C, possui um raio atômico maior, o que dificulta sua interação efetiva com o Gr, resultando em ligações Au–C mais fracas. Além disso, em todos os sistemas estudados, observa-se que a contribuição covalente prevalece sobre a eletrostática nas ligações M–C. Essa análise eletrônica explica por que a interação entre metais do Grupo 11 e o Gr é predominantemente caracterizada como fisorção, considerando que o limite energético para distingui-la da quimissorção é geralmente estabelecido em torno de 0,50 eV.<sup>175</sup>

Entender as características da interação adátomos–Gr nos auxilia a avaliar e entender o fenômeno de adsorção de clusters em Gr. Ela é necessária devido a maior complexidade existente na interação cluster–Gr, em razão da possibilidade de maiores pontos de contato, à influência das interações M–M nas interações M–C, e às diversas configurações que os clusters podem adotar ao se adsorverem.

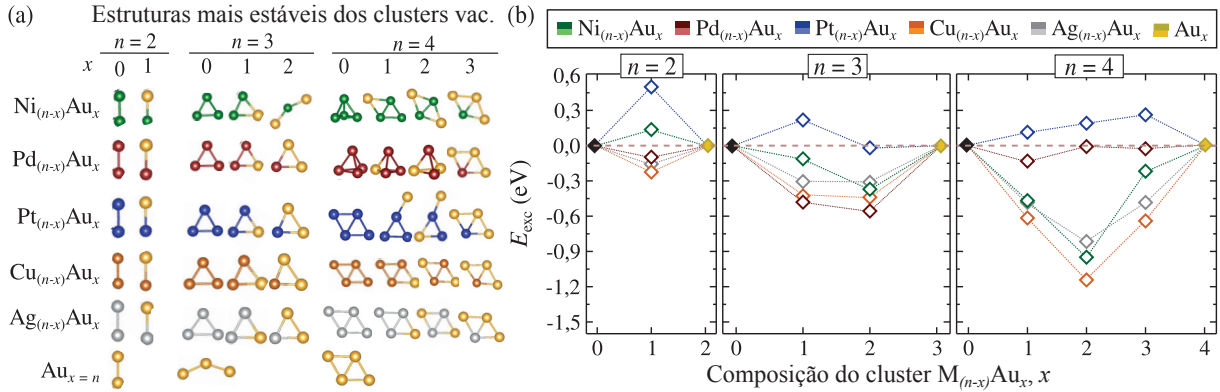
## 4.2 CLUSTERS EM FASE GASOSA NO VÁCUO

Inicialmente, investigamos as propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas das ligas  $M_{(n-x)}Au_x$  e dos clusters unários  $M_n$  e  $Au_n$  na fase gasosa no vácuo (vac.), para posteriormente analisar o impacto da superfície nestas propriedades ao adsorverem no grafeno (Gr). A Figura 7(a) apresenta as morfologias de menor energia desses clusters em função de suas atomicidades  $n$  e composições  $x$ . Além disso, tanto as pGMCs quanto as morfologias metaestáveis identificadas e empregadas para adsorção no Gr, assim como suas energias relativas ( $E_{\text{rel}}$ ), são detalhadas nas Figuras A.2 e A.3. Como os sistemas unários já foram previamente estudados, comparamos as energias de ligação ( $E_b$ ) aqui calculadas com dados de outros trabalhos teóricos e experimentais, cujos resultados estão todos em concordância com a literatura,<sup>171,176,177</sup> como é mostrado na Tabela A.3. Avancemos, então, para uma caracterização energética, estrutural e eletrônica das ligas no vac.

### 4.2.1 ESTABILIDADE TERMODINÂMICA

Em relação à estabilidade das ligas, o aspecto principal é considerar a extensão em que a mistura é favorável para evitar a segregação. A energia de excesso ( $E_{\text{exc}}$ ) fornece o comportamento termodinâmico da formação da liga, baseado na estabilidade relativa que a liga tem em relação aos seus respectivos monometálicos  $M_n$  e  $Au_n$ . Quanto mais negativo são os valores da  $E_{\text{exc}}$ , maior a estabilidade termodinâmica das ligas em relação aos sistemas unários, enquanto valores positivos

FIGURA 7. (a) Estruturas de menor energia dos clusters unários  $M_n$  e  $Au_n$ , bem como dos clusters na configuração de ligas  $(Ni, Pd, Pt, Cu, Ag)_{(n-x)}Au_x$ , na fase gasosa no vácuo (vac.), para todas as atomicidades ( $n$ ) e composições ( $x$ ). (b) Energia em excesso ( $E_{exc}$ ) das liga em função da composição  $x$ , relativa às energias dos sistemas unários correspondentes.



Fonte: O autor.

indicam a tendência de segregação. Utilizando as energias dos estados fundamentais (pGMC), a  $E_{exc}$  pode ser calculada conforme a Eq. 3.50, e seus resultados são mostrados na Figura 7(b). Conforme observado para os dímeros ( $n = 2$ ), as ligas apresentam comportamentos distintos, de maneira que, enquanto  $(Pd, Cu, Ag)_1Au_1$  formam misturas energeticamente favoráveis,  $(Ni, Pt)_1Au_1$  exibem tendência à segregação. O crescimento dos clusters no sentido dos trímeros ( $n = 3$ ) promove uma estabilização geral, destacando-se as ligas do Grupo 10. Por exemplo, as ligas  $Ni_{(3-x)}Au_x$  estabilizam-se com  $E_{exc}$  mais negativas que  $-0,30$  eV, revertendo o estado de segregação em mistura favorável. Já para  $Pt_{(3-x)}Au_x$ , embora  $Pt_2Au_1$  apresente uma melhora em  $E_{exc}$ , sua mistura permanece desfavorável, diferentemente de  $Pt_1Au_2$ , que se desloca para uma região muito próximo ao zero ( $E_{exc} \sim 0$ ). Se considerarmos a energia térmica ambiente na ordem de  $kT$  ( $\sim 0,03$  eV), essa região representa um limiar entre estabilidade e segregação, de maneira que a liga pode alcançar estabilidade/instabilidade sob efeito de temperatura. Em contraste, as ligas  $(Cu, Ag)_{(3-x)}Au_x$  apresentam variações energéticas modestas, mantendo-se em torno de  $-0,15$  eV. Esse comportamento pode ser atribuído à valência eletrônica dos grupos analisados. Enquanto o Grupo 10 (Ni, Pd, Pt) possui configuração  $d^9s^1$  e requer no mínimo duas ligações covalentes para estabilização, uma única ligação covalente já satisfaz a valência de Cu e Ag. Essa diferença justifica a instabilidade inicial observada nos dímeros do Grupo 10.

Para os tetrâmeros ( $n = 4$ ), emergem três comportamentos distintos: (i)  $(Ni, Cu, Ag)_{(4-x)}Au_x$  exibem uma formação consistentemente favorável, atingindo máxima estabilidade em uma razão M: Au de 1:1, com  $E_{exc}$  de  $-0,92$ ,  $-1,13$ , e  $-0,83$  eV, respectivamente; (ii)  $Pt_{(4-x)}Au_x$  exibem instabilidade crescente com o acréscimo de átomos de Au, partindo de  $+0,11$  eV em  $Pt_3Au_1$  e alcançando  $+0,26$  eV para  $Pt_1Au_3$ ; (iii)  $Pd_{(4-x)}Au_x$  mostram uma evolução de mistura favorável ( $-0,14$  eV para  $Pd_3Au_1$ ) para uma região próxima ao limiar de estabilidade

e segregação na fase gasosa ( $\sim 0,01$  eV para  $\text{Pd}_2\text{Au}_2$  e  $\text{Pd}_1\text{Au}_3$ ). Esses comportamentos nos tetrâmeros estão associados à questões estruturais e eletrônicas específicas, que serão discutidas detalhadamente adiante.

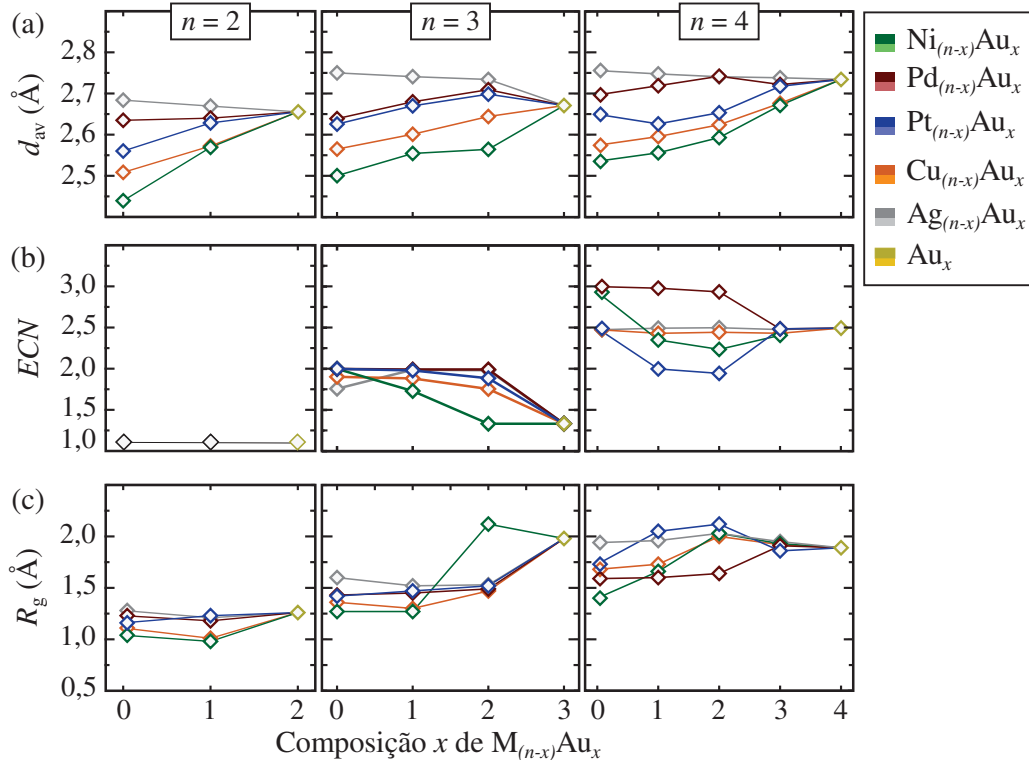
Dessa forma, observa-se o constante favorecimento na formação das ligas de Au com o Grupo 11 em fase gasosa, em contraste com a instabilidade recorrente de  $\text{Pt}_{(n-x)}\text{Au}_x$  ao misturar-se com o Au. Além disso, o aumento da atonicidade promove a estabilização gradual das ligas  $\text{Ni}_{(n-x)}\text{Au}_x$ , enquanto  $\text{Pd}_{(n-x)}\text{Au}_x$  aproxima-se progressivamente de regiões de limiar entre estabilidade e segregação. Nas discussões subsequentes da Seção 4.3, a  $E_{\text{exc}}$  será avaliada frente a adsorção em Gr, levando em consideração o efeito do suporte na estabilidade termodinâmica da formação dessas ligas.

#### 4.2.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Para caracterizar as propriedades estruturais dos clusters no vac., correlacionamos a distância média da ligação ( $d_{\text{av}}$ ) com o número de coordenação efetiva ( $ECN$ ) e o raio de giro ( $R_g$ ) em função da composição  $x$  dos clusters  $\text{M}_{(n-x)}\text{Au}_x$  segundo as Eq. 3.47 e 3.48. Começando pelas distâncias de ligação, a  $d_{\text{av}}$  para os clusters na fase gasosa (vac.) é apresentada na Figura 8(a). Os dímeros puros exibem uma tendência de  $d_{\text{av}}$  que segue a ordem dos tamanhos dos raios atômicos (discutidos na Seção 4.1), com exceção do  $\text{Pt}_2$ , que apresenta ligações surpreendentemente mais curtas, evidenciando uma forte tendência da Pt em formar ligações consigo mesma. Essa característica deve ser atribuída à alta energia de ligação Pt–Pt devido à sua configuração eletrônica  $d^9$ , o que resulta em uma ligação mais forte. Para os dímeros binários, o comportamento observado está de acordo com o esperado, com  $d_{\text{av}}$  assumindo valores intermediários entre os dímeros  $\text{M}_2$  e  $\text{Au}_2$ . Avançando para os trímeros e tetrâmeros puros, a sequência de  $d_{\text{av}}$  mantém a tendência observada para os dímeros, mas com um aumento nos valores à medida que a atonicidade cresce. Esse aumento é de aproximadamente  $0,08 \text{ \AA}$  para  $n = 3$  e  $0,04 \text{ \AA}$  para  $n = 4$ , atribuído à formação de geometrias mais coordenadas, que resultam em maiores distâncias de ligação. Nas ligas de trímeros e tetrâmeros,  $d_{\text{av}}$  apresenta um crescimento praticamente linear com o aumento da composição  $x$ , alcançando valores intermediários aos sistemas puros. No caso do  $\text{Ag}_{(n-x)}\text{Au}_x$ , ocorre o inverso, com  $d_{\text{av}}$  diminuindo conforme  $x$  aumenta. A única exceção para esse comportamento é observada na atonicidade  $n = 3$ , devido à morfologia angular (menos coordenada) adotada pelo  $\text{Au}_3$ .

A coordenação dos clusters metálicos e sua variação, dada pelo  $ECN$ , estão intimamente relacionadas à mudança de configuração do cluster, cujos resultados são apresentados na Figura 8(b). Na fase gasosa, todos os trímeros  $\text{M}_3$  adotam uma geometria triangular, enquanto  $\text{Au}_3$  exibe uma morfologia angular. Com a substituição de M por Au na formação dos sistemas binários, apenas  $\text{Ni}_1\text{Au}_2$  adquire uma morfologia angular semelhante à de  $\text{Au}_3$ , ambos com um número de coordenação de 1,33. Já a morfologia triangular adotada pelos outros trímeros apresenta  $ECN$  entre 1,75 e 2,00. Os tetrâmeros unários na fase gasosa exibem duas geometrias

FIGURA 8. (a) Distância média de ligação ( $d_{av}$ ), (b) número efetivo de coordenação ( $ECN$ ) e (c) raio de giro ( $R_g$ ) calculados para dímeros ( $n = 2$ ), trímeros ( $n = 3$ ) e tetrâmeros ( $n = 4$ ) unários e binários, em função da composição  $x$ .



Fonte: O autor.

distintas: uma estrutura tetraédrica, com aproximadamente 3,00 de  $ECN$  ( $Ni_4$ ,  $Pd_4$ ), e uma configuração losangular, com cerca de 2,50 de  $ECN$  ( $Pt_4$ ,  $Cu_4$ ,  $Ag_4$ ,  $Au_4$ ). Na formação de tetrâmeros binários  $M_{(4-x)}Au_x$ , observamos três comportamentos principais na mudança de morfologia à medida que a composição de Au aumenta: (i) alta suscetibilidade de M ao Au, resultando em uma rápida mudança morfológica para adotar uma configuração semelhante ao cluster de Au puro (como ocorre com Ni, Cu, Ag); (ii) baixa suscetibilidade de M ao Au, resultando em uma transição morfológica mais lenta para a configuração do cluster de Au puro (como no caso de Pd); (iii) comportamento de disparidade estrutural em relação aos seus equivalentes  $M_4$  ou  $Au_4$ , sem exibir uma morfologia similar (como observado em Pt, que forma uma configuração *capped-triangular*). Essas três características de evolução morfológica estão diretamente relacionadas aos comportamentos de mistura descritos na Seção 4.2.1. Uma alta suscetibilidade morfológica em relação ao Au puro sugere uma mistura favorável, enquanto uma baixa suscetibilidade indica estruturas próximas ao limiar entre estabilidade e instabilidade. Por outro lado, uma disparidade estrutural reflete a falta de afinidade entre os metais, sugerindo um possível comportamento de segregação.

Por fim, os resultados referentes ao  $R_g$  para os clusters em vac. são apresentados na Figura 8(c), de forma que representam distância radial entre o momento de inércia e o centro de massa numa rotação do cluster. Os dímeros unários mostram que o  $R_g$  está diretamente relacionado

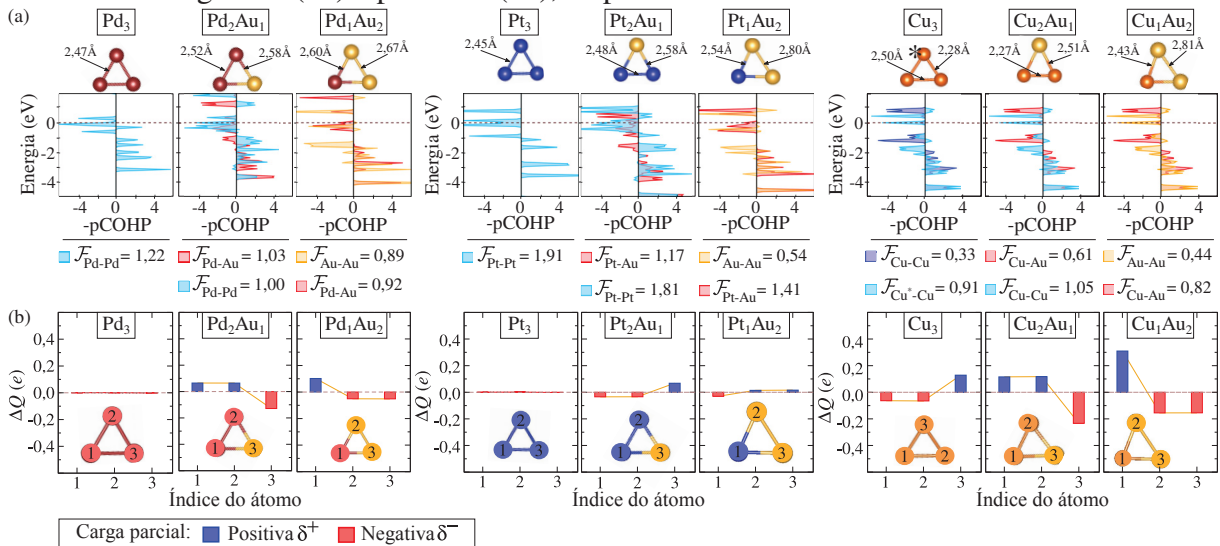
à distância de ligação, seguindo a mesma tendência observada para a  $d_{av}$ . Quando se substitui M por Au, todos os dímeros apresentam uma diminuição no valor de  $R_g$  em cerca de 0,10 Å, com exceção do dímero  $Pt_1Au_1$ , que apresenta um aumento de 0,07 Å. Estes comportamentos podem ser atribuídos à diferença de massa atômica do Au (197 u) em comparação com a do Ni (59 u), Cu (64 u), Pd (106 u) e Ag (108 u) e Pt (195 u). De forma que, quanto maior for a diferença de massa atômica, menor o raio em que o cluster pode rotacionar. No caso dos trímeros binário, o sítio em que M é substituído pelo Au torna-se uma variável adicional que influencia o  $R_g$ . Isto se deve ao fato de que o trímero  $Ni_1Au_2$  foge das tendências observadas ao adquirir uma configuração angular, com os átomos de Au ocupando os sítios menos coordenados, o que promove um grande aumento em seu  $R_g$ . Para os tetrâmeros, a influência do sítio ocupado por Au sobre  $R_g$  torna-se mais evidente. Observa-se que, à medida que o Au substitui posições de menor coordenação nos clusters, ocorre um aumento gradual do  $R_g$ . Como foi observado na Seção 4.2.1, as composições que permitem o Au estar em sítios menos coordenados do cluster proporcionam maior estabilidade, como demonstrado nas proporções 1:1 dos  $(Ni, Cu, Ag)_{(4-x)}Au_x$ .

### 4.2.3 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

Com a motivação de racionalizar a tendência termodinâmica de mistura dos clusters em fase gasosa da Seção 4.2.1, exploramos detalhadamente os mecanismos de interação iônico-covalente entre os átomos metálicos pelos processos de transferência e compartilhamento de carga. Este estudo envolveu uma análise comparativa utilizando as metodologias DDEC6 e Bader, para avaliar as contribuições iônicas, e a metodologia COHP, a fim de racionalizar as contribuições covalentes. Para tornar esta avaliação mais centrada, utilizamos os trímeros  $Pd_{(3-x)}Au_x$ ,  $Pt_{(3-x)}Au_x$  e  $Cu_{(3-x)}Au_x$  como exemplos para generalizar os comportamentos observados.

A Figura 9(a) ilustra a análise do COHP projetado (pCOHP) para esses sistemas, proporcionando avaliar a força das ligações covalentes ( $|\mathcal{F}_{M-Au, Au-Au, M-M}|$ ), calculada por meio da integração dos valores de COHP (ICOHP). A estabilidade das ligas  $(Pd, Pt, Cu)_{(3-x)}Au_x$ , descrita pelo parâmetro  $E_{exc}$ , foi associada às interações entre os diferentes átomos metálicos constituintes. A propensão à formação de ligas ou à segregação foi elucidada pela comparação das interações M–Au e M–M, de modo que a análise detalhada do COHP para trímeros unários e binários na fase gasosa encontra-se nas Figuras A.7-A.11. Observou-se que a formação de ligas é governada principalmente pelo equilíbrio entre forças de ligação, com interações covalentes mais fortes ocorrendo entre átomos quimicamente distintos do que entre semelhantes. Particularmente, sendo  $|\mathcal{F}_{M-Au}| > |\mathcal{F}_{M-M, Au-Au}|$ , há o favorecimento da mistura. Por exemplo, em  $Pd_2Au_1$  e  $Pd_1Au_2$ , as ligações Pd–Au são 0,03 eV mais fortes do que as ligações Pd–Pd e Au–Au, promovendo a formação da liga. Por outro lado,  $Pt_2Au_1$  apresentou segregação devido à maior força das ligações Pt–Pt em relação às Pt–Au, de 0,64 eV. Contudo, no caso de  $Pt_1Au_2$ , a mistura foi estável, pois as ligações Pt–Au superaram as Au–Au em 0,87 eV ( $|\mathcal{F}_{Pt-Au}| > |\mathcal{F}_{Au-Au}|$ ).

FIGURA 9. (a) Análise COHP para trimeros  $\text{Pd}_{(3-x)}\text{Au}_x$ ,  $\text{Pt}_{(3-x)}\text{Au}_x$  e  $\text{Cu}_{(3-x)}\text{Au}_x$  unários e binários na fase gasosa, com ênfase nas interações M–M e M–Au. A força da ligação covalente,  $|\mathcal{F}_{\text{M-Au}, \text{Au-Au}, \text{M-M}}|$ , é avaliada por meio da integração dos valores de COHP (ICOHP), fornecidos em eV e normalizados pelo número de ligações equivalentes. O asterisco (\*) indica configurações nas quais um determinado elemento adota um arranjo estrutural não similar. (b) População de carga parcial ( $\Delta Q$ ) de cada átomo indexado em trimeros unários e binários na fase gasosa, determinada com a metodologia DDEC6. Os gráficos de barras em azul e vermelho representam cargas negativas ( $\delta^-$ ) e positivas ( $\delta^+$ ), respectivamente.



Fonte: O autor.

Como  $|\mathcal{F}_{\text{M-Au}, \text{Au-Au}, \text{M-M}}|$  representa exclusivamente a componente covalente da energia de estabilidade, ela não é suficiente para explicar plenamente o comportamento de mistura. Assim, consideramos também as contribuições eletrostáticas por meio da população de carga parcial dos átomos metálicos, que desempenham um papel crucial em sistemas como  $\text{Cu}_{(n-x)}\text{Au}_x$ . Por exemplo, em  $\text{Cu}_2\text{Au}_1$ , observa-se que  $|\mathcal{F}_{\text{Au-Au}}| > |\mathcal{F}_{\text{Cu-Au}}|$ , mesmo sendo a formação desta liga termodinamicamente favorável. Entretanto, o mapeamento da distribuição de carga utilizando o método DDEC6, apresentado na Figura 9(b), revelou a influência significativa das interações eletrostáticas em sua estabilidade termodinâmica. Particularmente, a polarização da espécie  $\text{Cu}^{\delta+} - \text{Au}^{\delta-}$  causa a transferência de carga de  $+0,30 e$  do Cu para o Au em  $\text{Cu}_2\text{Au}_1$ , o que favorece a formação das ligas mesmo em presença de interações covalentes relativamente mais fracas. Por outro lado, os sistemas  $\text{Pd}_{(3-x)}\text{Au}_x$  e  $\text{Pt}_{(3-x)}\text{Au}_x$  exibem comportamentos distintos. No caso de  $\text{Pd}^{\delta+} - \text{Au}^{\delta-}$ , as tendências seguem previsivelmente as eletronegatividades de Pauling, mas com baixa transferência de carga do Pd para Au. Em contraste, nas ligas PtAu, Pt e Au competem pela carga, de maneira a gerar baixas polarizações de ligação e pouca transferência de carga, resultando em baixas contribuições eletrostáticas das quais são insuficientes para superar o comportamento encabeçado pelas interações covalentes, como  $|\mathcal{F}_{\text{Pt-Pt}}| > |\mathcal{F}_{\text{Pt-Au}}|$  em  $\text{Pt}_2\text{Au}_1$ .

Assim, percebemos que o mecanismo que favorece a formação de clusters binários

à base de Au reside na competição entre as força de ligação de átomos distintos,  $|\mathcal{F}_{M-Au}|$ , e homólogos,  $|\mathcal{F}_{M-M}|$  e  $|\mathcal{F}_{Au-Au}|$ . A polarização de carga em  $M^{\delta+} - Au^{\delta-}$  pode compensar (ou não) as desestabilizações provocadas por interações  $|\mathcal{F}_{M-Au}| < |\mathcal{F}_{Au-Au, M-M}|$ , adicionando um termo coulombiano à estabilidade. Adiante, faremos essa avaliação para as ligas adsorvidas de maneira a entender como o efeito de superfície afeta tais questões.

### 4.3 CLUSTERS ADSORVIDOS EM GRAFENO

Neste segundo momento, abordaremos os sistemas unários e binários  $M_{(n-x)}Au_x$  adsorvidos em Gr (ads.), com o objetivo de avaliar o impacto do suporte nas propriedades previamente investigadas. A Figura 10(a) ilustra as morfologias de menor energia dos sistemas adsorvidos em função de suas atomicidades  $n$  e composição  $x$ . Observa-se uma clara preferência das ligas pela ancoragem no Gr por meio do átomo M, em detrimento do Au. Esse comportamento está em consonância com as observações sobre a interação dos adátomos com Gr descritas na Seção 4.1, que destacam a fraca afinidade entre Au e o Gr. Esse fenômeno é devido à ausência de orbitais  $d$  parcialmente preenchidos e interações covalentes limitadas. A interação Au-Gr é dominada por forças de dispersão, enquanto metais do Grupo 10 (Ni, Pd, Pt) exibem interações químicas mais fortes devido à presença de orbitais  $d$  parcialmente ocupados.

#### 4.3.1 ESTABILIDADE ADSORTIVA

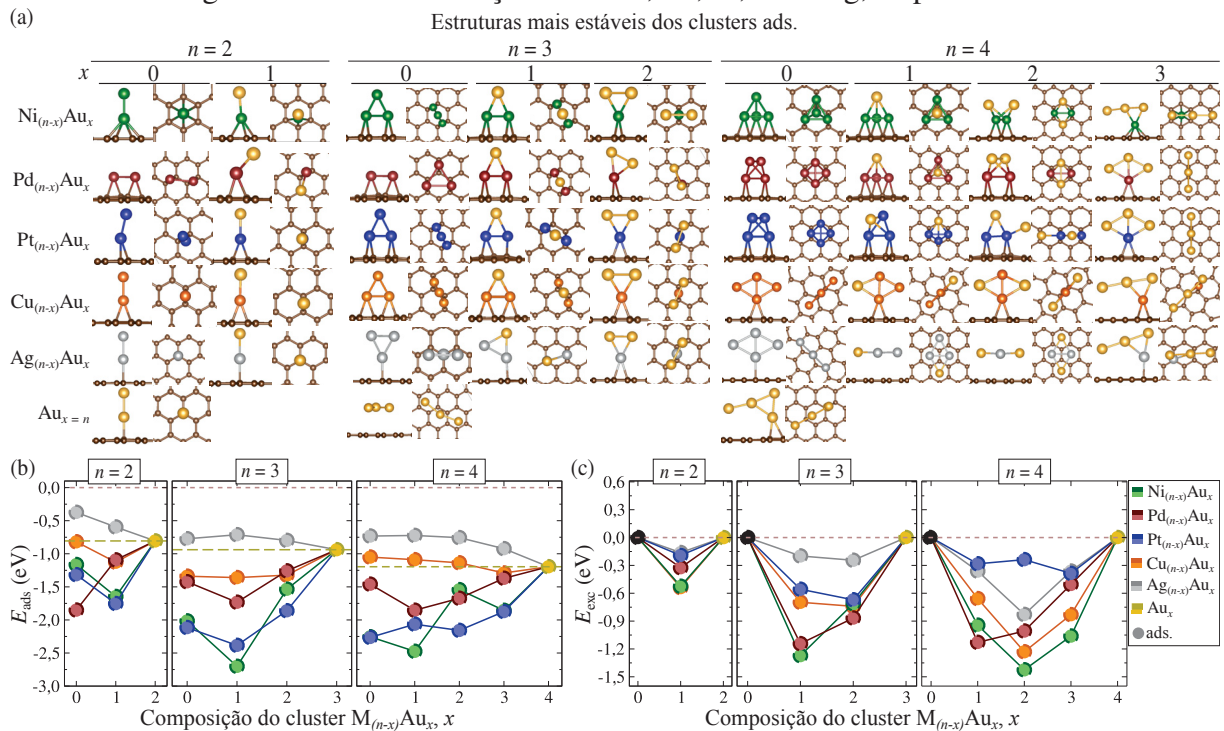
Antes de avaliarmos as propriedades de mistura das ligas sob o Gr, um dos aspectos cruciais para a estabilização do ancoramento de clusters reside na magnitude de sua interação com o substrato, frequentemente quantificada pela energia de adsorção ( $E_{ads}$ , definida na Eq.3.49). O ancoramento eficiente do cluster é essencial para prevenir sua migração para outros sítios e o início de processos de coalescência com outros materiais, o que poderia comprometer sua atividade catalítica. Neste contexto, um dos objetivos deste estudo é investigar como a inserção de Ni, Pd, Pt, Cu e Ag pode aprimorar a estabilidade do ancoramento de clusters baseados em Au. Estudos anteriores já exploraram a interação de clusters puros desses metais com Gr, avaliando sua morfologia e  $E_{ads}$ .<sup>171,177,178</sup> Os resultados obtidos são consistentes com as análises apresentadas neste trabalho, conforme detalhado nas Tabelas A.4-A.6. Entretanto, essa avaliação para as ligas ainda não é plenamente sabida, de maneira que exploraremos-na a seguir para o caso de ligas de Au com os Grupo 10 e 11.

Pela Figura 10(b), observamos que os dímeros ( $n = 2$ ), os clusters  $M_1Au_1$  geralmente apresentam adsorção mais forte em Gr do que seus equivalentes unários  $M_2$ , com exceção de  $Pd_2$ , que exibe uma interação robusta com os sítios B de Gr. O interessante é que, embora o sistema binário  $Pd_1Au_1$  tenha uma adsorção mais fraca em relação ao pGMC de  $Pd_2$ , ele apresenta um  $|E_{ads}|$  mais elevado quando comparado ao isômero metaestável de  $Pd_2$  com morfologia semelhante, com uma diferença de aproximadamente 0,17 eV. Esse comportamento destaca o impacto da composição da liga na adsorção, de maneira que a substituição de M por Au

consistentemente aumenta o  $|E_{\text{ads}}|$ , como evidenciado em todas as atomicidades analisadas (ver Tabelas A.7-A.8). Isso sugere que a formação de ligas com Au intensifica a interação com Gr, particularmente quando M atua como elemento de ancoragem para clusters baseados em Au. Exemplos como  $\text{Ni}_1\text{Au}_1$  e  $\text{Pt}_1\text{Au}_1$  ilustram essa tendência, exibindo os maiores valores de  $|E_{\text{ads}}|$ , em torno de 0,95 eV. Por outro lado,  $\text{Ag}_1\text{Au}_1$  demonstra adsorção desfavorável em relação aos clusters unários, devido aos maiores raios atômicos de Ag e Au, que reduzem  $E_{\text{ads}}$  em 0,22 eV. Portanto, a tendência de aumento de  $|E_{\text{ads}}|$  com a substituição de M por Au ocorre na maioria dos casos, mas é dependente do raio atômico e da composição eletrônica, podendo ser sensível à atomicidade e ao tipo de metal.

Para trímeros ( $n = 3$ ), clusters como  $\text{Ni}_3$ ,  $\text{Pt}_3$  e  $\text{Cu}_3$  ancoram-se em dois pontos de contato com Gr, enquanto  $\text{Pd}_3$  segue o comportamento dos dímeros, ancorando-se em três sítios B em hexágonos vizinhos. Os trímeros binários destacam a baixa afinidade de Au por Gr, já que os átomos de Au tipicamente ocupam posições não ligadas aos Gr. Quando a composição muda de  $\text{M}_2\text{Au}_1$  para  $\text{M}_1\text{Au}_2$ , o número de pontos de contato diminui, reduzindo a estabilidade da adsorção. Por exemplo,  $E_{\text{ads}}$  para  $\text{Ni}_2\text{Au}_1 \rightarrow \text{Ni}_1\text{Au}_2$  diminui de  $-1,86$  para  $-1,54$  eV. Essa

FIGURA 10. (a) Estruturas de menor energia de clusters adsorvidos em grafeno (ads.) para configurações unárias ( $x = 0, x = n$ ) e binárias ( $0 < x < n$ ), considerando todas as composições ( $x$ ). (b) Energia de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ) e (c) energia de excesso ( $E_{\text{exc}}$ ) em eV para dímeros ( $n = 2$ ), trímeros ( $n = 3$ ) e tetrâmeros ( $n = 4$ ) no estado adsorvido. As cores verde, vermelho, azul, laranja e prata representam clusters unários e de ligas de metais de transição: M = Ni, Pd, Pt, Cu e Ag, respectivamente.



Fonte: O autor.

tendência é consistente para todas as ligas, incluindo  $\text{Pd}_2\text{Au}_1 \rightarrow \text{Pd}_1\text{Au}_2$  ( $-1,73 \rightarrow -1,26$  eV),  $\text{Pt}_2\text{Au}_1 \rightarrow \text{Pt}_1\text{Au}_2$  ( $-2,38 \rightarrow -1,86$  eV) e  $\text{Cu}_2\text{Au}_1 \rightarrow \text{Cu}_1\text{Au}_2$  ( $-1,36 \rightarrow -1,32$  eV), o que reforça o papel dos átomos de M como principais agentes de ancoragem. As ligas  $\text{Ag}_{(3-x)}\text{Au}_x$ , como no caso dos dímeros, exibem adsorção mais fraca do que o unário  $\text{Au}_3$ , devido aos maiores raios atômicos de Ag e Au, que impedem uma ancoragem efetiva.

Partindo para os tetrâmeros ( $n = 4$ ), verifica-se que apenas as ligas à base de Au com metais do Grupo 10 exibem alterações morfológicas significativas ao transitar do estado gasoso para o adsorvido. Essa transformação favorece uma adsorção mais eficiente, pois um maior número de átomos de M se conecta à superfície de Gr. Por exemplo, o cluster  $\text{Ni}_3\text{Au}_1$  evolui de uma configuração planar losangular no estado gasoso para uma estrutura tetraédrica após a adsorção, onde três átomos de Ni estabelecem pontos de contato com a superfície. A tendência observada nos trîmeros, em que a substituição de M por Au reduz o número de pontos de contato com Gr e enfraquece a adsorção, também se mantém nos tetrâmeros. Tomando  $\text{Pd}_{(4-x)}\text{Au}_x$  como sistema mais representativo desse fenômeno, evidencia-se uma redução progressiva no número de pontos de contato à medida que a fração de Au aumenta ( $x = 1 \rightarrow 2 \rightarrow 3$ ). Essa diminuição ocorre de 3 para 2 e, finalmente, para 1, com os átomos de Pd mantendo-se sempre ancorados ao Gr, enquanto os átomos de Au permanecem expostos. Essa redução nos pontos de contato resulta em um enfraquecimento na interação entre o cluster e a superfície de Gr, conforme indicado pela diminuição da  $E_{\text{ads}}$  de  $-1,85$  eV para  $-1,67$  eV e, posteriormente, para  $-1,37$  eV nos clusters  $\text{Pd}_1\text{Au}_3$ ,  $\text{Pd}_2\text{Au}_2$  e  $\text{Pd}_3\text{Au}_1$ , respectivamente. Apesar desse enfraquecimento, é relevante destacar que essas ligas ainda apresentam adsorção superior em comparação com sistemas de Au puro. Para as ligas com o Grupo 11, contrariamente não se observa mudanças estruturais ao transitar da fase gasosa para adsorvida. Eles permanecem com morfologia losangular sem transicionar para geometrias que proporcionem mais pontos de contato, motivo pelo qual essas ligas não apresentam grandes variações da  $E_{\text{ads}}$  na evolução da composição.

A análise apresentada destaca a superioridade das ligas do Grupo 10 ( $\text{Ni, Pd, Pt}_{(n-x)}\text{Au}_x$ ) em relação às do Grupo 11 ( $\text{Cu, Ag}_{(n-x)}\text{Au}_x$ ), atribuída às camadas de valência parcialmente preenchidas (como discutido na Seção 4.1) dos metais do Grupo 10 e sua influência sobre  $E_{\text{ads}}$ . Isso indica que os metais do Grupo 10 são agentes estabilizadores mais eficazes para nanoestruturas à base de Au em Gr, com a diferença na configuração eletrônica entre esses grupos sendo um fator determinante. Especificamente, os metais do Grupo 10 exibem maior flexibilidade nas configurações do estado  $d$  ( $nd^8, nd^9, nd^{10}$ ). Em contraste, a camada  $nd^{10}$  completamente preenchida e o elétron adicional  $ns^1$  dos metais do Grupo 11 restringem o número de ligações simultâneas possíveis. Essa flexibilidade é essencial para um agente estabilizador, que precisa se ligar tanto ao substrato (neste caso, o Gr) quanto a outros átomos metálicos na liga, formando uma ponte robusta que ancore efetivamente os átomos de Au à superfície de Gr.

### 4.3.2 ESTABILIDADE TERMODINÂMICA

Voltando-se para a análise da estabilidade termodinâmica das ligas sob condições adsorvidas, como ilustrado na Figura 10(c), uma consideração adicional em nossa abordagem envolve as possíveis mudanças nas configurações morfológicas em diferentes composições de  $x$ , especialmente no que diz respeito à alteração no número de pontos de contato. É fundamental levar em conta a possível influência de  $E_{\text{ads}}$  sobre os valores de  $E_{\text{exc}}$ , uma vez que essas variações podem ocorrer devido à mudança no número de pontos de contato nos sistemas de referência unários  $M_n$  e  $Au_n$ . Para melhor compreender o efeito da adsorção sobre  $E_{\text{exc}}$  e minimizar qualquer interferência, consideramos a energia total dos clusters unários adsorvidos  $M_n/\text{Gr}$  e  $Au_x/\text{Gr}$  em uma configuração meta-estável similares a morfologia da liga adsorvida. Nessa configuração, a morfologia dos clusters unários mantém o mesmo número de pontos de contato àquele observado nas respectivas ligas  $M_{(n-x)}Au_x/\text{Gr}$ .

Conforme é observado na Figura 10(c), o efeito de superfície na estabilidade termodinâmica das ligas adsorvidas é determinante para estabilização de muitas delas. Os dímeros ( $n = 2$ ) binários do Grupo 10 notavelmente são muito afetados de maneira que a instabilidade de formação demonstrada por  $Ni_1Au_1$  e  $Pt_1Au_1$  é revertida ao ganharem, respectivamente, 0,33 e 0,35 eV. Já no Grupo 11,  $Cu_1Au_1$  estabiliza-se em  $-0,16$  eV, enquanto  $Ag_1Au_1$  pouco é afetado pela adsorção. Esse comportamento distinto entre Cu e Ag aparecerá para todas as atomicidades e composições, e pode ser justificado pelo efeito do raio atômico. O impacto da adsorção só afeta a estabilidade da liga se houve uma interação suficientemente boa com o substrato. Conforme discutido na Seção 4.1, ao contrário da Ag, que se restringe a ocupar sítios T de baixa interação, o Cu, graças ao seu menor tamanho, pode ocupar sítios B, caracterizados por interações mais favoráveis. Essa tendência é corroborada pelos sítios em que os pontos de contato das ligas ocupam, como apresentado na Figura 10(a).

Para os trímeros ( $n = 3$ ), a adsorção favorece significativamente a formação de ligas com elementos do Grupo 10 e CuAu, especialmente na composição  $M_2Au_1$ . Nesse contexto, destaca-se o  $Ni_2Au_1$ , que apresenta a maior variação de  $E_{\text{exc}}$ , atingindo  $-1,16$  eV. Além disso, essa transição de fase desloca as composições  $Pt_1Au_2$  e  $Pt_2Au_1$  de suas respectivas regiões de instabilidade e limiar de estabilidade/segregação para um comportamento mais favorável à mistura, com valores de  $E_{\text{exc}}$  em torno de  $-0,65$  eV. Isso também ocorre para  $Pt_{(4-x)}Au_x$  e  $Pd_{(4-x)}Au_x$  no caso dos tetrâmeros ( $n = 4$ ), em que, respectivamente, apresentavam tal comportamento. De maneira análoga aos tetrâmetros binários  $(Ni, Cu, Ag)_{(4-x)}Au_x$  em vac., quando adsorvidos em Gr, apresentam as maiores estabilidades na proporção M:Au de 1:1, alcançando valores de  $-1,43$ ,  $-1,15$  e  $-0,61$  eV, respectivamente.

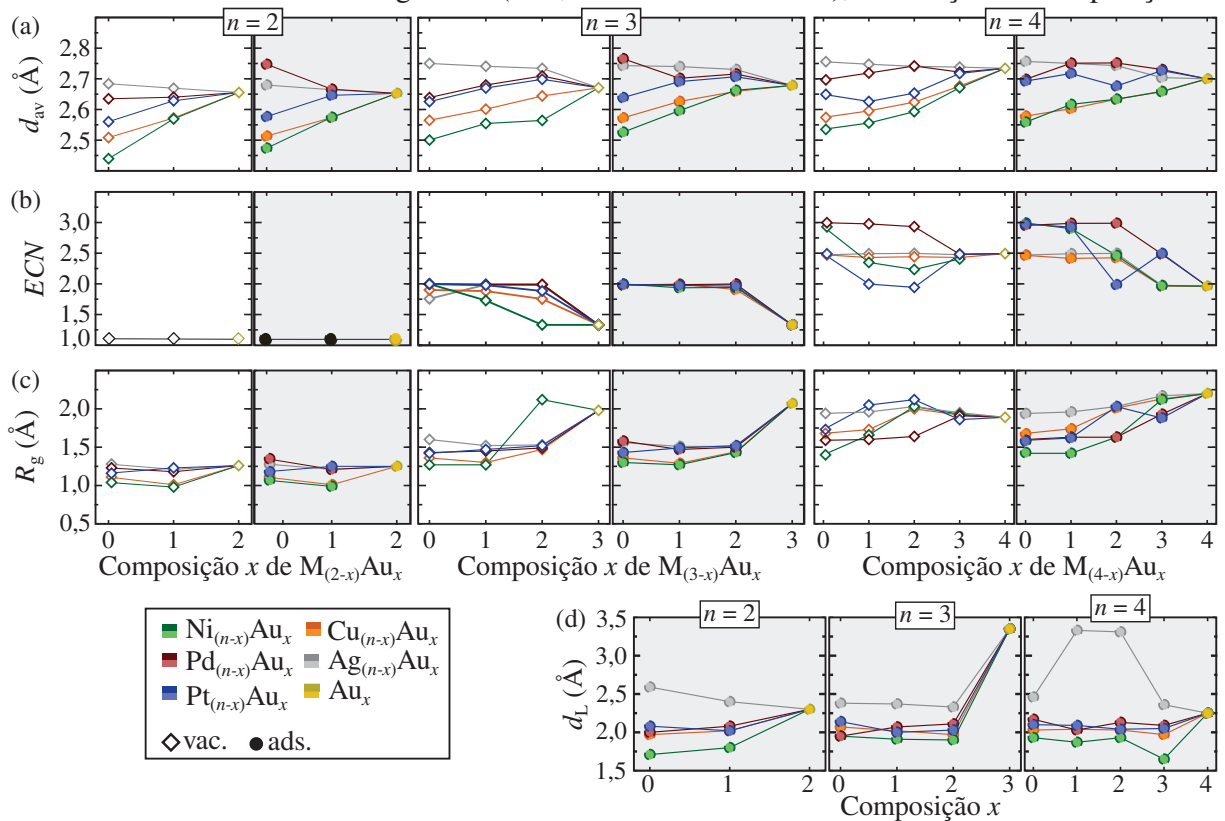
Nossos resultados sobre a estabilidade termodinâmica corroboram as tendências observadas na estabilidade de adsorção e as observações para os adátomos, evidenciando que as ligas de Au com maiores valores de  $E_{\text{ads}}$ , particularmente aquelas envolvendo metais do Grupo 10, são as mais impactados pela adsorção. Os efeitos da superfície manifestam-se de duas formas

principais: primeiramente, ao aumentar a estabilidade de ligas que já são termodinamicamente favoráveis; e, em segundo lugar, ao promover a formação de ligas que seriam desfavoráveis na fase gasosa, prevenindo a segregação na superfície de Gr. Isso revela uma influência marcante da superfície na favorabilidade da formação dessas ligas. Adiante, abordaremos as justificativas estruturais e eletrônicas tanto para o efeito de superfície na estabilidade termodinâmica, como as tendências da estabilidade adsorviva aqui observados.

### 4.3.3 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Visando caracterizar as propriedades estruturais dos sistemas adsorvidos, analisamos novamente o  $d_{av}$ ,  $ECN$ ,  $R_g$  e a  $d_L$  em função da composição  $x$  dos clusters  $M_{(n-x)}Au_x$  conforme definido nas Eq. 3.37 e 3.38. A Figura 11 apresenta esses resultados, destacando em cinza os dados referentes aos sistemas adsorvidos em comparação com os respectivos sistemas vac., a fim de facilitar a visualização das alterações estruturais induzidas pela interação com o substrato.

FIGURA 11. (a) Comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ), (b) número efetivo de coordenação ( $ECN$ ) e (c) raio de giro ( $R_g$ ) e (d) distância do cluster ao grafeno ( $d_L$ ) calculados para dímeros ( $n = 2$ ), trímeros ( $n = 3$ ) e tetrâmeros ( $n = 4$ ) em fase gasosa no vácuo (vac.) e adsorvidos em grafeno (ads., destacados em cinza), em função da composição  $x$ .



Fonte: O autor.

Partindo da avaliação das distâncias de ligação que está mostrada na Figura 11(a), o comportamento geral para clusters unários e binários é aumentar a  $d_{av}$  quando o sistema é adsorvido. Observa-se um aumento notável para  $Pd_2/Gr$  e  $Pd_3/Gr$  (em torno de 0,10 Å) que

se deve ao fato de possuírem mais pontos de contato com o Gr (2 e 3, respectivamente) em comparação com outros clusters puros de mesma atomicidade. Isso mostra que o comprimento da ligação M–M é afetado consideravelmente quando ambos os M estão ligados ao Gr. Para as ligas, observa-se que, para composições com poucos átomos de Au, a adsorção tem um efeito menor no aumento de  $d_{av}$ . No entanto, para maiores valores de  $x$ , esse efeito é mais pronunciado. Tal comportamento é atribuído ao fato de que, apesar do aumento no comprimento das ligações M–M na adsorção, todas as ligações M–Au tornam-se mais curtas, havendo uma compensação de ambos e minimizando o impacto na  $d_{av}$ . Contudo, o comprimento das ligações Au–Au também aumenta na adsorção, de modo a não haver mais tal compensação em maiores composições  $x$  e ocasionando um maior impacto na  $d_{av}$ .

A variação da  $ECN$  para os clusters adsorvidos, mostrada na Figura 11(b), ocorre devido à mudança na morfologia quando comparada no vácuo. Em geral, há um aumento na coordenação, pois algumas configurações menos coordenadas (como um losango) em fase gasosa tornam-se configurações mais compactas (como um tetraedro) quando adsorvidas. No entanto, nenhum cluster com morfologia compacta no vácuo torna-se planar ao se adsorver. Ademais, as morfologias dos tetrâmeros unários e binários podem ser identificadas como tetraédrica, losangular ou *capped-triangular* se o  $ECN$  estiver em torno de 3,00, 2,50 e 2,00, respectivamente.

Em relação ao  $R_g$ , a adsorção dos clusters promove um sutil aumento que segue a tendência observada para  $d_{av}$ , como é mostrado na Figura 11(c). Apenas o sistema  $Ni_1Au_2$  é exceção a esse comportamento, pois, ao passar da fase gasosa para ads., muda sua configuração angular para uma triangular, que promove maior  $R_g$ .

A distância de ligação  $d_L$ , mostrada na Figura 11(d), continua majoritariamente dependente do sítio em que o átomo M está inserido (como discutido na Seção 4.1). Os sistemas de Ni são os únicos capazes de se adsorver em H, e, para aqueles que o fazem, a distância em relação ao Gr é de aproximadamente 1,75 Å. Observa-se uma variação maior nas  $d_L$  dos sistemas que aderem ao sítio B quando comparados aos vistos na Seção 4.1, que estão relacionadas não apenas à variação do raio atômico de M, mas também à coordenação desses átomos. Se os átomos M diretamente ligados ao C estiverem altamente coordenados com outros metais do cluster, a distância de ligação M–C tende a aumentar ligeiramente, causando o fenômeno observado. Dessa forma, a  $d_L$  dos clusters adsorvidos pelos sítios B varia em uma faixa de 1,90 a 2,30 Å. Acima de 2,50 Å, a distância permanece associada à adsorção nos sítios T. Além disso, existe a possibilidade de não haver pontos de contato do cluster com o Gr (configuração 0-*fold*), como observado para  $Au_3$ ,  $Ag_1Au_3$  e  $Ag_2Au_2$ , onde a  $d_L$  chega a 3,50 Å. Mesmo com essa grande diferença na  $d_L$  entre a adsorção nos sítios T e 0-*fold*, observamos pouca variação na  $E_{ads}$ . Isso também indica que ambas as configurações estão associadas a um processo de fisissorção.

#### 4.3.4 PROPRIEDADES ELETRÔNICAS

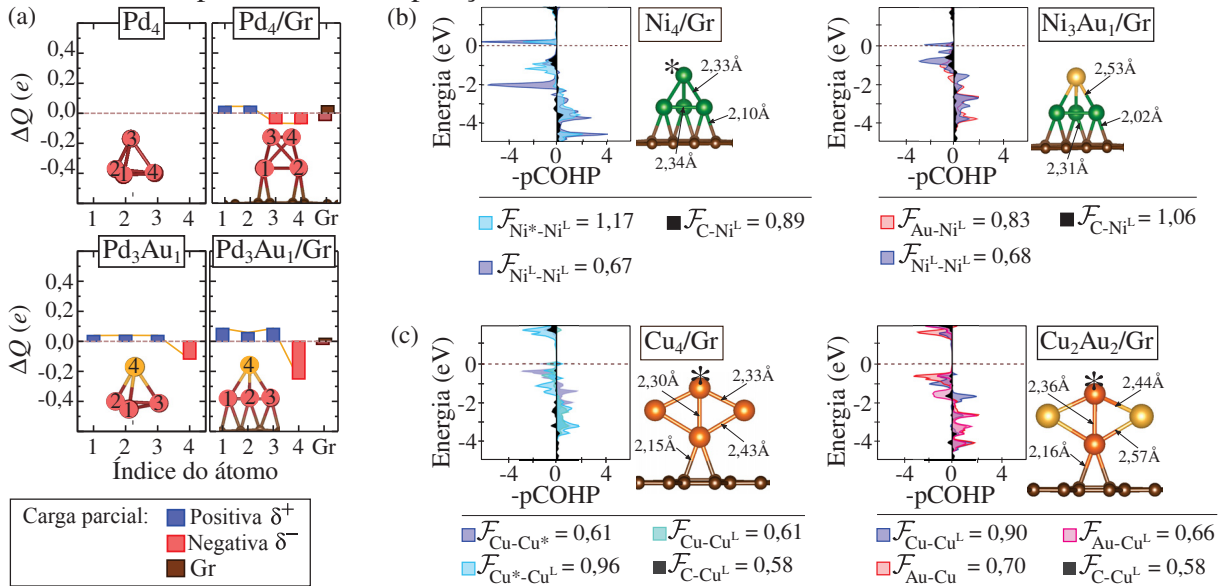
Com o objetivo de compreender as tendências de estabilidade termodinâmica e adsortiva discutidas na Seção 4.3.1, aplicamos a mesma estrutura de análise das propriedades eletrônicas apresentada na Seção 4.2.3 aos sistemas adsorvidos  $M_{(n-x)}Au_x$  Gr. Nesse contexto, investigamos as ligações metal-metal e metal-Gr considerando as contribuições eletrostáticas, avaliadas pelas cargas DDEC6 e Bader (disponível nas Figuras A.4-A.6), e as contribuições covalentes, quantificadas por cálculos da força das ligações covalentes ( $|\mathcal{F}_{M-Au, Au-Au, M-M, C-M}|$ ), obtidas pela integração dos valores de COHP (disponível nas Figuras A.12-A.16). Semelhantemente à Seção 4.2.3, tomamos aqui alguns sistemas como exemplos para discutir a tendência geral do comportamento para todas as ligas.

Na Figura 12(a), mostramos os sistemas  $Pd_4$  e  $Pd_3Au_1$ , em condições de vácuo e adsorção, para ilustrar o impacto da interação com a superfície na distribuição de carga dos clusters. A adsorção no Gr induz a formação de sítios parcialmente iônicos, mesmo em clusters com ligações inicialmente não polarizadas. Por exemplo, em  $Pd_4$ , os átomos ligados diretamente ao Gr ( $Pd^L$ ) adquirem caráter catiônico ( $+0,05 e$ ), enquanto os átomos mais expostos tornam-se ligeiramente aniônicos ( $-0,07 e$ ). A notação sobrescrita  $L$  indica os átomos de metal ligados ao Gr. Nas ligas contendo Au, a adsorção ocorre predominantemente via sítios metálicos catiônicos ( $M^{\delta+}$ ), o que intensifica a polarização das ligações  $M^{L\delta+} - Au^{\delta-}$ . Esse efeito resulta em um aumento das contribuições eletrostáticas no sistema metálico, levando, no caso, ao Au em  $Pd_3Au_1$  adquirir uma carga de  $-0,15 e$  ao transitar da fase gasosa para o estado adsorvido. Adicionalmente, os átomos  $M^L$  apresentam comportamentos distintos, podendo ser ligeiramente aniônicos ( $M^{L\delta-}$ , como observado em  $Ni_2, Pt_2, Au_2, Ag_2, Pt_4, Pt_3Au_1, Pt_2Au_2, Pt_1Au_3$ ) ou catiônicos ( $M^{L\delta+}$  em outros casos). Entre esses, o comportamento aniônico é mais frequente em sistemas unários, destacando a influência da composição na distribuição de carga em sistemas adsorvidos.

Além do aumento das contribuições eletrostáticas  $M^{L\delta+}/Gr$ , a maior estabilidade adsortiva observada nas ligas em comparação com os clusters unários pode ser explicada pelo aumento de  $|\mathcal{F}_{C-M^L}|$ , que ocorre após a incorporação de Au. Na Figura 12(b) exemplificamos esse comportamento para o sistema de  $Ni_4$ , onde a substituição de um átomo de Ni exposto por Au intensifica a força de ligação  $|\mathcal{F}_{C-Ni^L}|$ , com um incremento de 0,17 eV. Por outro lado, nem sempre esse efeito se manifesta, como mostramos para  $Cu_2Au_2/Gr$  na Figura 12(c). Nesse caso, destacamos que a substituição dos átomos de Cu laterais e expostos por Au não resulta em alterações significativas na  $|\mathcal{F}_{C-Cu^L}|$ . Esse comportamento pode ser atribuído à presença de outros metais a não ser o Au como único elemento nos sítios expostos da morfologia, o que limita o impacto na força de interação direta com o Gr. Ainda assim, observa-se um aumento na  $E_{ads}$  para  $Cu_2Au_2/Gr$  em relação a  $Cu_4/Gr$ , com um incremento de  $-0,09 eV$ , que está associado a contribuições eletrostáticas, no qual há uma maior carga catiônica no  $Cu^{L\delta+}$ , que aumenta em  $+0,10 e$ , conforme indicado na Figura A.6.

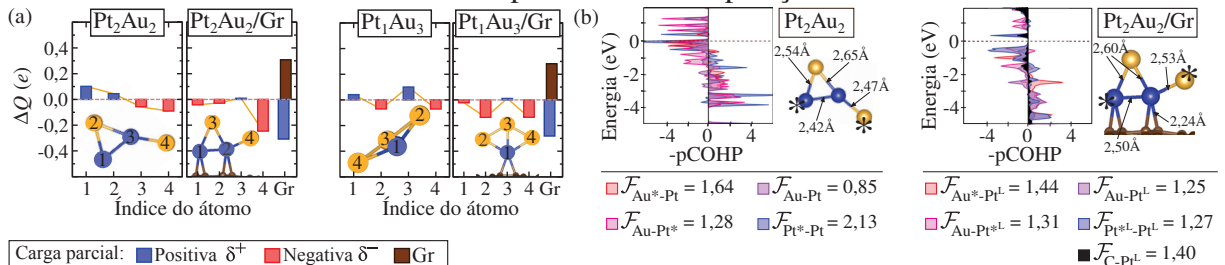
Em relação à termodinâmica da formação de ligas, a estabilização após a adsorção está

FIGURA 12. (a) População de carga DDEC6 para cada átomo indexado nos clusters  $\text{Pd}_4$  e  $\text{Pd}_3\text{Au}_1$ , tanto na fase gasosa quanto adsorvidos em grafeno. (b) Análise COHP para interações M–M, M–Au e C–M nos sistemas  $\text{Ni}_4/\text{Gr}$  e  $\text{Ni}_3\text{Au}_1/\text{Gr}$ . (c) Análise COHP para interações M–M, M–Au e C–M nos sistemas  $\text{Cu}_4/\text{Gr}$  e  $\text{Cu}_2\text{Au}_2/\text{Gr}$ . A força das ligações covalentes,  $|\mathcal{F}_{\text{M-Au,Au-Au,M-M,C-M}}|$ , é derivada da integração dos valores de COHP (ICOHP), apresentados em eV e normalizados pelo número de ligações equivalentes. A notação  $^L$  indica os átomos de metal ligados ao Gr, enquanto o asterisco (\*) denota configurações onde um dado elemento apresenta uma disposição estrutural não semelhante.



Fonte: O autor.

FIGURA 13. (a) População de carga DDEC6 para cada átomo indexado no cluster  $\text{Pt}_2\text{Au}_2$  e  $\text{Pt}_1\text{Au}_3$ , tanto na fase gasosa quanto adsorvidos em grafeno. (b) Análise COHP para  $\text{Pt}_2\text{Au}_2$  na fase gasosa e no estado adsorvido, onde a força da ligação covalente,  $|\mathcal{F}_{\text{Pt-Au,Au-Au,Pt-Pt,C-Pt}}|$ , é obtida pela integração dos valores COHP (ICOHP), expressos em eV e normalizados pelo número de ligações equivalentes. A notação  $^L$  indica os átomos de metal ligados ao Gr, enquanto o asterisco (\*) denota configurações onde um dado elemento apresenta uma disposição estrutural não semelhante.



Fonte: O autor.

intrinsecamente associada ao aumento das interações eletrostáticas entre os metais no cluster, mediadas pelo efeito de superfície do Gr. No entanto, no caso das ligas PtAu, observa-se um mecanismo de estabilização distinto devido à competição por carga entre Pt e Au. A adsorção

intensifica o caráter aniônico de todos os sítios do cluster, como exemplificado em  $\text{Pt}_2\text{Au}_2/\text{Gr}$  na Figura 13(a), que retira  $-0,30 e$  da superfície e resulta na formação de  $\text{Pt}_2\text{Au}_2^{\delta-}/\text{Gr}$ . Esse aumento na densidade eletrônica promove o enfraquecimento das interações covalentes  $|\mathcal{F}_{\text{Pt}^*-\text{Pt}}|$ , com uma redução de  $0,86 \text{ eV}$  devido à adsorção, como ilustrado na Figura 13(b). Tal enfraquecimento é crucial, pois favorece a formação da liga ao suprimir a tendência de segregação observada na fase gasosa, ao estabelecer  $|\mathcal{F}_{\text{Au-Pt}}| > |\mathcal{F}_{\text{Pt-Pt}}|$ . Adicionalmente, o enfraquecimento das interações covalentes  $|\mathcal{F}_{\text{M}^L-\text{M}^L}|$  é um comportamento geral observado em todos os clusters unários e binários investigados, reforçando o impacto da superfície no controle da estabilidade das ligas. Este fenômeno está detalhado nas Figuras A.12-A.16.

A estabilidade das misturas durante a adsorção está, portanto, intimamente ligada ao enfraquecimento das ligações covalentes homonucleares ( $\text{M}-\text{M}$  e  $\text{Au}-\text{Au}$ ) em detrimento das ligações heteronucleares  $\text{M}-\text{Au}$ . Na mudança para a fase adsorvida, as interações  $\text{M}-\text{Au}$  tornam-se dominantes, o que é um fator chave para a estabilidade termodinâmica das ligas. Além disso, o contato com o substrato de Gr exerce uma influência adicional, intensificando a polarização nas ligações  $\text{M}^{\text{L}\delta+}-\text{Au}^{\delta-}$ , o que aumenta substancialmente a contribuição eletrostática para a estabilidade da liga. Esse fenômeno de polarização não apenas favorece a adesão mais forte dos metais à superfície do Gr, mas também previne a segregação do Au, uma tendência observada em alguns sistemas não adsorvidos.

#### 4.4 POTENCIAL CATALÍTICO

Para fornecer uma visão quantitativa sobre o potencial catalítico dos clusters unários e ligas baseadas em Au, o modelo do centro da banda  $d$  ( $\varepsilon_d$ ) foi utilizado, conforme discutido na Seção 3.8. Esse modelo estabelece uma correlação entre a posição da energia da banda  $d$  e a reatividade química dos sistemas, o que é fundamental para entender seu comportamento catalítico. Considerando os processos de reação HER e OER, buscamos avaliar o desempenho dos clusters e ligas em comparação com nanocatalisadores recentemente desenvolvidos para esses fins. Esses nanocatalisadores foram objeto de sínteses experimentais e caracterizações teóricas de suas estruturas eletrônicas, como descrito em estudos recentes.<sup>179–184</sup> A Tabela 1 compila as informações sobre a posição do  $\varepsilon_d$  para os catalisadores em questão, cujos valores serviram como base para propormos uma faixa ótima de  $\varepsilon_d$  entre  $-1,0 \text{ eV}$  a  $-2,0 \text{ eV}$  para aplicações em HER, OER. Segundo o princípio de Sabatier, um processo catalítico eficiente exige uma interação equilibrada entre o catalisador e os reagentes, de modo que a ligação não seja nem muito forte nem muito fraca. Um  $\varepsilon_d$  dentro da faixa proposta indica uma energia de ligação ideal que facilita a cinética dessas reações, evitando uma adsorção excessiva que poderia dificultar a liberação do produto. Essa faixa de  $\varepsilon_d$  sugere uma interação adequada para acelerar as taxas de reação sem comprometer o ciclo catalítico global, otimizando a eficiência do catalisador.

Os valores de  $\varepsilon_d$  para nossos clusters unários e de liga, tanto na fase gasosa quanto adsorvidos em grafeno, são apresentados na Figura 14, com a região sombreada em rosa

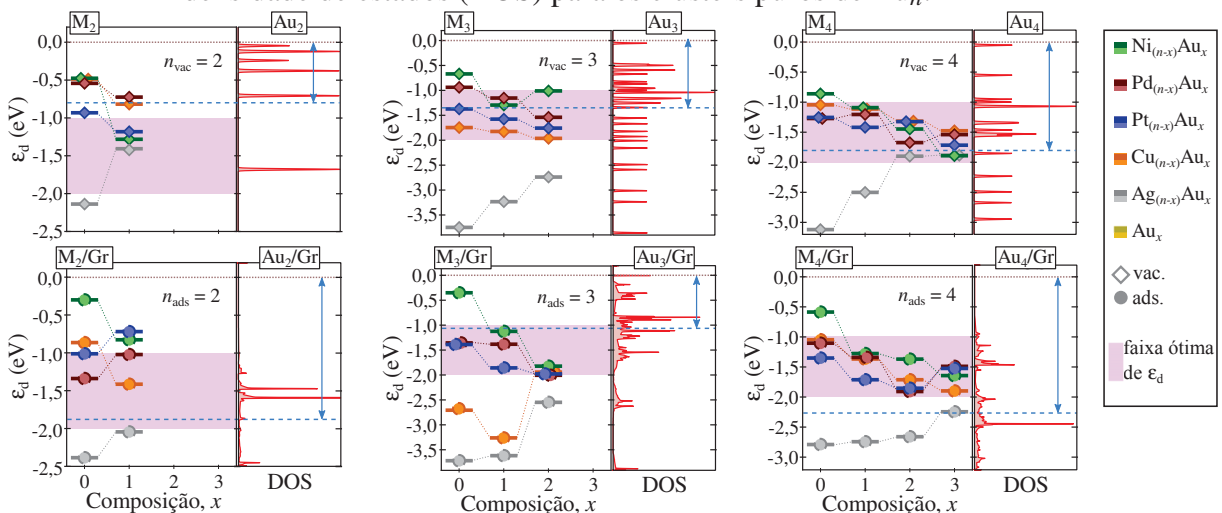
TABELA 1. Catalisadores recentemente referenciados envolvidos em reações de evolução de hidrogênio (HER), reações de evolução de oxigênio (OER) e reações de redução de oxigênio (ORR) com seus respectivos centros de banda  $d$  ( $\varepsilon_d$ ).

Catalisadores	Tipo de Reação	$\varepsilon_d$ (eV)
Clusters de Ru ( $\sim 1,0$ a $3,0$ nm) <sup>181</sup>	HER	$-1,60$ a $-1,80$
Pt–Ni@Pt <sub>D</sub> /G (nanopartículas com $\sim 3,0$ a $5,0$ nm) <sup>183</sup>	ORR	$-1,90$ a $-1,14$
Mo–WC@NCS (nanopartículas com $\sim 5,0$ nm) <sup>182</sup>	HER	$-1,22$
MoC/Co–N–C–600 <sup>180</sup>	OER	$-1,90$
Sulfeto de Ni dopado com VFe <sup>179</sup>	HER e OER	$-0,97$
Nanopartículas CoNi ( $10,8 \pm 0,5$ nm) <sup>184</sup>	OER	$-2,08$

Fonte: O autor.

representando a faixa ótima de  $\varepsilon_d$ . A incorporação de Au nos sistemas unários  $M_n$  desloca gradualmente seus valores de  $\varepsilon_d$  para essa faixa ótima. Por exemplo,  $Ni_3$  tem um valor de  $\varepsilon_d$  mais próximo de  $E_f$  em  $-0,34$  eV. Em contraste, a inclusão de Au resulta em valores de  $\varepsilon_d$  de  $-1,11$  eV e  $-1,80$  eV para  $Ni_2Au_1$  e  $Ni_1Au_2$ , respectivamente. Isso demonstra que Au aprimora as propriedades catalíticas do metal M na maioria dos sistemas, modulando efetivamente o  $\varepsilon_d$  para aproximá-lo do valor do  $Au_n$  puro.

FIGURA 14. Centro da banda  $d$  ( $\varepsilon_d$ ) para dímeros, trímeros e tetrâmeros de clusters unários e ligas baseada em Au, nas condições de fase gasosa (vac.) e adsorvidos em grafeno (ads.). As cores verde, vermelha, azul, laranja e prata representam as composições dos clusters  $M_{(n-x)}Au_x$  com  $M = Ni, Pd, Pt, Cu$  e  $Ag$ , respectivamente. Para todas as atomicidades, tanto nos estados vac. quanto ads., é também fornecida a densidade de estados (DOS) para os clusters puros de  $Au_n$ .



Fonte: O autor.

No entanto, essa modulação não é observada nas ligas PtAu. Tanto nas condições de vácuo quanto adsorvidas, essa aproximação ocorre apenas para  $n = 4$ , enquanto um comportamento

contrastante é observado para clusters com 2 e 3 átomos. Uma interrupção na relação linear de modulação do Au nas ligas induzida pela superfície indica que a extensão do  $\varepsilon_d$  pode aumentar ou diminuir, influenciada pelos valores de  $\varepsilon_d$  em mudança dos sistemas  $M_n$ . Por exemplo,  $Ni_n$  exibe um  $\varepsilon_d$  próximo ao  $E_f$  após a adsorção. Em contraste,  $Au_x$  se afasta ainda mais, aumentando a diferença entre seus valores de  $\varepsilon_d$  e intensificando a modulação da liga NiAu pelo Au. De maneira semelhante, os valores de  $\varepsilon_d$  para  $Ag_4/Gr$  e  $Au_4/Gr$  estão próximos, reduzindo, assim, a extensão da modulação do Au nas ligas AgAu.

De fato, a partir da análise dos trímeros e tetrâmeros, observamos que todas as ligas de Au com metais do Grupo 10 (Ni, Pd, Pt) consistentemente têm seus valores de  $\varepsilon_d$  dentro da faixa ótima, o que as posiciona como candidatas promissoras a catalisadores para aplicações em HER, OER e ORR. Por outro lado, isso já não é bem observado para o Grupo 11 (Cu, Ag), principalmente para as ligas de AgAu, que nunca ocupam essa posição na faixa de tamanho aqui analisado.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo abordou os desafios relacionados à estabilidade dos nanoclusters à base de Au, com foco em sua aplicação como catalisadores heterogêneos, nas quais o ancoramento ao substrato desempenha um papel fundamental. Para investigar essas questões, empregamos uma abordagem fundamentada em cálculos *ab initio*, com base na teoria do funcional da densidade (DFT) e correções semi-empíricas de van der Waals do tipo D3. Essa abordagem nos permitiu avaliar a estabilidade adsorviva e termodinâmica, assim como o potencial catalítico de clusters à base de Au, ligados a metais dos Grupos 10 (Ni, Pd, Pt) e 11 (Cu, Ag), sobre grafeno (Gr) puro. Partindo de átomos individuais adsorvidos, avançamos para a análise de clusters  $M_{(n-x)}Au_x$  com atomicidade  $n = 2 - 4$  em toda a faixa de composição ( $0 < x < n$ ), mantendo os sistemas unários  $M_n$  e  $Au_n$  como referência.

Nossos resultados indicam que as ligas do Grupo 10 apresentam uma adesão aprimorada à superfície, demonstrando uma maior energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), em módulo, comparado aos clusters puros de  $Au_n$ . Essa maior eficácia pode ser atribuída ao menor raio atômico dos metais do Grupo 10, que facilita a adsorção em sítios capazes de promover interações mais eficazes com o Gr, particularmente nos sítios das ligações C–C (B) e nas cavidades hexagonais de carbono (H). Além disso, a eletronegatividade desempenha um papel crucial; os átomos de metais de transição mais próximos à eletronegatividade do C exibem contribuições covalentes mais fortes nas ligações M–C.

A adsorção das ligas ocorre por meio do metal M, que permanece ligado ao Gr, enquanto o Au permanece exposto, formando uma estrutura parcialmente iônica do tipo ponte  $Au^{\delta-} - M^{\delta+}/Gr$ , que é mais polarizada em comparação com o cluster na fase gasosa. As ligações M–C são reforçadas pela incorporação de Au, como evidenciado pela maior  $|E_{ads}|$  das ligas  $M_{(n-x)}Au_x$  em comparação com suas contrapartes unárias  $M_n$ .

Uma análise termodinâmica da tendência de mistura entre M e Au, avaliada por meio da energia de excesso, revelou que a formação de ligas é termodinamicamente favorável sobre Gr. As ligas, inicialmente estáveis na fase gasosa, tornam-se ainda mais estáveis após a adsorção, enquanto aquelas com tendências de segregação de fase apresentam uma mistura termodinamicamente favorável. O mecanismo de estabilização é conduzido pelo enfraquecimento das interações covalentes e eletrostáticas nas ligações homonucleares ( $M^{\delta+} - M^{\delta+}$  e  $Au^{\delta-} - Au^{\delta-}$ ), que são compensadas pelo fortalecimento covalente das ligações heteronucleares M–Au e pela atração eletrostática entre  $Au^{\delta-}$  e  $M^{\delta+}$ . Este balanço energético resulta em forças de ligação  $|\mathcal{F}_{M-Au}|$  superiores a  $|\mathcal{F}_{Au-Au}|$  e  $|\mathcal{F}_{M-M}|$  contribuindo para a estabilidade termodinâmica das ligas adsorvidas.

Particularmente, apenas as ligas PtAu apresentam um enfraquecimento generalizado

em todas as ligações entre os metais do cluster, devido à competição por carga entre Pt e Au, que possuem eletronegatividades semelhantes. No entanto, as ligações Pt–Pt são as mais enfraquecidas na liga, em grande parte devido ao seu contato direto com o Gr. A adsorção de  $\text{Pt}_{(n-x)}\text{Au}_x$  permite que a liga extraia carga da superfície do Gr, resultando em um cluster parcialmente carregado,  $(\text{PtAu})^{\delta-}/\text{Gr}$ , o que torna a formação da liga termodinamicamente favorável.

Além de estabilizar o Au sobre Gr, essas ligas desempenham um papel crucial na obtenção de propriedades catalíticas comparáveis às das nanoestruturas puras de Au para aplicações em catálise heterogênea. Utilizando o modelo da banda  $d$ , empregamos o centro da banda  $d$  ( $\varepsilon_d$ ) para avaliar o potencial catalítico dos sistemas unários e analisamos como ele varia com o aumento da incorporação de Au. Observamos que a modulação de  $\varepsilon_d$  nas ligas por Au desloca o valor de  $\varepsilon_d$  para mais próximo ao observado em sistemas puros de Au, dentro de uma faixa ótima para aplicações em reações de evolução de hidrogênio (HER) e oxigênio (OER), evidenciando a sobreposição nas propriedades catalíticas entre Au e suas ligas.

Assim, as ligas do Grupo 10 emergem como candidatos promissores para catálise em reações HER e OER, essenciais para a produção de  $\text{H}_2$  via eletrólise da água. E no intuito de desenvolver catalisadores mais ambientalmente corretos, as ligas de NiAu se destacam, dado que o Ni é mais acessível economicamente do que a Pt e não apresenta a toxicidade associada ao Pd. Portanto, nossos resultados demonstram que a formação de ligas à base de Au é uma estratégia eficiente para estabilizar nanoestruturas de Au em substratos de baixa afinidade, preservando ao mesmo tempo um potencial catalítico competitivo.

## 6 PRODUÇÃO ACADÊMICA

### 6.1 ARTIGOS PUBLICADOS

- *The effect of different energy portions on the 2D/3D stability swapping for 13-atom metal clusters.* Guedes-Sobrinho, Diego; Orenha, Renato P.; Parreira, Renato L. T.; Nagurniak, Glaucio R.; Da Silva, Gabriel R.; Piotrowski, Maurício J. **PCCP**, v. 24, n. 11, p. 6515-6524, 2022. DOI: <<https://doi.org/10.1039/D2CP00148A>>
- *Theoretical Study of the Structural and Excitonic Properties of Black Phosphorous: From the First Principles to the Semi Empirical Approach.* Guedes-Sobrinho, Diego; Caldeira Rego, Celso Ricardo; Da Silva, Gabriel; Da Silva, Henrique; Wenzel, Wolfgang; Piotrowski, Maurício; Cavalheiro Dias, Alexandre. **J. Phys. Chem. C**, v. 128, n. 17, p. 7242–7251, 2024. DOI: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c08414>>
- *Investigating Molecular Adsorption on Graphene-Supported Platinum Subnanoclusters: Insights from DFT + D3 Calculations.* Felix, João Paulo Cerqueira; Da Silva, Gabriel Reynald; Nagurniak, Glaucio R.; Dias, Alexandre C.; Orenha, Renato P.; Rêgo, Celso R. C.; Parreira, Renato L. T.; Guedes-Sobrinho, Diego; Piotrowski, Maurício J. **ACS Omega**, v. 9, n. 39, p. 41067–41083, 2024. DOI: <<https://doi.org/10.1021/acsomega.4c07017>>
- *Workflow-Driven Catalytic Modulation from Single-Atom Catalysts to Au–Alloy Clusters on Graphene.* Da Silva, Gabriel Reynald; Felix, João P. Cerqueira; Dias, Alexandre C.; Rêgo, Celso R. C.; Bastos, Carlos Maciel de O.; Piotrowski, Maurício J.; Guedes-Sobrinho, Diego. **Sci. Rep.**, 2025. DOI: <<https://doi.org/10.1038/s41598-025-85891-6>>

### 6.2 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

- Apresentação de pôster. Título: *Design of supported bimetallic clusters: an ab initio study of stability and catalytic potential.*  
LatinXChem, 2023.
- Apresentação oral. Título: *Design de clusters bimetálicos suportados: um estudo ab initio da estabilidade e do potencial catalítico.*  
29ª edição da Reunião da Sociedade Brasileira de Química - Regional Sul (SBQSul). Pelotas/RS, 2023.  
\*Recebeu menção honrosa e o prêmio de apresentação oral de revistas conjuntas da Royal Society of Chemistry na área de Físico-Química.

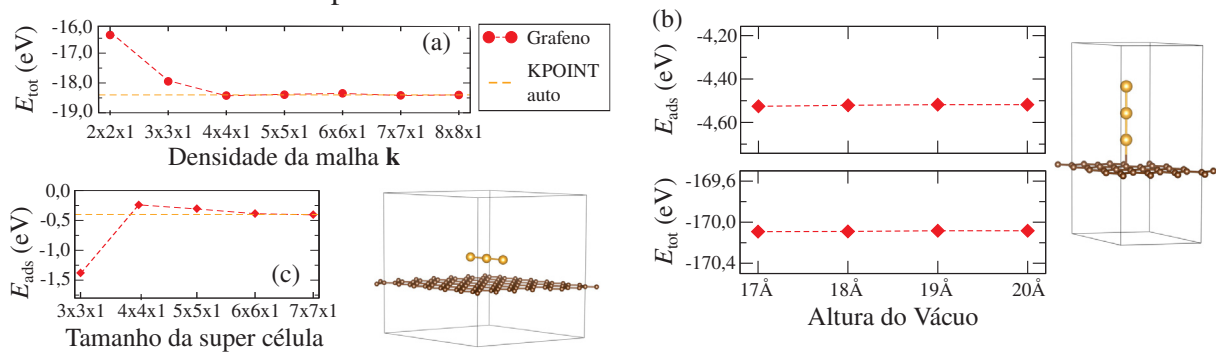
- Apresentação de pôster. Título: *Design* de clusters bimetálicos suportados: um estudo *ab initio* da estabilidade e do potencial catalítico.  
V Escola de Verão de Física de Curitiba – UFPR. Curitiba/PR, 2024.
- Apresentação de pôster. Título: *Design De Clusters Bimetálicos Suportados: Um Estudo Ab Initio Da Estabilidade E Do Potencial Catalítico*.  
XVI Workshop em Física Molecular e Espectroscopia. Curitiba/PR, 2024.  
\*Recebeu o prêmio de melhor pôster.
- Apresentação de pôster. Título: *Stability and catalytic potential modulation of Au-alloys clusters supported on graphene*.  
10º Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular. Pirenópolis/GO, 2024.
- Apresentação oral. Título: *Design* de clusters suportados baseados em Pt e ligas de Au: um estudo *ab initio* da estabilidade e do potencial catalítico.  
30ª edição da Reunião da Sociedade Brasileira de Química - Regional Sul (SBQSul). Blumenau/SC, 2024.  
\*Recebeu o prêmio de melhor apresentação oral na área de Físico-Química.

## APÊNDICE A.1 – RESULTADOS ADICIONAIS

### A.1 TESTE DE CONVERGÊNCIA

Os parâmetros relacionados ao tamanho da supercélula de grafeno, à altura do vácuo e à densidade da malha  $\mathbf{k}$ , utilizados na construção inicial dos sistemas adsorvidos, foram determinados por meio de testes de convergência, cujos resultados encontram-se ilustrados na Figura A.1. Ademais, os projetores empregados pertencem à família GW do código VASP, descrevendo a valência dos átomos conforme segue: C ( $2s^2, 2p^2$ ), Ni ( $3d^8, 4s^2$ ), Pd ( $4d^9, 5s^1$ ), Pt ( $5d^9, 6s^1$ ), Cu ( $3d^{10}, 4s^1$ ), Ag ( $4d^{10}, 5s^1$ ) e Au ( $5d^{10}, 6s^1$ ).

FIGURA A.1. (a) Teste da densidade da malha  $\mathbf{k}$  para uma célula unitária de grafeno. (b) Teste da altura do vácuo para evitar interações verticais entre as réplicas das camadas do grafeno. (c) Teste do tamanho da super célula para evitar interações laterais entre as réplicas dos clusters.



Fonte: O autor.

### A.2 ENERGIA RELATIVA PARA TODOS OS ISÔMEROS CONVERGIDOS

Dada a possibilidade de múltiplos isômeros representando as estruturas mais estáveis de um dado cluster, um desafio considerável é mapear a superfície de energia potencial para identificar as configurações de menor energia (mínimos globais) e seus estados metaestáveis associados (mínimos locais). Como as estruturas de menor energia podem variar dependendo do nível teórico ou dos métodos utilizados, os estados fundamentais encontrados são denominados candidatos para a configuração putativa do mínimo global (*putative global minima configuration* – pGMC). A energia relativa ( $E_{\text{rel}}$ ) é uma maneira de avaliar a estabilidade relativa de possíveis isômeros em comparação com o estado fundamental. Ela é calculada por:

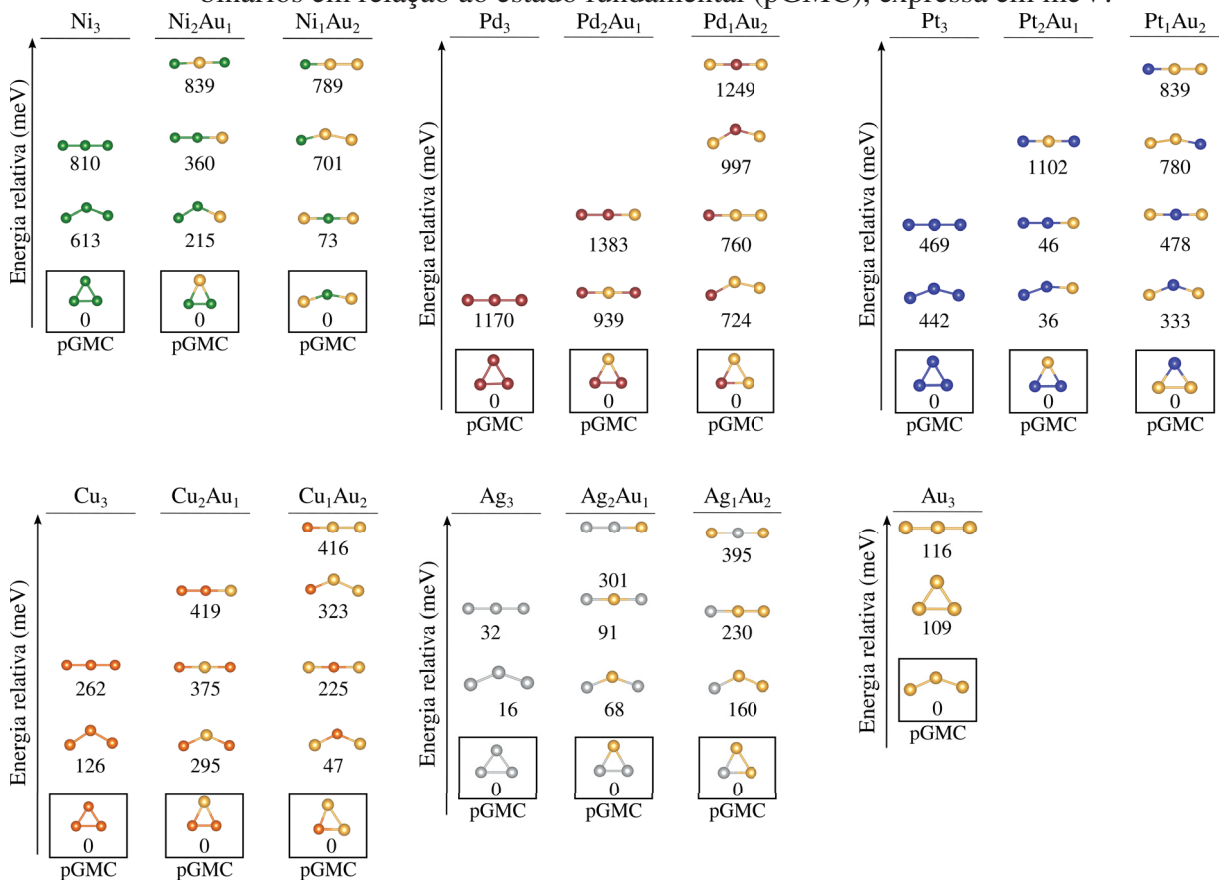
$$E_{\text{rel}} = E_{\text{isomer}} - E_{\text{pGMC}},$$

onde  $E_{\text{pGMC}}$  é a energia do estado fundamental encontrado e  $E_{\text{isomer}}$  é a energia de outro isômero convergido, considerado um estado estável de mais alta energia. A energia relativa ( $E_{\text{rel}}$ ) reflete a diferença de energia entre o mínimo global e um mínimo local na superfície de energia potencial.

Vale ressaltar que  $E_{rel}$  não representa a energia necessária para a transição de uma configuração para outra, já que tal processo envolve superar uma barreira de energia que não foi calculada aqui. Além disso, esse mapeamento está relacionado à probabilidade e à distribuição de formação de um isômero específico. As Figuras A.2 e A.3 ilustram a contribuição deste trabalho para o problema abordado.

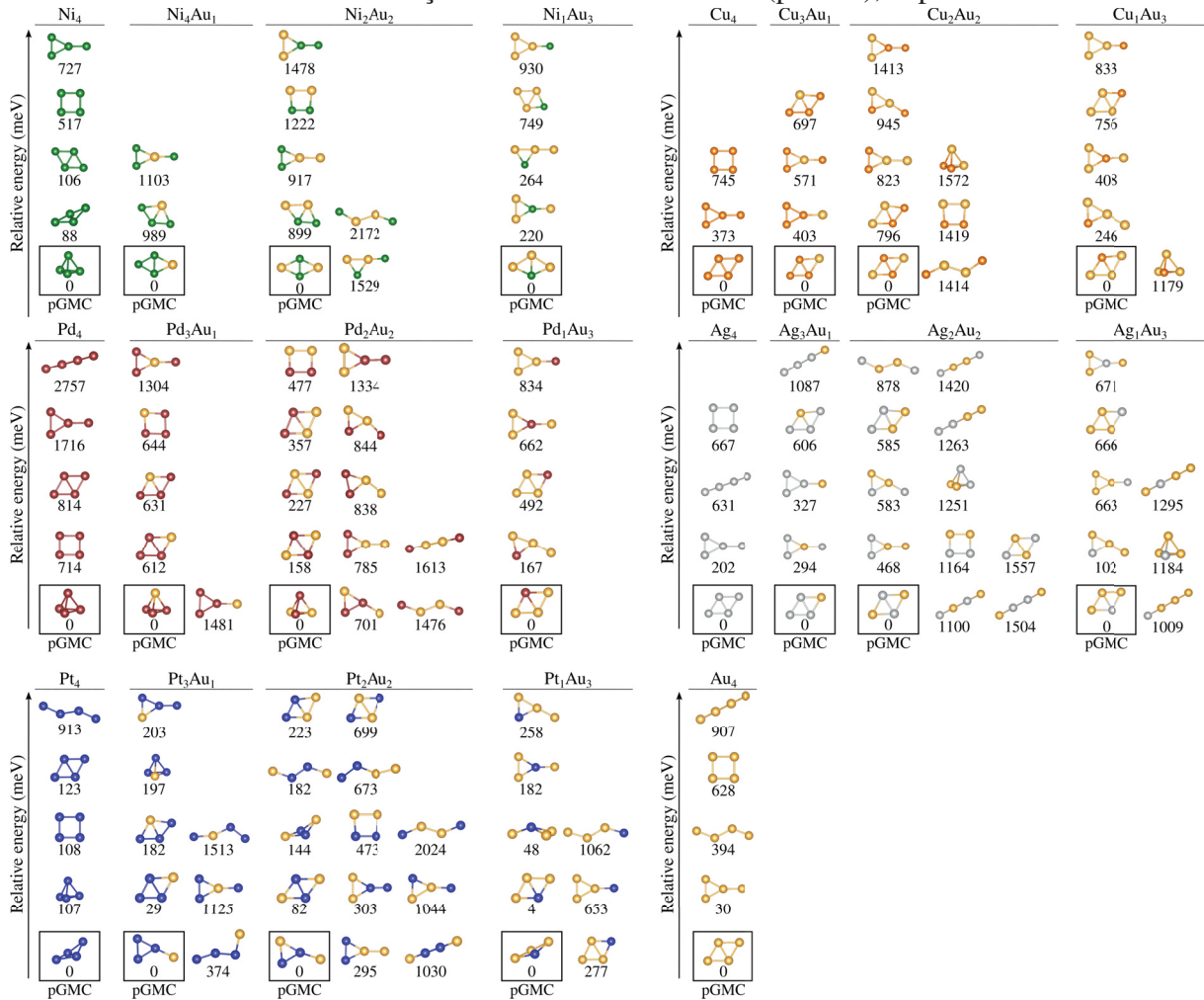
Neste estudo, a metodologia de construção inicial dos isômeros empregada foi baseado nos princípios de *design*, considerando todas as geometrias possíveis e utilizando operações de simetria para eliminar isômeros redundantes. A Tabela A.1 apresenta o número de isômeros construídos e convergidos. É importante destacar que algumas configurações iniciais são instáveis e convergem para outros mínimos locais ou globais, sendo, portanto, descartadas.

FIGURA A.2. Energia relativa ( $E_{rel}$ ) entre isômeros convergidos para trimeros ( $n = 3$ ) unários e binários em relação ao estado fundamental (pGMC), expressa em meV.



Fonte: O autor.

FIGURA A.3. Energia relativa ( $E_{rel}$ ) entre isômeros convergidos para tetrâmeros ( $n = 4$ ) unários e binários em relação ao estado fundamental (pGMC), expressa em meV.



Fonte: O autor.

TABELA A.1. Número de isômeros construídos e estados meta-estáveis convergidos para clusters unários e binários em fase gasosa no vácuo (vac.)

		Isômeros construídos	Isômeros convergidos
vac.	trímeros ( $n = 3$ )	68	59
	tetrâmeros ( $n = 4$ )	236	136

Fonte: O autor.

### A.3 COMPARAÇÃO COM ESTUDOS ANTERIORES

Diversos sistemas investigados nesta dissertação, especialmente os unários, já foram analisados em trabalhos anteriores. Para validar a confiabilidade de nossa metodologia, avaliamos a energia de ligação ( $E_b$ ) para clusters na fase gasosa sob condições de vácuo, bem como a energia de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ) para clusters adsorvidos sobre grafeno, o que possibilitou uma comparação direta com dados teóricos e experimentais disponíveis na literatura, conforme detalhado nas Tabelas A.3–A.6. Os parâmetros foram calculados utilizando as seguintes expressões:

$$E_b = E_{\text{cluster}} - nE_{\text{atom}}, \quad (\text{A.1.1})$$

onde  $E_{\text{cluster}}$ ,  $E_{\text{atom}}$  e  $n$  denotam, respectivamente, a energia do cluster, a energia de um átomo isolado e o número de átomos no cluster; e

$$E_{\text{ads}} = E^{\text{full}} - E_{\text{cluster}}^{\text{vac}} - E_{\text{Gr}}^{\text{pris}}, \quad (\text{A.1.2})$$

onde  $E^{\text{full}}$ ,  $E_{\text{cluster}}^{\text{vac}}$  e  $E_{\text{Gr}}^{\text{pris}}$  correspondem às energias do sistema completo com o cluster adsorvido, do cluster no vácuo e do grafeno *pristine*, respectivamente.

TABELA A.2. Configurações mais estáveis de único átomos ( $n = 1$ ) adsorvidos em grafeno, indicando seus sítios de adsorção preferenciais — *top* (T), *bridge* (B) ou *hollow* (H) — juntamente com a energia de adsorção correspondente ( $E_{\text{ads}}$ ). Os desvios desses valores em relação aos resultados previamente relatados também são fornecidos para comparação.

	Sítio	$E_{\text{ads}}$ (eV)	Referência	Desvio (%)
Au <sub>1</sub> /Gr	T	0,38	0,42 <sup>171</sup> , ~0,40 <sup>178</sup>	9,52 <sup>171</sup> , ~5,00 <sup>178</sup>
Ag <sub>1</sub> /Gr	T	0,23	0,28 <sup>171</sup> , ~0,25 <sup>178</sup>	17,86 <sup>171</sup> , ~8,00 <sup>178</sup>
Cu <sub>1</sub> /Gr	T	0,44	0,58 <sup>172</sup> , 0,55 <sup>171</sup> , ~0,50 <sup>178</sup>	20,00 <sup>171</sup> , 12,00 <sup>178</sup>
Ni <sub>1</sub> /Gr	H	1,57	1,81 <sup>177</sup> , 1,60 <sup>171</sup> , ~1,60 <sup>178</sup>	13,26, 1,88 <sup>171, 178</sup>
Pd <sub>1</sub> /Gr	B	1,31	1,34 <sup>177</sup> , 1,39 <sup>171</sup> , ~1,40 <sup>178</sup>	2,24 <sup>177</sup> , 5,75 <sup>171</sup> , 6,43 <sup>178</sup>
Pt <sub>1</sub> /Gr	B	1,93	1,88 <sup>177</sup> , 1,97 <sup>185</sup> , 1,92 <sup>171</sup> , ~1,90 <sup>178</sup>	2,66 <sup>177</sup> , 2,03 <sup>185</sup> , 0,52 <sup>171</sup> , ~1,58 <sup>178</sup>

Fonte: O autor.

TABELA A.3. Energia de ligação ( $E_b$ ) calculada para as estruturas mais estáveis dos sistemas unários  $Ni_n$ ,  $Pd_n$ ,  $Pt_n$ ,  $Cu_n$ ,  $Ag_n$  e  $Au_n$  (com  $n = 2-4$ ) em fase gasosa, e comparada com trabalhos teóricos e experimentais anteriores.

	$E_b$ para clusters no vac. (eV/n)		
	Este trabalho	Referência	Experimental
$Ni_2$	-1,47	-1,46 <sup>171</sup> , -1,41 <sup>177</sup>	-1,60 <sup>186</sup>
$Ni_3$	-1,81	-1,85 <sup>171</sup> , -1,81 <sup>177</sup>	
$Ni_4$	-2,11	-2,18 <sup>171</sup> , -2,14 <sup>177</sup>	
$Pd_2$	-0,67	-0,68 <sup>171</sup> , -0,66 <sup>177</sup>	-0,66 <sup>186</sup>
$Pd_3$	-1,30	-1,26 <sup>171</sup> , -1,28 <sup>177</sup>	
$Pd_4$	-1,71	-1,73 <sup>171</sup> , -1,69 <sup>177</sup>	
$Pt_2$	-1,90	-1,88 <sup>171</sup> , -1,90 <sup>177</sup>	-1,86 <sup>187</sup>
$Pt_3$	-2,52	-2,45 <sup>171</sup> , -2,46 <sup>177</sup>	
$Pt_4$	-2,83	-2,76 <sup>171</sup> , -2,76 <sup>177</sup>	
$Cu_2$	-1,14	-1,14 <sup>171</sup> , -1,12 <sup>176</sup>	-1,11 <sup>188</sup>
$Cu_3$	-1,24	-1,24 <sup>171</sup> , -1,26 <sup>176</sup>	
$Cu_4$	-1,60	-1,62 <sup>171</sup> , -1,63 <sup>176</sup>	
$Ag_2$	-0,89	-0,89 <sup>171</sup>	-0,89 <sup>188</sup>
$Ag_3$	-0,89	-0,89 <sup>171</sup>	
$Ag_4$	-1,18	-1,19 <sup>171</sup>	
$Au_2$	-1,18	-1,16 <sup>171</sup>	-1,16 <sup>189</sup>
$Au_3$	-1,25	-1,23 <sup>171</sup>	
$Au_4$	-1,57	-1,57 <sup>171</sup>	

Fonte: O autor.

TABELA A.4. Configurações mais estáveis de dímeros ( $n = 2$ ) unários adsorvidos em grafeno, indicando seus sítios de adsorção preferenciais — *top* (T), *bridge* (B) ou *hollow* (H) — juntamente com a energia de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ) em grafeno correspondente. Os desvios desses valores em relação aos resultados previamente relatados também são fornecidos para comparação.

	Sítio	$E_{\text{ads}}$ (eV)	Referência	Desvio (%)
Au <sub>2</sub> /Gr	T	0,81	0,82 <sup>171</sup>	1,22
Ag <sub>2</sub> /Gr	T	0,37	0,43 <sup>171</sup>	13,95
Cu <sub>2</sub> /Gr	B	0,82	0,88 <sup>171</sup>	6,82
Ni <sub>2</sub> /Gr	H	1,57	1,66 <sup>177</sup>	5,42
Pd <sub>2</sub> /Gr	BB	1,86	1,80 <sup>177</sup>	3,33
Pt <sub>2</sub> /Gr	B	1,53	1,42 <sup>177</sup>	7,75

Fonte: O autor.

TABELA A.5. Configurações mais estáveis de trímeros ( $n = 3$ ) unários adsorvidos em grafeno, indicando seus sítios de adsorção preferenciais — *top* (T), *bridge* (B) ou *hollow* (H) — juntamente com a energia de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ) em grafeno correspondente. Os desvios desses valores em relação aos resultados previamente relatados também são fornecidos para comparação.

	Sítio	$E_{\text{ads}}$ (eV)	Referência	Desvio (%)
Au <sub>3</sub> /Gr	–	0,94	1,06 <sup>171</sup>	11,30
Ag <sub>3</sub> /Gr	T	0,77	0,99 <sup>171</sup>	22,22
Cu <sub>3</sub> /Gr	BB	1,34	1,49 <sup>171</sup>	10,10
Ni <sub>3</sub> /Gr	BB	2,02	2,19 <sup>171</sup>	7,76
Pd <sub>3</sub> /Gr	BBB	1,43	1,67 <sup>171</sup>	14,37
Pt <sub>3</sub> /Gr	BB	2,12	2,13 <sup>171</sup>	0,47

Fonte: O autor.

TABELA A.6. Configurações mais estáveis de tetrâmeros ( $n = 4$ ) unários adsorvidos em grafeno, indicando seus sítios de adsorção preferenciais — *top* (T), *bridge* (B) ou *hollow* (H) — juntamente com a energia de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ) em grafeno correspondente. Os desvios desses valores em relação aos resultados previamente relatados também são fornecidos para comparação.

	Sítio	$E_{\text{ads}}$ (eV)	Referência	Desvio (%)
Au <sub>4</sub> /Gr	T	1,20	1,22 <sup>171</sup>	1,63
Ag <sub>4</sub> /Gr	T	0,73	0,85 <sup>171</sup>	14,12
Cu <sub>4</sub> /Gr	B	1,05	1,15 <sup>171</sup>	8,69
Ni <sub>4</sub> /Gr	BBB	2,47	2,58 <sup>171</sup>	4,26
Pd <sub>4</sub> /Gr	BB	1,46	1,66 <sup>171</sup>	12,05
Pt <sub>4</sub> /Gr	BB	2,26	2,32 <sup>171</sup>	2,59

Fonte: O autor.

#### A.4 ENERGIA DE ADSORÇÃO

A adsorção superior das ligas sobre o grafeno é consistentemente observada em comparação com os isômeros dos clusters unários, que apresentam morfologias de configuração de adsorção semelhantes. Verifica-se que a colocação de Au em sítios expostos resulta em um aumento significativo na  $|E_{\text{ads}}|$ , conforme ilustrado nas Tabelas A.7–A.9.

TABELA A.7. Energia de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ) em grafeno dos dímeros  $M_1Au_1$  pGMC comparada ao isômero de cluster unário  $M_2$  com morfologia semelhante.

	$E_{\text{ads}}$ (eV)				
	Ni	Pd	Pt	Cu	Ag
$M_1Au_1$	-1,65	-1,09	-1,75	-1,13	-0,59
$M_2$	-1,16	-0,93	-1,32	-0,82	-0,37

Fonte: O autor.

TABELA A.8. Energia de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ) em grafeno dos trímeros  $M_{(3-x)}Au_x$  pGMC comparada ao isômero de cluster unário  $M_3$  com morfologia semelhante.

	$E_{\text{ads}}$ (eV)				
	Ni	Pd	Pt	Cu	Ag
$M_2Au_1$	≈2,70	-1,73	-2,38	-1,36	-0,71
$M_3$	-2,01	-1,31	-2,12	-1,34	-0,77
$M_1Au_2$	-1,54	-1,26	-1,86	-1,32	-0,80
$M_3$	-1,46	-1,02	-1,81	-1,24	-0,77

Fonte: O autor.

TABELA A.9. Energia de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ) em grafeno dos tetrâmeros  $M_{(4-x)}\text{Au}_x$  pGMC comparada ao isômero de cluster unário  $M_4$  com morfologia semelhante.

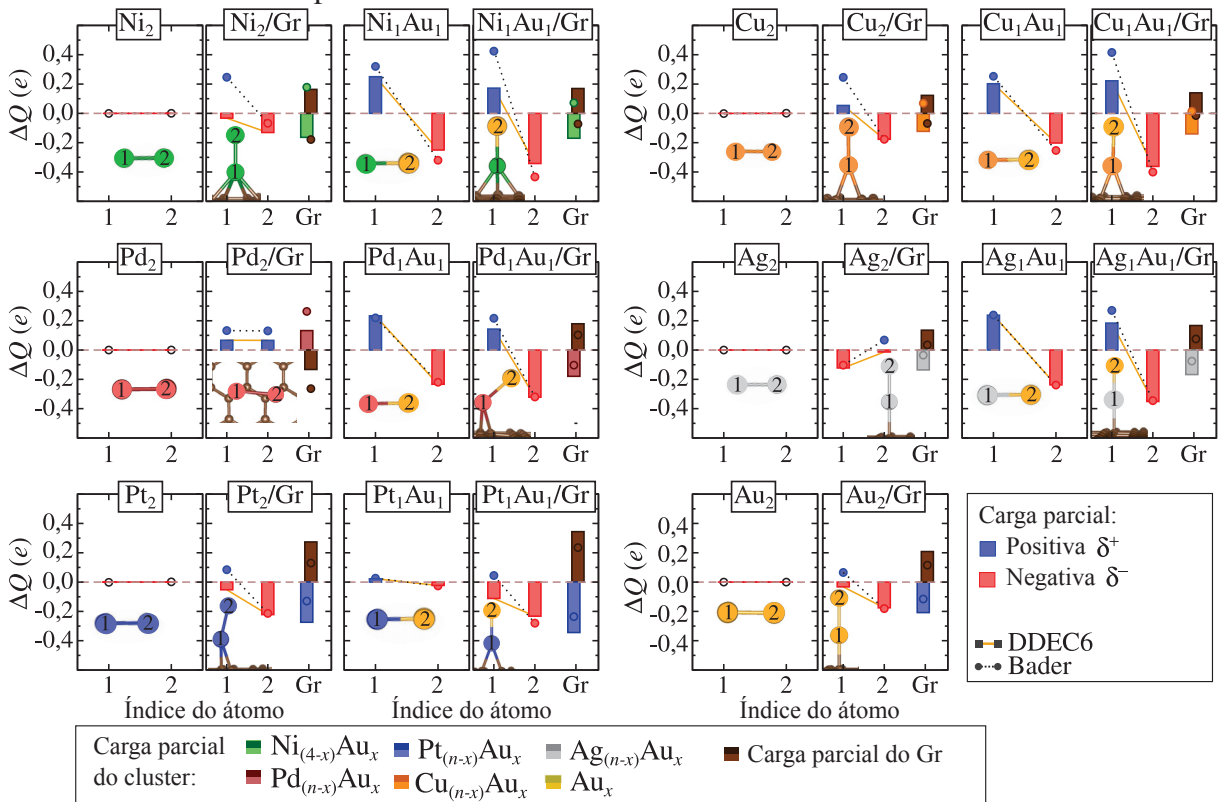
	$E_{\text{ads}}$ (eV)				
	Ni	Pd	Pt	Cu	Ag
$M_3\text{Au}_1$	-2,48	-1,85	-2,16	-1,09	-0,72
$M_4$	-2,47	-1,33	-2,12	-1,05	-0,68
$M_2\text{Au}_2$	-1,54	-1,67	-2,16	-1,14	-0,76
$M_4$	-1,26	-1,46	-2,12	-1,05	-0,68
$M_1\text{Au}_3$	-1,86	-1,37	-1,87	-1,29	-0,92
$M_4$	-0,85	-0,44	-1,76	-1,05	-0,73

Fonte: O autor.

## A.5 ANÁLISE COMPLETA DA POPULAÇÃO DE CARGA

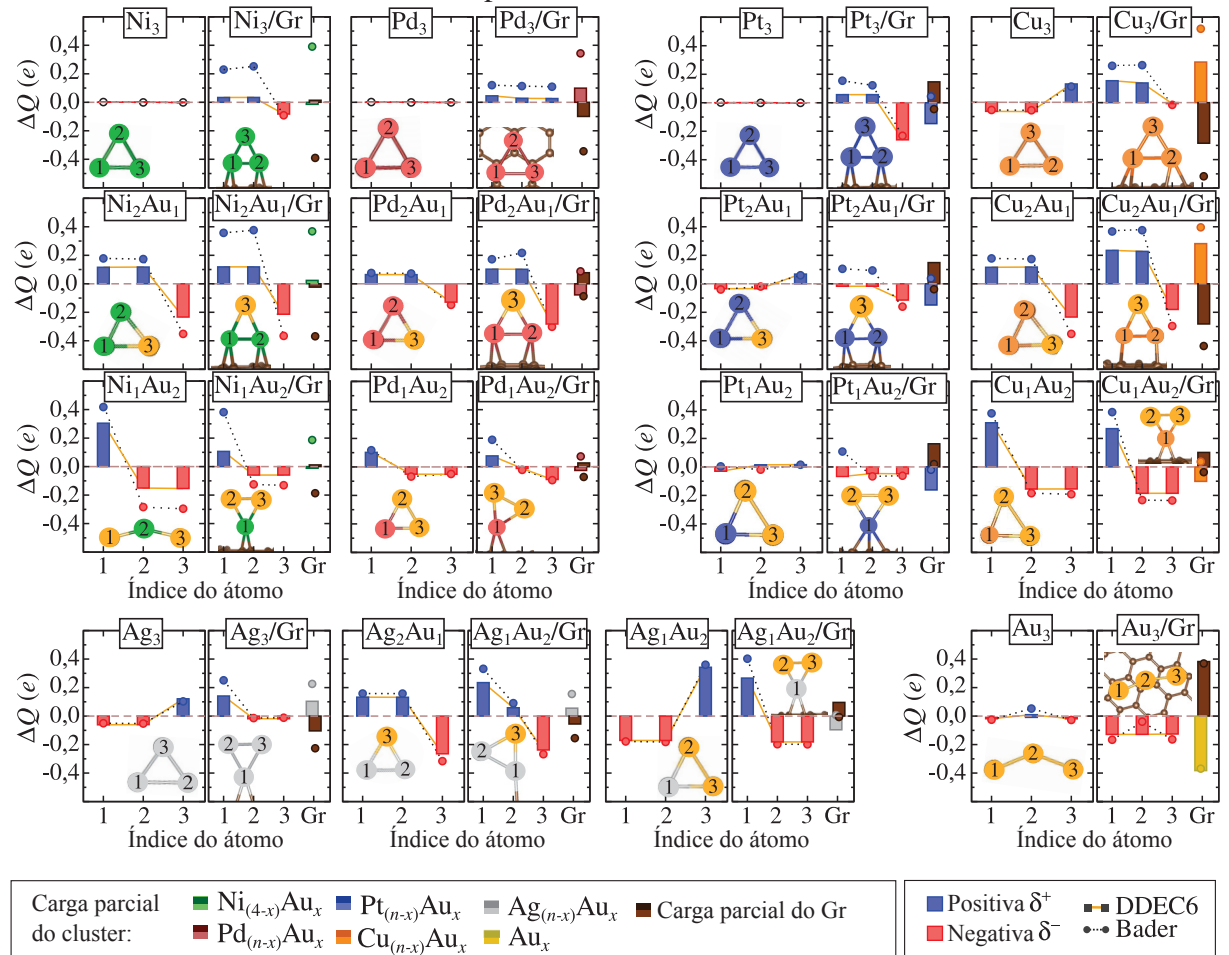
Com o objetivo de avaliar a transferência de carga entre os átomos metálicos e as cargas parciais em sítios específicos, calculamos a população de carga utilizando o método *Density Derived Electrostatic and Chemical* (DDEC6)<sup>161</sup> e a análise de Bader<sup>159</sup> para clusters unários e binários, tanto na fase gasosa sob vácuo quanto adsorvidos sobre o grafeno, conforme ilustrado nas Figuras A.4–A.6.

FIGURA A.4. Carga parcial ( $\Delta Q$ ) para cada átomo indexado de dímeros ( $n = 2$ ) unários e binários em fase gasosa no vácuo e adsorvidos em grafeno (Gr), obtida pelos métodos DDEC6 e Bader, com barras avermelhadas indicando cargas parciais positivas e barras azuladas indicando cargas negativas. A  $\Delta Q$  total dos clusters é indicada por barras verdes, vermelho-escuro, azul-escuro, laranja, prateadas e douradas para os sistemas de Ni, Pd, Pt, Cu, Ag e Au, respectivamente. A  $\Delta Q$  total do Gr é indicada por barras marrons.



Fonte: O autor.

FIGURA A.5. Carga parcial ( $\Delta Q$ ) para cada átomo indexado de trímeros ( $n = 3$ ) unários e binários em fase gasosa no vácuo e adsorvidos em grafeno (Gr), obtida pelos métodos DDEC6 e Bader, com barras avermelhadas indicando cargas parciais positivas e barras azuladas indicando cargas negativas. A  $\Delta Q$  total dos clusters é indicada por barras verdes, vermelho-escuro, azul-escuro, laranja, prateadas e douradas para os sistemas de Ni, Pd, Pt, Cu, Ag e Au, respectivamente. A  $\Delta Q$  total do Gr é indicada por barras marrons.



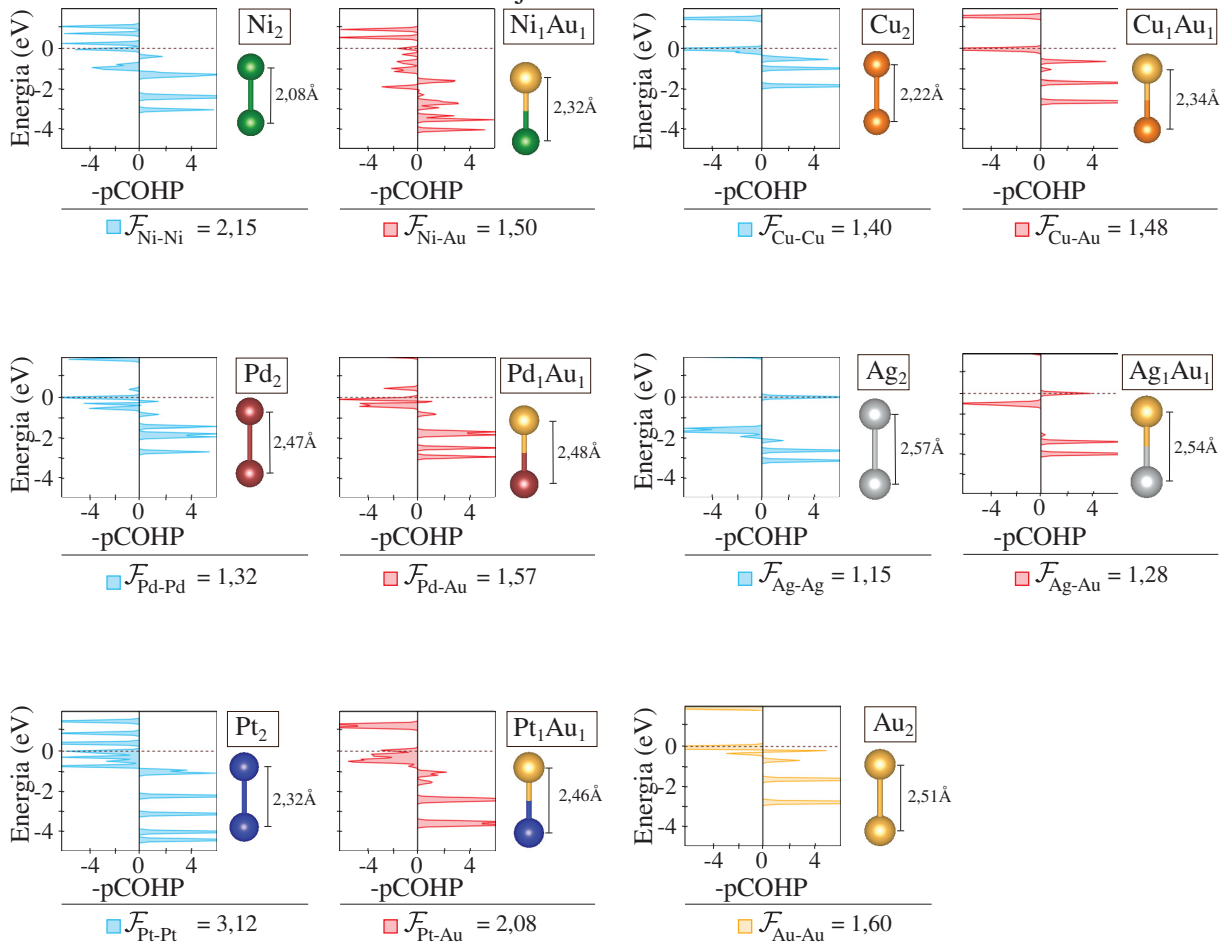
Fonte: O autor.



## A.6 ANÁLISE COMPLETA DE *CRYSTAL ORBITAL HAMILTON POPULATION* (COHP)

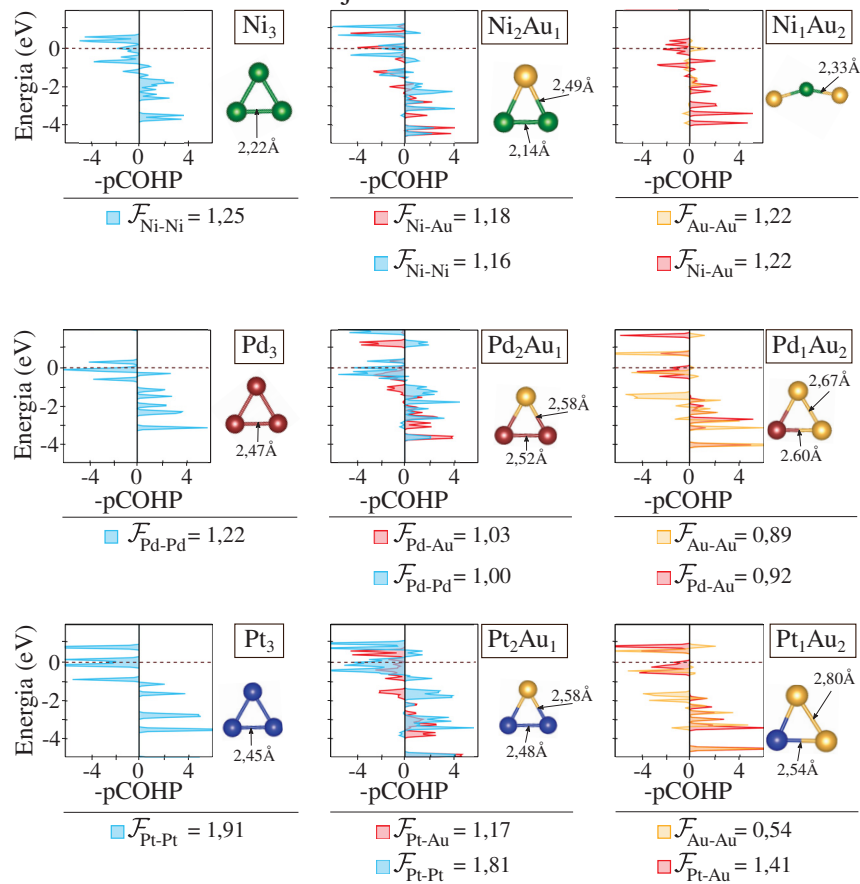
Para investigar as contribuições covalentes nas ligações metal-metal e metal-C, empregamos a análise de *Crystal Orbital Hamilton Population* (COHP),<sup>164</sup> que quantifica a força da ligação ( $|\mathcal{F}|$ ) por meio da integração do COHP (ICOHP). Os resultados para clusters unários e binários, tanto na fase gasosa quanto adsorvidos em grafeno, estão apresentados nas Figuras A.7–A.16.

FIGURA A.7. Análise de *Crystal Orbital Hamilton Population* (COHP) para dímeros ( $n = 2$ ) unários e binários na fase gasosa considerando interações M–M e M–Au, onde  $|\mathcal{F}_{\text{M-Au,Au-Au,M-M}}|$  representa a força da ligação covalente através dos valores integrados de COHP (ICOHP), fornecidos em eV e normalizados pelo número de ligações equivalentes. O asterisco (\*) indica configurações nas quais um dado elemento adota um arranjo estrutural não semelhante.



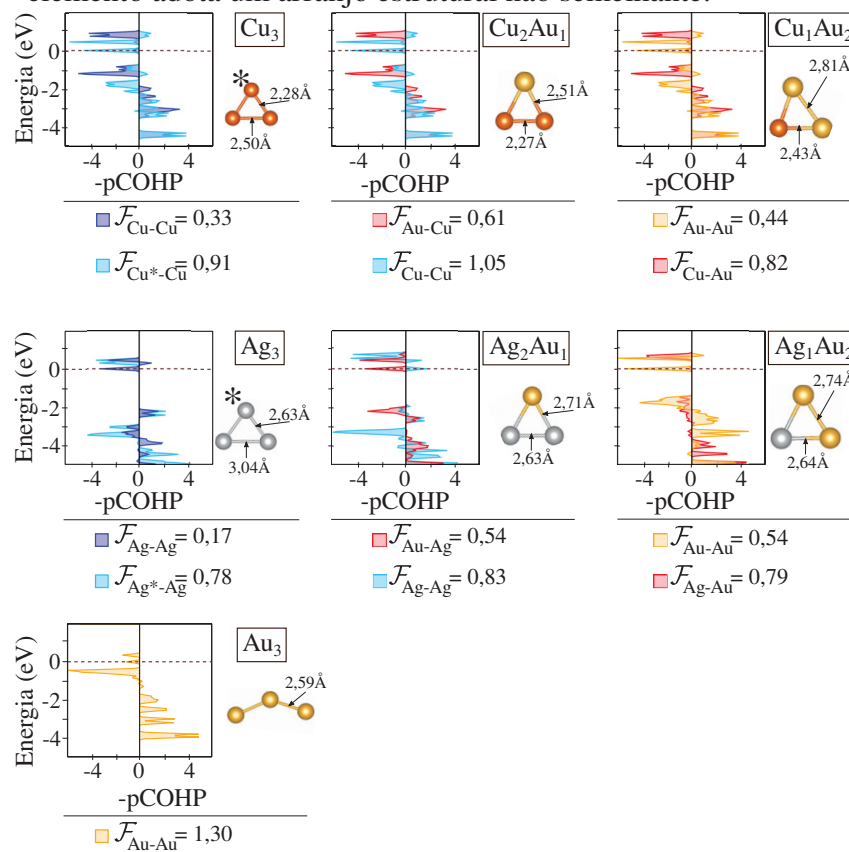
Fonte: O autor.

FIGURA A.8. Análise de *Crystal Orbital Hamilton Population* (COHP) para trómeros ( $n = 3$ ) unários e binários na fase gasosa considerando interações M–M e M–Au, onde  $|\mathcal{F}_{\text{M-Au,Au-Au,M-M}}|$  representa a força da ligação covalente através dos valores integrados de COHP (ICOHP), fornecidos em eV e normalizados pelo número de ligações equivalentes. O asterisco (\*) indica configurações nas quais um dado elemento adota um arranjo estrutural não semelhante.



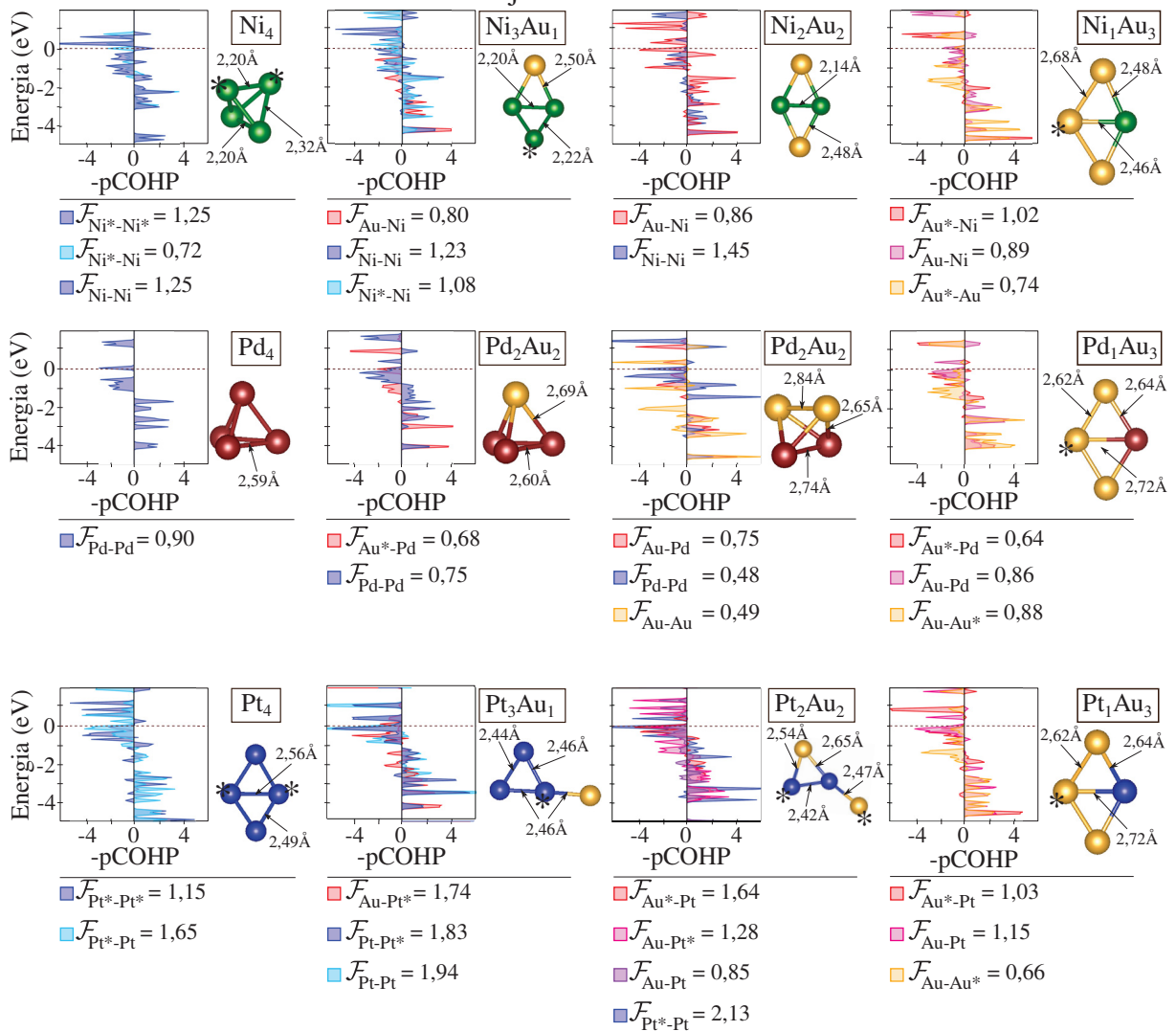
Fonte: O autor.

FIGURA A.9. Análise de *Crystal Orbital Hamilton Population* (COHP) para trímeros ( $n = 3$ ) unários e binários na fase gasosa considerando interações M–M e M–Au, onde  $|\mathcal{F}_{\text{M-Au,Au-Au,M-M}}|$  representa a força da ligação covalente através dos valores integrados de COHP (ICOHP), fornecidos em eV e normalizados pelo número de ligações equivalentes. O asterisco (\*) indica configurações nas quais um dado elemento adota um arranjo estrutural não semelhante.



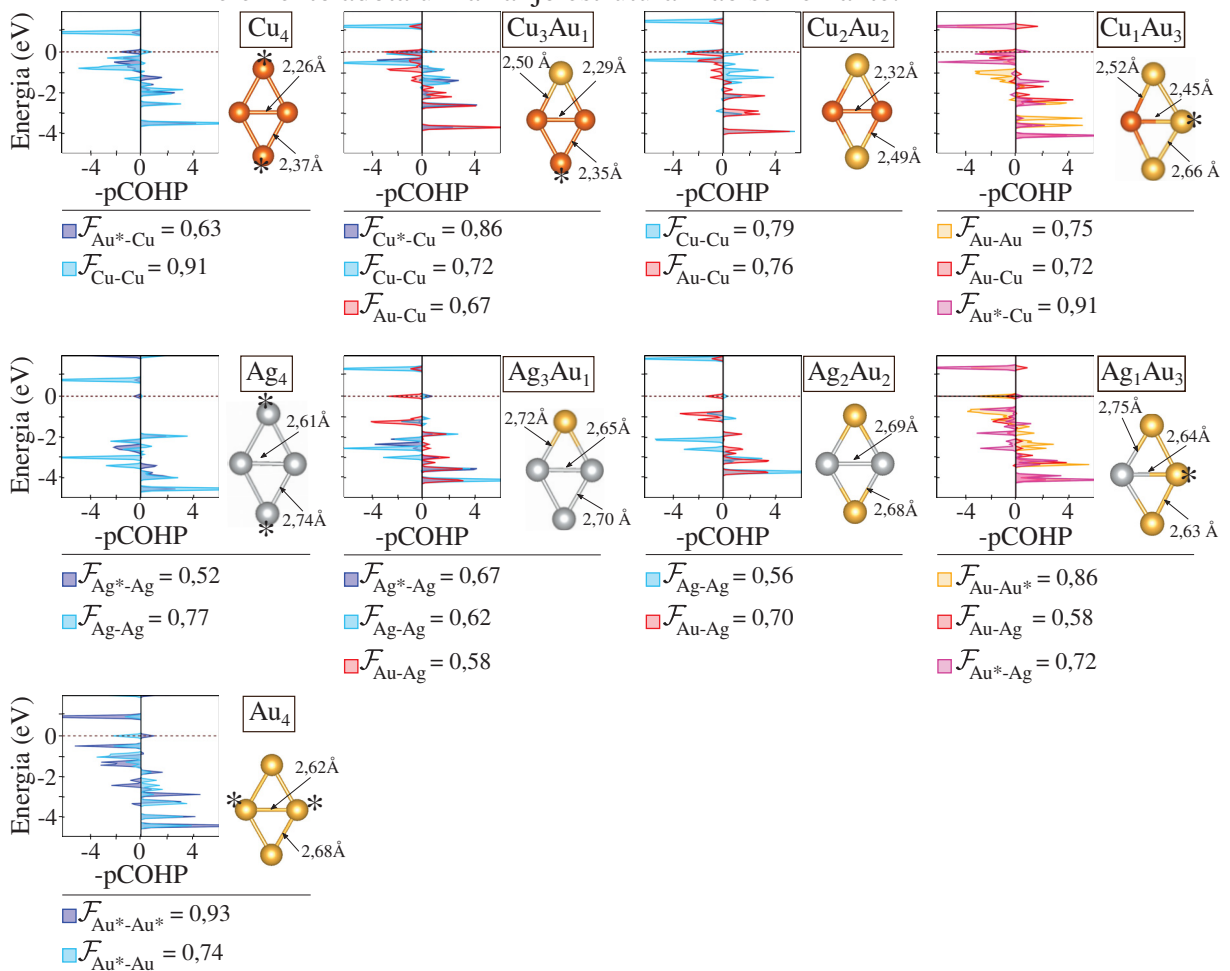
Fonte: O autor.

FIGURA A.10. Análise de *Crystal Orbital Hamilton Population* (COHP) para tetrâmeros ( $n = 4$ ) unários e binários na fase gasosa considerando interações M–M e M–Au, onde  $|\mathcal{F}_{M-Au, Au-Au, M-M}|$  representa a força da ligação covalente através dos valores integrados de COHP (ICOHP), fornecidos em eV e normalizados pelo número de ligações equivalentes. O asterisco (\*) indica configurações nas quais um dado elemento adota um arranjo estrutural não semelhante.



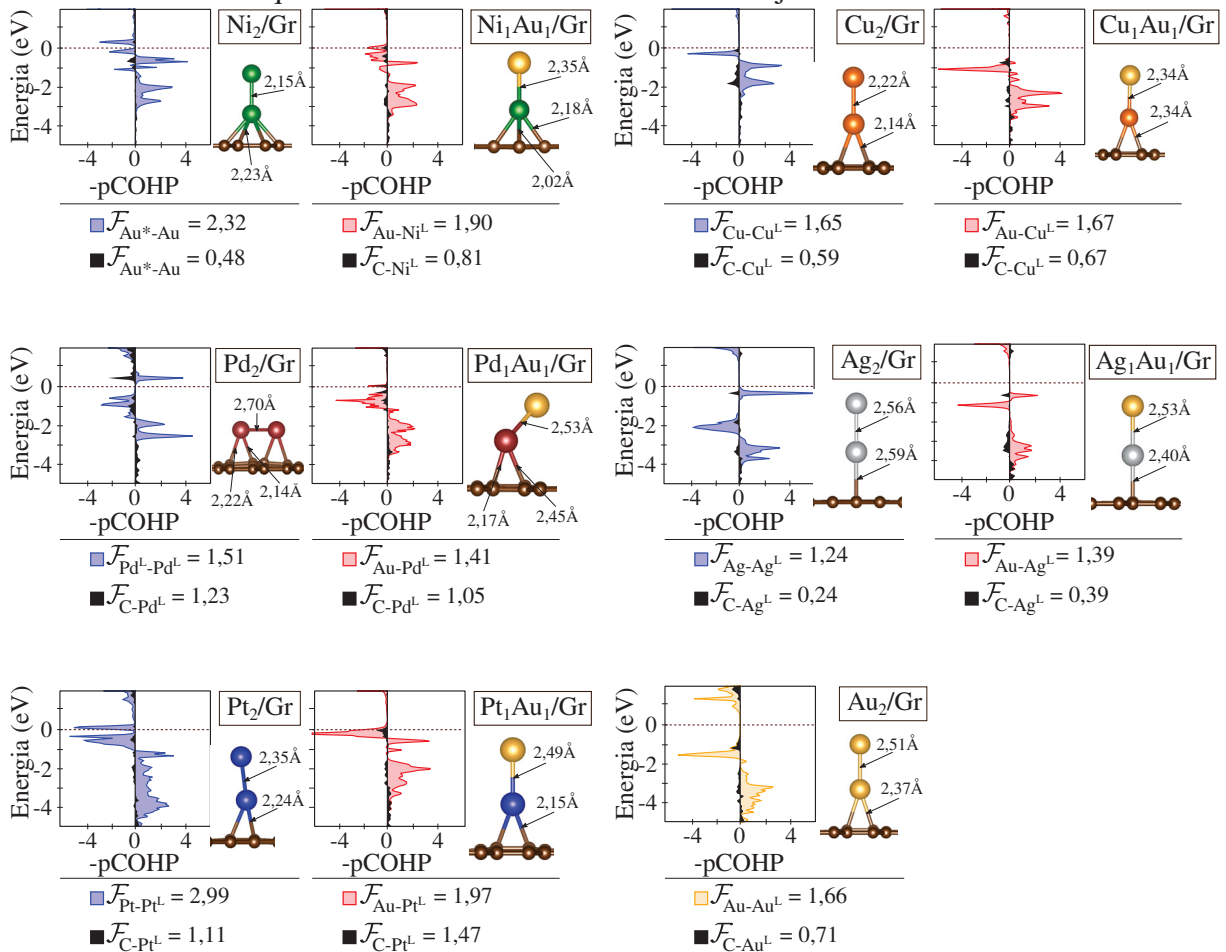
Fonte: O autor.

FIGURA A.11. Análise de *Crystal Orbital Hamilton Population* (COHP) para tetrâmeros ( $n = 4$ ) unários e binários na fase gasosa considerando interações M–M e M–Au, onde  $|\mathcal{F}_{M-Au,Au-Au,M-M}|$  representa a força da ligação covalente através dos valores integrados de COHP (ICOHP), fornecidos em eV e normalizados pelo número de ligações equivalentes. O asterisco (\*) indica configurações nas quais um dado elemento adota um arranjo estrutural não semelhante.



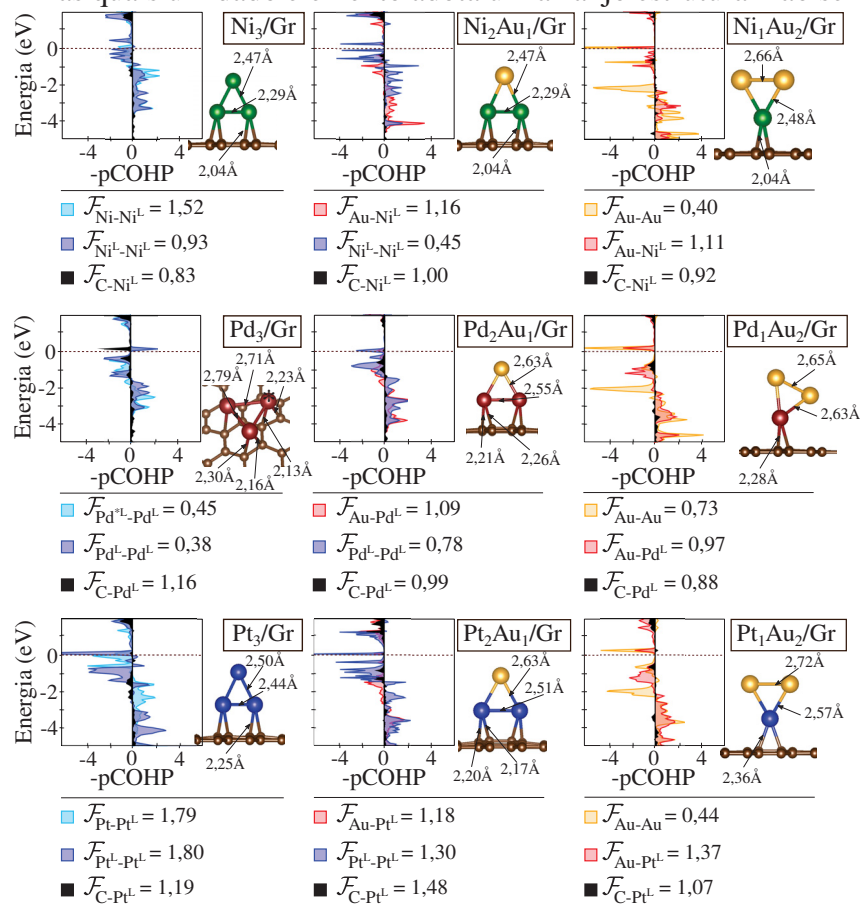
Fonte: O autor.

FIGURA A.12. Análise de *Crystal Orbital Hamilton Population* (COHP) para dímeros ( $n = 2$ ) unários e binários adsorvidos em grafeno (Gr), considerando interações M–M, M–Au, Au–Au e C–M, onde  $|\mathcal{F}_{M-Au,Au-Au,M-M,C-M}|$  representa a força da ligação covalente através dos valores integrados de COHP (ICOHP), fornecidos em eV e normalizados pelo número de ligações equivalentes. A notação  $^L$  denota os átomos metálicos ligados ao Gr, enquanto o asterisco (\*) indica configurações nas quais um dado elemento adota um arranjo estrutural não semelhante.



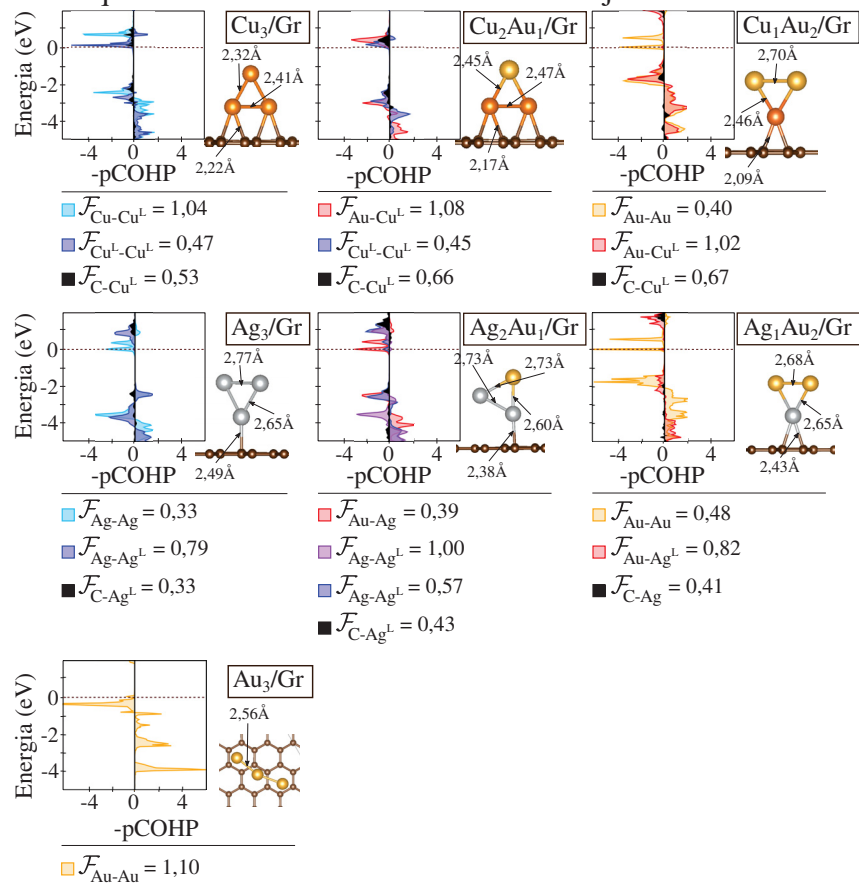
Fonte: O autor.

FIGURA A.13. Análise de *Crystal Orbital Hamilton Population* (COHP) para trimeros ( $n = 3$ ) unários e binários adsorvidos em grafeno (Gr), considerando interações M–M, M–Au, Au–Au e C–M, onde  $|\mathcal{F}_{M-Au, Au-Au, M-M, C-M}|$  representa a força da ligação covalente através dos valores integrados de COHP (ICOHP), fornecidos em eV e normalizados pelo número de ligações equivalentes. A notação  $^L$  denota os átomos metálicos ligados ao Gr, enquanto o asterisco (\*) indica configurações nas quais um dado elemento adota um arranjo estrutural não semelhante.



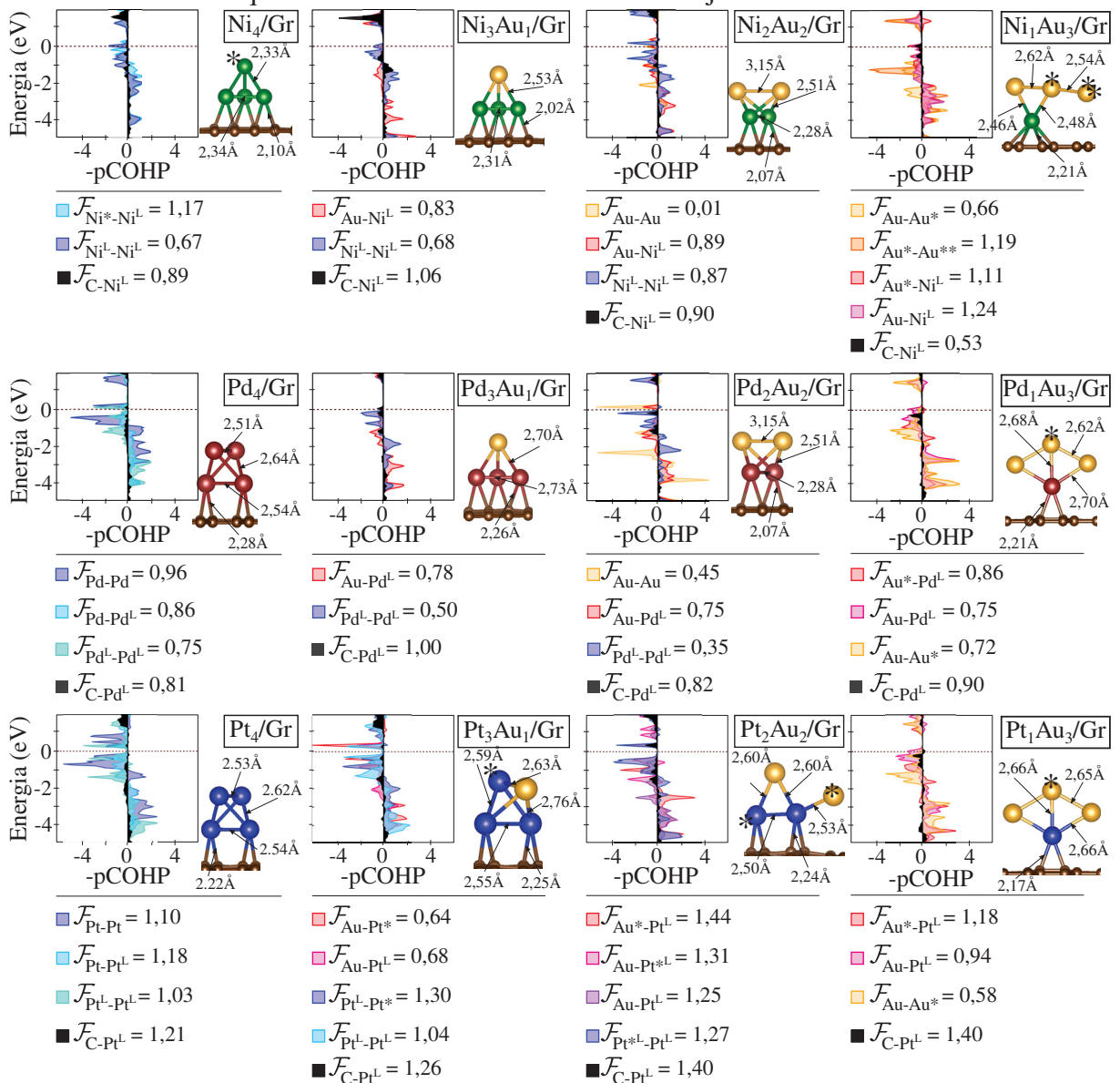
Fonte: O autor.

FIGURA A.14. Análise de *Crystal Orbital Hamilton Population* (COHP) para trimeros ( $n = 3$ ) unários e binários adsorvidos em grafeno (Gr), considerando interações M–M, M–Au, Au–Au e C–M, onde  $|\mathcal{F}_{M-Au, Au-Au, M-M, C-M}|$  representa a força da ligação covalente através dos valores integrados de COHP (ICOHP), fornecidos em eV e normalizados pelo número de ligações equivalentes. A notação  $^L$  denota os átomos metálicos ligados ao Gr, enquanto o asterisco (\*) indica configurações nas quais um dado elemento adota um arranjo estrutural não semelhante.



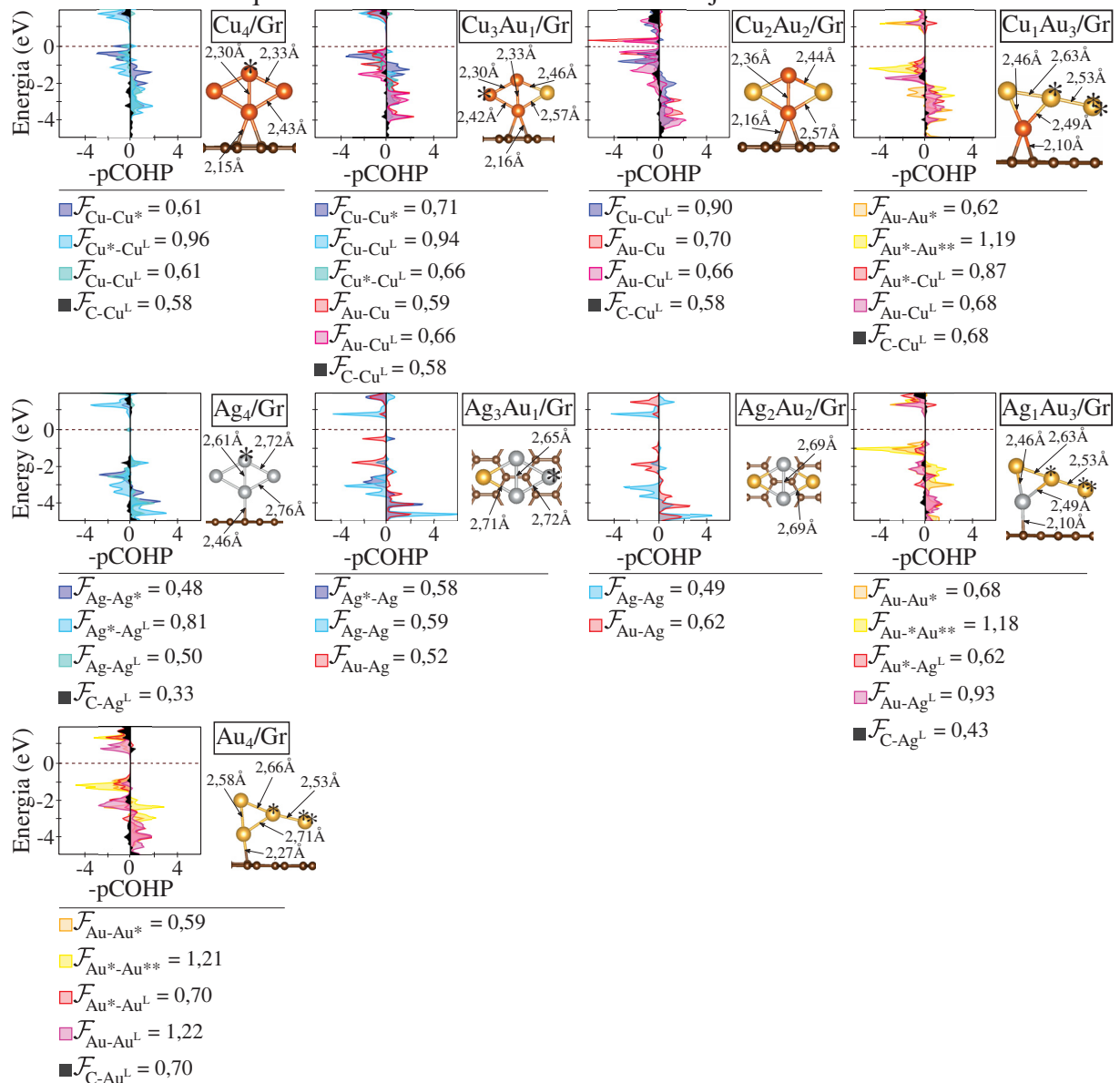
Fonte: O autor.

FIGURA A.15. Análise de *Crystal Orbital Hamilton Population* (COHP) para tetrâmeros ( $n = 4$ ) unários e binários adsorvidos em grafeno (Gr), considerando interações M–M, M–Au, Au–Au e C–M, onde  $|\mathcal{F}_{M-Au,Au-Au,M-M,C-M}|$  representa a força da ligação covalente através dos valores integrados de COHP (ICOHP), fornecidos em eV e normalizados pelo número de ligações equivalentes. A notação  $^L$  denota os átomos metálicos ligados ao Gr, enquanto o asterisco (\*) indica configurações nas quais um dado elemento adota um arranjo estrutural não semelhante.



Fonte: O autor.

FIGURA A.16. Análise de *Crystal Orbital Hamilton Population* (COHP) para tetrâmeros ( $n = 4$ ) unários e binários adsorvidos em grafeno (Gr), considerando interações M–M, M–Au, Au–Au e C–M, onde  $|\mathcal{F}_{M-Au,Au-Au,M-M,C-M}|$  representa a força da ligação covalente através dos valores integrados de COHP (ICOHP), fornecidos em eV e normalizados pelo número de ligações equivalentes. A notação  $^L$  denota os átomos metálicos ligados ao Gr, enquanto o asterisco (\*) indica configurações nas quais um dado elemento adota um arranjo estrutural não semelhante.



Fonte: O autor.

## REFERÊNCIAS

- 1 CENTI, G.; QUADRELLI, E. A.; PERATHONER, S. Catalysis for CO<sub>2</sub> conversion: a key technology for rapid introduction of renewable energy in the value chain of chemical industries. **Energy Environ. Sci.**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 6, p. 1711–1731, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C3EE00056G>>.
- 2 STAMENKOVIC, V. R.; STRMCNIK, D.; LOPES, P. P.; MARKOVIC, N. M. Energy and fuels from electrochemical interfaces. **Nat. Mater.**, Nature Publishing Group UK London, v. 16, n. 1, p. 57–69, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmat4738>>.
- 3 VARADWAJ, G. B. B.; NYAMORI, V. O. Layered double hydroxide-and graphene-based hierarchical nanocomposites: Synthetic strategies and promising applications in energy conversion and conservation. **Nano Res.**, v. 9, p. 3598–3621, 2016. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s12274-016-1250-3>>.
- 4 LIU, D.; LI, X.; CHEN, S.; YAN, H.; WANG, C.; WU, C.; HALEEM, Y. A.; DUAN, S.; LU, J.; GE, B. et al. Atomically dispersed platinum supported on curved carbon supports for efficient electrocatalytic hydrogen evolution. **Nat. Energy**, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 6, p. 512–518, 2019. Disponível em: <<https://www.nature.com/articles/s41560-019-0402-6>>.
- 5 MAZZUCATO, M.; DURANTE, C. Comparative analysis of rotating electrode and gas diffusion electrode methods for assessing activity and stability of Fe–NC based catalysts in ORR. **Electrochim. Acta**, Elsevier, v. 463, p. 142801, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142801>>.
- 6 NGUYEN, T. N.; DINH, C.-T. Gas diffusion electrode design for electrochemical carbon dioxide reduction. **Chem. Soc. Rev.**, Royal Society of Chemistry, v. 49, n. 21, p. 7488–7504, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D0CS00230E>>.
- 7 KIM, C.; DIONIGI, F.; BEERMANN, V.; WANG, X.; MÖLLER, T.; STRASSER, P. Alloy nanocatalysts for the electrochemical oxygen reduction (ORR) and the direct electrochemical carbon dioxide reduction reaction (CO<sub>2</sub>RR). **Adv. Mater.**, Wiley Online Library, v. 31, n. 31, p. 1805617, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.201805617>>.
- 8 CHEN, Z.; HIGGINS, D.; YU, A.; ZHANG, L.; ZHANG, J. A review on non-precious metal electrocatalysts for PEM fuel cells. **Energy Environ. Sci.**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 9, p. 3167–3192, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C0EE00558D>>.
- 9 DOMBROVSKIS, J. K.; PALMQVIST, A. E. Recent progress in synthesis, characterization and evaluation of non-precious metal catalysts for the oxygen reduction reaction. **Fuel Cells**, Wiley Online Library, v. 16, n. 1, p. 4–22, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/fuce.201500123>>.
- 10 HU, S.; LI, W.-X. Sabatier principle of metal-support interaction for design of ultrastable metal nanocatalysts. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 374, n. 6573, p. 1360–1365, 2021. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1126/science.abi9828>>.
- 11 GILROY, K. D.; RUDITSKIY, A.; PENG, H.-C.; QIN, D.; XIA, Y. Bimetallic nanocrystals: syntheses, properties, and applications. **Chem. Rev.**, ACS Publications, v. 116, n. 18, p. 10414–10472, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00211>>.

- 12 DU, Y.; SHENG, H.; ASTRUC, D.; ZHU, M. Atomically precise noble metal nanoclusters as efficient catalysts: a bridge between structure and properties. **Chem. Rev.**, ACS Publications, v. 120, n. 2, p. 526–622, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00726>>.
- 13 STENBERG, V.; RYDEN, M.; MATTISSON, T.; LYNDFELT, A. Exploring novel hydrogen production processes by integration of steam methane reforming with chemical-looping combustion (CLC–SMR) and oxygen carrier aided combustion (OCAC–SMR). **Int. J. Greenh. Gas Control.**, Elsevier, v. 74, p. 28–39, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2018.01.008>>.
- 14 LI, R.; LI, Y.; YANG, P.; WANG, D.; XU, H.; WANG, B.; MENG, F.; ZHANG, J.; AN, M. Electrodeposition: synthesis of advanced transition metal-based catalyst for hydrogen production via electrolysis of water. **J. Energy Chem.**, Elsevier, v. 57, p. 547–566, 2021. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095495620306033>>.
- 15 YOU, B.; SUN, Y. Innovative strategies for electrocatalytic water splitting. **Acc. Chem. Res.**, ACS Publications, v. 51, n. 7, p. 1571–1580, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00002>>.
- 16 ZHU, X.; CHEN, L.; LIU, Y.; TANG, Z. Atomically precise Au nanoclusters for electrochemical hydrogen evolution catalysis: Progress and perspectives. **POM**, v. 2, n. 4, p. 9140031, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.26599/POM.2023.9140031>>.
- 17 SABATIER, P. La catalyse en chimie organique, encyclopédie de science chimique appliquée. **Ch Béranger**, 1913. Disponível em: <<http://ark.bnf.fr/ark:/12148/cb31274073g>>.
- 18 BALANDIN, A. Modern state of the multiplet theor of heterogeneous catalysis. **Adv. Catal.**, Elsevier, v. 19, p. 1–210, 1969. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60029-2](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60029-2)>.
- 19 FELIX, J. P.; BATISTA, K. E.; MORAIS, W. O.; NAGURNIAK, G. R.; ORENHA, R. P.; RÊGO, C. R.; GUEDES-SOBRINHO, D.; PARREIRA, R. L.; FERRER, M. M.; PIOTROWSKI, M. J. Molecular adsorption on coinage metal subnanoclusters: A DFT+ D3 investigation. **J. Comput. Chem.**, Wiley Online Library, v. 44, n. 10, p. 1040–1051, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/jcc.27063>>.
- 20 FELIX, J. P. C.; SILVA, G. R. da; NAGURNIAK, G. R.; DIAS, A. C.; ORENHA, R. P.; REGO, C. R. C.; PARREIRA, R. L. T.; GUEDES-SOBRINHO, D.; PIOTROWSKI, M. J. Investigating molecular adsorption on graphene-supported platinum subnanoclusters: Insights from DFT+ D3 calculations. **ACS Omega**, ACS Publications, v. 9, n. 39, p. 41067–41083, 2024. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.4c07017>>.
- 21 OOKA, H.; HUANG, J.; EXNER, K. S. The sabatier principle in electrocatalysis: Basics, limitations, and extensions. **Front. Energy Res.**, Frontiers Media SA, v. 9, p. 654460, 2021. Disponível em: <<https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2021.654460/full>>.
- 22 GRUENE, P.; BUTSCHKE, B.; LYON, J. T.; RAYNER, D. M.; FIELICKE, A. Far-IR spectra of small neutral gold clusters in the gas phase. **Z. Phys. Chem.**, De Gruyter Oldenbourg, v. 228, n. 4–5, p. 337–350, 2014. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/zpch-2014-0480/html>>.

- 23 VINOD, C.; KULKARNI, G.; RAO, C. Size-dependent changes in the electronic structure of metal clusters as investigated by scanning tunneling spectroscopy. **Chem. Phys. Lett.**, Elsevier, v. 289, n. 3-4, p. 329–333, 1998. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00447-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00447-3)>.
- 24 KREUTER, J. Nanoparticles—a historical perspective. **Int. J. Pharm.**, Elsevier, v. 331, n. 1, p. 1–10, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.10.021>>.
- 25 JIN, R.; ZENG, C.; ZHOU, M.; CHEN, Y. Atomically precise colloidal metal nanoclusters and nanoparticles: fundamentals and opportunities. **Chem. Rev.**, ACS Publications, v. 116, n. 18, p. 10346–10413, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00703>>.
- 26 OLSON, J.; DOMINGUEZ-MEDINA, S.; HOGGARD, A.; WANG, L.-Y.; CHANG, W.-S.; LINK, S. Optical characterization of single plasmonic nanoparticles. **Chem. Soc. Rev.**, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 1, p. 40–57, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.07.012>>.
- 27 CHAKRABORTY, I.; PRADEEP, T. Atomically precise clusters of noble metals: emerging link between atoms and nanoparticles. **Chem. Rev.**, ACS Publications, v. 117, n. 12, p. 8208–8271, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00769>>.
- 28 TADA, H.; NAYA, S.-i.; FUJISHIMA, M. Water splitting by plasmonic photocatalysts with a gold nanoparticle/cadmium sulfide heteroepitaxial junction: a mini review. **Electrochem. Commun.**, Elsevier, v. 97, p. 22–26, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.10.005>>.
- 29 BULEDI, J. A.; AMIN, S.; HAIDER, S. I.; BHANGER, M. I.; SOLANGI, A. R. A review on detection of heavy metals from aqueous media using nanomaterial-based sensors. **Environ. Sci. Pollut. Res. Int.**, Springer, v. 28, p. 58994–59002, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11356-020-07865-7>>.
- 30 JAHANGIRIAN, H.; KALANTARI, K.; IZADIYAN, Z.; RAFIEE-MOGHADDAM, R.; SHAMELI, K.; WEBSTER, T. J. A review of small molecules and drug delivery applications using gold and iron nanoparticles. **Int. J. Nanomed.**, Taylor & Francis, p. 1633–1657, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.2147/ijn.s184723>>.
- 31 ZHANG, Y.; YANG, J.; GE, R.; ZHANG, J.; CAIRNEY, J. M.; LI, Y.; ZHU, M.; LI, S.; LI, W. The effect of coordination environment on the activity and selectivity of single-atom catalysts. **Coord. Chem. Rev.**, Elsevier, v. 461, p. 214493, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214493>>.
- 32 ZHU, C.; FU, S.; SHI, Q.; DU, D.; LIN, Y. Single-atom electrocatalysts. **Angew. Chem. Int. Ed.**, Wiley Online Library, v. 56, n. 45, p. 13944–13960, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.201703864>>.
- 33 WANG, J.; KOEL, B. E. IRAS studies of NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> adsorbed on Au (111) surfaces and reactions with coadsorbed H<sub>2</sub>O. **J. Phys. Chem. A**, ACS Publications, v. 102, n. 44, p. 8573–8579, 1998. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp982061d>>.
- 34 HARUTA, M. When gold is not noble: Catalysis by nanoparticles. **Chem. Rec.**, Wiley-Blackwell, v. 3, n. 2, p. 75–87, 2003. ISSN 1528–0691. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/tcr.10053>>.

- 35 HARUTA, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. **Catal. Today**, Elsevier BV, v. 36, n. 1, p. 153–166, apr 1997. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(96\)00208-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(96)00208-8)>.
- 36 FECHINE, P. B. A. **Avanços no desenvolvimento de nanomateriais**. Fortaleza, Brazil: Imprensa Universitária, 2020. Disponível em: <<https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/55633>>.
- 37 LIU, L.; CORMA, A. Metal catalysts for heterogeneous catalysis: from single atoms to nanoclusters and nanoparticles. **Chem. Rev.**, ACS Publications, v. 118, n. 10, p. 4981–5079, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00776>>.
- 38 WAN, X.-K.; WU, H. B.; GUAN, B. Y.; LUAN, D.; LOU, X. W. Confining sub-nanometer Pt clusters in hollow mesoporous carbon spheres for boosting hydrogen evolution activity. **Adv. Mater.**, Wiley Online Library, v. 32, n. 7, p. 1901349, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.201901349>>.
- 39 TIAN, Z.-Y.; HAN, X.-Q.; DU, J.; LI, Z.-B.; MA, Y.-Y.; HAN, Z.-G. Bio-inspired FeMo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> microspheres as bifunctional electrocatalysts for boosting hydrogen oxidation/evolution reactions in alkaline solution. **ACS Appl. Mater. Interfaces**, ACS Publications, v. 15, n. 9, p. 11853–11865, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.2c22931>>.
- 40 CHEN, L.; HUANG, Y.; DING, Y.; YU, P.; HUANG, F.; ZHOU, W.; WANG, L.; JIANG, Y.; LI, H.; CAI, H. et al. Interfacial engineering of atomic platinum-doped molybdenum carbide quantum dots for high-rate and stable hydrogen evolution reaction in proton exchange membrane water electrolysis. **Nano Res.**, Springer, v. 16, n. 10, p. 12186–12195, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s12274-023-5666-2>>.
- 41 HUANG, Y.; ZHOU, W.; KONG, W.; CHEN, L.; LU, X.; CAI, H.; YUAN, Y.; ZHAO, L.; JIANG, Y.; LI, H. et al. Atomically interfacial engineering on molybdenum nitride quantum dots decorated N-doped graphene for high-rate and stable alkaline hydrogen production. **Adv. Sci.**, Wiley Online Library, v. 9, n. 36, p. 2204949, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/advs.202204949>>.
- 42 XU, S.-J.; ZHOU, Y.-N.; SHEN, G.-P.; DONG, B. Ni(OH)<sub>2</sub> derived from NiS<sub>2</sub> induced by reflux playing three roles for hydrogen/oxygen evolution reaction. **Chin. J. Struct. Chem.**, Elsevier, v. 41, n. 8, p. 2208052–2208057, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.14102/j.cnki.0254-5861.2022-0143>>.
- 43 KANG, Z.; KHAN, M. A.; GONG, Y.; JAVED, R.; XU, Y.; YE, D.; ZHAO, H.; ZHANG, J. Recent progress of MXenes and MXene-based nanomaterials for the electrocatalytic hydrogen evolution reaction. **J. Mater. Chem. A**, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 10, p. 6089–6108, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D0TA11735H>>.
- 44 WANG, J.; XU, F.; JIN, H.; CHEN, Y.; WANG, Y. Non-noble metal-based carbon composites in hydrogen evolution reaction: fundamentals to applications. **Adv. Mater.**, Wiley Online Library, v. 29, n. 14, p. 1605838, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.201605838>>.
- 45 KUMAR, B.; KAWAWAKI, T.; SHIMIZU, N.; IMAI, Y.; SUZUKI, D.; HOSSAIN, S.; NAIR, L. V.; NEGISHI, Y. Gold nanoclusters as electrocatalysts: size, ligands, heteroatom doping, and charge dependences. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 18, p. 9969–9979, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D0NR00702A>>.

- 46 GRATIOUS, S.; KARMAKAR, A.; KUMAR, D.; KUNDU, S.; CHAKRABORTY, S.; MANDAL, S. Incorporating Au<sub>11</sub> nanoclusters on MoS<sub>2</sub> nanosheet edges for promoting the hydrogen evolution reaction at the interface. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 21, p. 7919–7926, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D2NR00878E>>.
- 47 JIN, R.; LI, G.; SHARMA, S.; LI, Y.; DU, X. Toward active-site tailoring in heterogeneous catalysis by atomically precise metal nanoclusters with crystallographic structures. **Chem. Rev.**, ACS Publications, v. 121, n. 2, p. 567–648, 2020.
- 48 LI, C.; CHAI, O. J. H.; YAO, Q.; LIU, Z.; WANG, L.; WANG, H.; XIE, J. Electrocatalysis of gold-based nanoparticles and nanoclusters. **Mater. Horiz.**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 6, p. 1657–1682, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D0MH01947J>>.
- 49 ZHAO, S.; JIN, R.; SONG, Y.; ZHANG, H.; HOUSE, S. D.; YANG, J. C.; JIN, R. Atomically precise gold nanoclusters accelerate hydrogen evolution over MoS<sub>2</sub> nanosheets: the dual interfacial effect. **Small**, Wiley Online Library, v. 13, n. 43, p. 1701519, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/sml.201701519>>.
- 50 ZHAO, S.; JIN, R.; ABROSHAN, H.; ZENG, C.; ZHANG, H.; HOUSE, S. D.; GOTTLIEB, E.; KIM, H. J.; YANG, J. C.; JIN, R. Gold nanoclusters promote electrocatalytic water oxidation at the nanocluster/CoSe<sub>2</sub> interface. **J. Am. Chem. Soc.**, ACS Publications, v. 139, n. 3, p. 1077–1080, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.6b12529>>.
- 51 WANG, J.; XU, F.; WANG, Z.-Y.; ZANG, S.-Q.; MAK, T. C. Ligand-shell engineering of a Au<sub>28</sub> nanocluster boosts electrocatalytic CO<sub>2</sub> reduction. **Angew. Chem. Int. Ed.**, Wiley Online Library, v. 61, n. 32, p. e202207492, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.202207492>>.
- 52 YAO, C.; GUO, N.; XI, S.; XU, C.-Q.; LIU, W.; ZHAO, X.; LI, J.; FANG, H.; SU, J.; CHEN, Z. et al. Atomically-precise dopant-controlled single cluster catalysis for electrochemical nitrogen reduction. **Nat. Commun.**, Nature Publishing Group UK London, v. 11, n. 1, p. 4389, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41467-020-18080-w>>.
- 53 HAYTON, T. W.; HUMPHREY, S. M.; COSSAIRT, B. M.; BRUTCHEY, R. L. **We Need to Talk about New Materials Characterization**. ACS Publications, 2023. 13165–13167 p. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c02524>>.
- 54 COMBY-ZERBINO, C.; DAGANY, X.; CHIROT, F.; DUGOURD, P.; ANTOINE, R. The emergence of mass spectrometry for characterizing nanomaterials. atomically precise nanoclusters and beyond. **Mater. Adv.**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 15, p. 4896–4913, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D1MA00261A>>.
- 55 COOK, A. W.; HAYTON, T. W. Case studies in nanocluster synthesis and characterization: challenges and opportunities. **Acc. Chem. Res.**, ACS Publications, v. 51, n. 10, p. 2456–2464, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00329>>.
- 56 LOPES, R. C.; ROCHA, B. G.; MAÇÔAS, E. M.; MARQUES, E. F.; MARTINHO, J. M. Combining metal nanoclusters and carbon nanomaterials: Opportunities and challenges in advanced nanohybrids. **Adv. Colloid Interface Sci.**, Elsevier, v. 304, p. 102667, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2022.102667>>.

- 57 BORA, T.; DOUSSE, A.; SHARMA, K.; SARMA, K.; BAEV, A.; HORNYAK, G. L.; DASGUPTA, G. Modeling nanomaterial physical properties: theory and simulation. **Int. J. Smart Nano Mat.**, Taylor & Francis, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/19475411.2018.1541935>>.
- 58 MAKKAR, P.; GHOSH, N. N. A review on the use of DFT for the prediction of the properties of nanomaterials. **RSC Adv.**, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 45, p. 27897–27924, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D1RA04876G>>.
- 59 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, Nov. 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>>.
- 60 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, Nov. 1965. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>>.
- 61 SHAMBHAWI, S.; MOHAN, O.; CHOKSI, T.; LAPKIN, A. A. The design and optimization of heterogeneous catalysts using computational methods. **Catal. Sci. Technol.**, Royal Society of Chemistry, v. 14, p. 515–532, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D3CY01160G>>.
- 62 ALDER, B. J.; WAINWRIGHT, T. E. Phase transition for a hard sphere system. **J. Chem. Phys.**, AIP Publishing, v. 27, n. 5, p. 1208–1209, 1957. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1743957>>.
- 63 HANSSON, T.; OOSTENBRINK, C.; GUNSTEREN, W. van. Molecular dynamics simulations. **COSB**, Elsevier, v. 12, n. 2, p. 190–196, 2002. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0959-440X\(02\)00308-1](https://doi.org/10.1016/S0959-440X(02)00308-1)>.
- 64 METROPOLIS, N.; ULAM, S. The Monte Carlo method. **JASA**, Taylor & Francis, v. 44, n. 247, p. 335–341, 1949. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/01621459.1949.10483310>>.
- 65 BARRON, H. **Catalytic Efficiency in Metallic Nanoparticles: A Computational Approach**. Springer, 2018. 201–217 p. Disponível em: <[https://doi.org/10.1007/978-3-319-68053-8\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-68053-8_6)>.
- 66 SHERRILL, C. D.; SCHAEFER, H. F. The Configuration Interaction Method: Advances in Highly Correlated Approaches. In: LÖWDIN, P.-O.; SABIN, J. R.; ZERNER, M. C.; BRÄNDAS, E. (Ed.). **Advances in quantum chemistry**. Academic Press, 1999. v. 34, p. 143–269. Disponível em: <[https://doi.org/10.1016/S0065-3276\(08\)60532-8](https://doi.org/10.1016/S0065-3276(08)60532-8)>.
- 67 PALDUS, J. The beginnings of coupled-cluster theory: An eyewitness account. In: **Theory and Applications of Computational Chemistry**. Elsevier, 2005. p. 115–147. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/B978-044451719-7/50050-0>>.
- 68 MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 46, n. 7, p. 618–622, Oct. 1934. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRev.46.618>>.
- 69 GAUS, M.; CUI, Q.; ELSTNER, M. DFTB<sub>3</sub>: Extension of the self-consistent-charge density-functional tight-binding method (SCC–DFTB). **J. Chem. Theory Comput.**, ACS Publications, v. 7, n. 4, p. 931–948, 2011. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ct100684s>>.

- 70 RICE, P. S.; HU, P. Understanding supported noble metal catalysts using first-principles calculations. **J. Chem. Phys.**, AIP Publishing, v. 151, n. 18, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.5126090>>.
- 71 ASSADOLLAHZADEH, B.; SCHWERDTFEGER, P. A systematic search for minimum structures of small gold clusters  $Au_n$  ( $n = 2 - 20$ ) and their electronic properties. **J. Chem. Phys.**, AIP Publishing, v. 131, n. 6, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3204488>>.
- 72 GOLDSMITH, B. R.; FLORIAN, J.; LIU, J.-X.; GRUENE, P.; LYON, J. T.; RAYNER, D. M.; FIELICKE, A.; SCHEFFLER, M.; GHIRINGHELLI, L. M. Two-to-three dimensional transition in neutral gold clusters: The crucial role of van der Waals interactions and temperature. **Phys. Rev. Mater.**, APS, v. 3, n. 1, p. 016002, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.016002>>.
- 73 JØRGENSEN, M.; GRÖNBECK, H. The site-assembly determines catalytic activity of nanoparticles. **Angew. Chem. Int. Ed.**, Wiley Online Library, v. 57, n. 18, p. 5086–5089, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/anie.201802113>>.
- 74 CHATTOT, R.; BORDET, P.; MARTENS, I.; DRNEC, J.; DUBAU, L.; MAILLARD, F. Building practical descriptors for defect engineering of electrocatalytic materials. **ACS Catalysis**, ACS Publications, v. 10, n. 16, p. 9046–9056, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acscatal.0c02144>>.
- 75 JIAO, S.; FU, X.; HUANG, H. Descriptors for the evaluation of electrocatalytic reactions: *d*-band theory and beyond. **Adv. Funct. Mater.**, Wiley Online Library, v. 32, n. 4, p. 2107651, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adfm.202107651>>.
- 76 NØRSKOV, J. K.; STUDDT, F.; ABILD-PEDERSEN, F.; BLIGAARD, T. **Fundamental concepts in heterogeneous catalysis**. John Wiley & Sons, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/9781118892114>>.
- 77 XIN, H.; VOJVODIC, A.; VOSS, J.; NØRSKOV, J. K.; ABILD-PEDERSEN, F. Effects of *d*-band shape on the surface reactivity of transition-metal alloys. **Phys. Rev. B**, APS, v. 89, n. 11, p. 115114, 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.115114>>.
- 78 LUO, M.; GUO, S. Strain-controlled electrocatalysis on multimetallic nanomaterials. **Nat. Rev. Phys.**, Nature Publishing Group, v. 2, n. 11, p. 1–13, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/natrevmats.2017.59>>.
- 79 TIAN, J.; RAO, Y.; SHI, W.; YANG, J.; NING, W.; LI, H.; YAO, Y.; ZHOU, H.; GUO, S. Sabatier relations in electrocatalysts based on high-entropy alloys with wide-distributed *d*-band centers for Li–O<sub>2</sub> batteries. **Angew. Chem. Int. Ed.**, Wiley Online Library, v. 62, n. 44, p. e202310894, 2023.
- 80 YUDANOV, I. V.; GENEST, A.; SCHAUERMANN, S.; FREUND, H.-J.; RÖSCH, N. Size dependence of the adsorption energy of CO on metal nanoparticles: a DFT search for the minimum value. **Nano Lett.**, ACS Publications, v. 12, n. 4, p. 2134–2139, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl300515z>>.
- 81 JIAO, S.; FU, X.; WANG, S.; ZHAO, Y. Perfecting electrocatalysts via imperfections: towards the large-scale deployment of water electrolysis technology. **Energy Environ. Sci.**, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 4, p. 1722–1770, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D0EE03635H>>.

- 82 WANG, Y.; XU, A.; WANG, Z.; HUANG, L.; LI, J.; LI, F.; WICKS, J.; LUO, M.; NAM, D.-H.; TAN, C.-S. et al. Enhanced nitrate-to-ammonia activity on copper–nickel alloys via tuning of intermediate adsorption. **J. Am. Chem. Soc.**, ACS Publications, v. 142, n. 12, p. 5702–5708, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.9b13347>>.
- 83 YUAN, X.; ZHANG, Y.; CAO, M.; ZHOU, T.; JIANG, X.; CHEN, J.; LYU, F.; XU, Y.; LUO, J.; ZHANG, Q. et al. Bi(OH)<sub>3</sub>/PdBi composite nanochains as highly active and durable electrocatalysts for ethanol oxidation. **Nano Lett.**, ACS Publications, v. 19, n. 7, p. 4752–4759, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b01843>>.
- 84 LI, K.; LI, Y.; WANG, Y.; GE, J.; LIU, C.; XING, W. Enhanced electrocatalytic performance for the hydrogen evolution reaction through surface enrichment of platinum nanoclusters alloying with ruthenium in situ embedded in carbon. **Energy Environ. Sci.**, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 5, p. 1232–1239, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C8EE00402A>>.
- 85 CARTER, J. H.; ALTHAHBAN, S.; NOWICKA, E.; FREAKLEY, S. J.; MORGAN, D. J.; SHAH, P. M.; GOLUNSKI, S.; KIELY, C. J.; HUTCHINGS, G. J. Synergy and anti-synergy between palladium and gold in nanoparticles dispersed on a reducible support. **ACS Catal.**, ACS Publications, v. 6, n. 10, p. 6623–6633, 2016. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acscatal.6b01275>>.
- 86 KANG, X.; LI, Y.; ZHU, M.; JIN, R. Atomically precise alloy nanoclusters: syntheses, structures, and properties. **Chem. Soc. Rev.**, Royal Society of Chemistry, v. 49, n. 17, p. 6443–6514, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C9CS00633H>>.
- 87 WANG, S.; LI, Q.; KANG, X.; ZHU, M. Customizing the structure, composition, and properties of alloy nanoclusters by metal exchange. **Acc. Chem. Res.**, ACS Publications, v. 51, n. 11, p. 2784–2792, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00327>>.
- 88 ZOU, X.; KANG, X.; ZHU, M. Recent developments in the investigation of driving forces for transforming coinage metal nanoclusters. **Chem. Soc. Rev.**, Royal Society of Chemistry, v. 52, p. 5892–5967, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D2CS00876A>>.
- 89 JI, W.-X.; ZHANG, C.-W.; LI, F.; LI, P.; WANG, P.-J.; REN, M.-J.; YUAN, M. First-principles study of small Pd–Au alloy clusters on graphene. **RSC Adv.**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 99, p. 55781–55789, Oct. 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/c4ra07996e>>.
- 90 DAS, S. K.; MOHANTY, B.; SAHU, S. C.; CHAKRABORTY, B.; BASU, S.; JENA, B. K. et al. The experimental and theoretical insights on the interaction of AuPd bimetallic nanoentities on graphene: A study on electrocatalytic activity towards oxygen reduction reaction. **Electrochim. Acta**, Elsevier, v. 356, p. 136820, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136820>>.
- 91 LIU, L.; CORMA, A. Bimetallic sites for catalysis: from binuclear metal sites to bimetallic nanoclusters and nanoparticles. **Chem. Rev.**, ACS Publications, v. 123, n. 8, p. 4855–4933, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00733>>.
- 92 GUEDES-SOBRINHO, D.; ORENHA, R. P.; PARREIRA, R. L.; NAGURNIAK, G. R.; SILVA, G. R. D.; PIOTROWSKI, M. J. The effect of different energy portions on the 2D/3D stability swapping for 13-atom metal clusters. **PCCP**, Royal Society of Chemistry, v. 24, p. 6515–6524, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D2CP00148A>>.

- 93 ZHAN, W.; HE, Q.; LIU, X.; GUO, Y.; WANG, Y.; WANG, L.; GUO, Y.; BORISEVICH, A. Y.; ZHANG, J.; LU, G. et al. A sacrificial coating strategy toward enhancement of metal-support interaction for ultrastable Au nanocatalysts. **J. Am. Chem. Soc.**, ACS Publications, v. 138, n. 49, p. 16130–16139, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jacs.6b10472>>.
- 94 ZHANG, J.; LIU, C.; ZHANG, B. Insights into single-atom metal-support interactions in electrocatalytic water splitting. **Small Methods**, Wiley Online Library, v. 3, n. 9, p. 1800481, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/smt.201800481>>.
- 95 BUTLER, S. Z.; HOLLEN, S. M.; CAO, L.; CUI, Y.; GUPTA, J. A.; GUTIÉRREZ, H. R.; HEINZ, T. F.; HONG, S. S.; HUANG, J.; ISMACH, A. F. et al. Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene. **ACS Nano**, ACS Publications, v. 7, n. 4, p. 2898–2926, 2013. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/nn400280c>>.
- 96 SFYRIS, D.; SFYRIS, G.; GALIOTIS, C. Constitutive modeling of some 2D crystals: graphene, hexagonal BN, MoS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub> and NbSe<sub>2</sub>. **Int. J. Solids Struct.**, Elsevier, v. 66, p. 98–110, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2015.03.030>>.
- 97 GEIM, A. K.; NOVOSELOV, K. S. The rise of graphene. **Nat. Mater.**, Nature Publishing Group, v. 6, p. 183–191, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/nmat1849>>.
- 98 HUANG, C.; LI, C.; SHI, G. Graphene based catalysts. **Energy Environ. Sci.**, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 10, p. 8848–8868, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C2EE22238H>>.
- 99 GÜLER, Ö.; BAĞCI, N. A short review on mechanical properties of graphene reinforced metal matrix composites. **J. Mater. Res. Technol.**, Elsevier, v. 9, n. 3, p. 6808–6833, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.077>>.
- 100 FEI, H.; DONG, J.; CHEN, D.; HU, T.; DUAN, X.; SHAKIR, I.; HUANG, Y.; DUAN, X. Single atom electrocatalysts supported on graphene or graphene-like carbons. **Chem. Soc. Rev.**, Royal Society of Chemistry, v. 48, n. 20, p. 5207–5241, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C9CS00422J>>.
- 101 ZHAO, J.; ZHANG, D.; GUO, F.; GUO, H.; LIU, Y.; YIN, Y.; HU, H.; WANG, X. Facile one-pot supercritical synthesis of MoS<sub>2</sub>/pristine graphene nanohybrid as a highly active advanced electrocatalyst for hydrogen evolution reaction. **Appl. Surf. Sci.**, Elsevier, v. 531, p. 147282, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147282>>.
- 102 YAN, Y.; SHIN, W. I.; CHEN, H.; LEE, S.-M.; MANICKAM, S.; HANSON, S.; ZHAO, H.; LESTER, E.; WU, T.; PANG, C. H. A recent trend: application of graphene in catalysis. **Carbon Letters**, Springer, v. 31, p. 177–199, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s42823-020-00200-7>>.
- 103 ZHANG, Q.; ZHANG, X.; WANG, J.; WANG, C. Graphene-supported single-atom catalysts and applications in electrocatalysis. **Nanotechnology**, IOP Publishing, v. 32, n. 3, p. 032001, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1361-6528/abb70>>.
- 104 LIU, Y.; WANG, Q.; ZHANG, J.; DING, J.; CHENG, Y.; WANG, T.; LI, J.; HU, F.; YANG, H. B.; LIU, B. Recent advances in carbon-supported noble-metal electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: syntheses, structures, and properties. **Adv. Energy Mater.**, Wiley Online Library, v. 12, n. 28, p. 2200928, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/aenm.202200928>>.

105 LV, Y.; WU, X.; LIN, H.; LI, J.; ZHANG, H.; GUO, J.; JIA, D.; ZHANG, H. A novel carbon support: Few-layered graphdiyne-decorated carbon nanotubes capture metal clusters as effective metal-supported catalysts. **Small**, Wiley Online Library, v. 17, n. 12, p. 2006442, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/smll.202006442>>.

106 WEI, H.; HUANG, K.; WANG, D.; ZHANG, R.; GE, B.; MA, J.; WEN, B.; ZHANG, S.; LI, Q.; LEI, M. et al. Iced photochemical reduction to synthesize atomically dispersed metals by suppressing nanocrystal growth. **Nat. Commun.**, Nature Publishing Group UK London, v. 8, n. 1, p. 1490, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41467-017-01521-4>>.

107 BABY, A.; TROVATO, L.; VALENTIN, C. D. Single atom catalysts (SAC) trapped in defective and nitrogen-doped graphene supported on metal substrates. **Carbon**, Elsevier, v. 174, p. 772–788, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.12.045>>.

108 ZHOU, S.; SHANG, L.; ZHAO, Y.; SHI, R.; WATERHOUSE, G. I.; HUANG, Y.-C.; ZHENG, L.; ZHANG, T. Pd single-atom catalysts on nitrogen-doped graphene for the highly selective photothermal hydrogenation of acetylene to ethylene. **Adv. Mater.**, Wiley Online Library, v. 31, n. 18, p. 1900509, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.201900509>>.

109 YILMAZ, M. S.; KAPLAN, B. Y.; METIN, Ö.; GÜRSEL, S. A. A facile synthesis and assembly of ultrasmall Pt nanoparticles on reduced graphene oxide-carbon black hybrid for enhanced performance in PEMFC. **Mater. Des.**, Elsevier, v. 151, p. 29–36, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.04.041>>.

110 ARICI, E.; KAPLAN, B. Y.; MERT, A. M.; GURSEL, S. A.; KINAYYIGIT, S. An effective electrocatalyst based on platinum nanoparticles supported with graphene nanoplatelets and carbon black hybrid for PEM fuel cells. **Int. J. Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 44, n. 27, p. 14175–14183, 2019.

111 DOUK, A. S.; SARAVANI, H.; FARSAADROOH, M.; NOROOZIFAR, M. An environmentally friendly one-pot synthesis method by the ultrasound assistance for the decoration of ultrasmall Pd–Ag NPs on graphene as high active anode catalyst towards ethanol oxidation. **Ultrason. Sonochem.**, Elsevier, v. 58, p. 104616, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104616>>.

112 SADROLHOSSEINI, A. R.; RASHID, S. A.; SHAFIE, S.; SOLEIMANI, H. Laser ablation synthesis of Ag nanoparticles in graphene quantum dots aqueous solution and optical properties of nanocomposite. **Appl. Phys. A**, Springer, v. 125, p. 1–9, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s00339-018-2233-x>>.

113 YOUSSEFY, S. M.; ELKODOUS, M. A.; KUMAR, R.; KAWAMURA, G.; TAN, W. K.; MATSUDA, A. Thermal-assisted synthesis of reduced graphene oxide-embedded Ni nanoparticles as high-performance electrode material for supercapacitor. **Electrochim. Acta**, Elsevier, v. 463, p. 142814, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142814>>.

114 JIANG, K.; SIAHROSTAMI, S.; ZHENG, T.; HU, Y.; HWANG, S.; STAVITSKI, E.; PENG, Y.; DYNES, J.; GANGISETTY, M.; SU, D. et al. Isolated Ni single atoms in graphene nanosheets for high-performance CO<sub>2</sub> reduction. **Energy Environ. Sci.**, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 4, p. 893–903, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C7EE03245E>>.

115 KRASHENINNIKOV, A.; LEHTINEN, P.; FOSTER, A. S.; PYYKKÖ, P.; NIEMINEN, R. M. Embedding transition-metal atoms in graphene: structure, bonding, and magnetism. **Phys.**

**Rev. Lett.**, APS, v. 102, n. 12, p. 126807, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.126807>>.

116 MITRA, S.; HAMADA, N.; MITRA, S. K. Experimental observation and characterization of amorphous carbon generated in graphene on gold nanoparticles. **RSC Adv.**, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 35, p. 25307–25315, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D4RA04893H>>.

117 SEVINÇLI, H.; TOPSAKAL, M.; DURGUN, E.; CIRACI, S. Electronic and magnetic properties of 3d transition-metal atom adsorbed graphene and graphene nanoribbons. **Phys. Rev. B**, APS, v. 77, n. 19, p. 195434, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.195434>>.

118 XIA, C.; QIU, Y.; XIA, Y.; ZHU, P.; KING, G.; ZHANG, X.; WU, Z.; KIM, J. Y.; CULLEN, D. A.; ZHENG, D. et al. General synthesis of single-atom catalysts with high metal loading using graphene quantum dots. **Nat. Chem.**, Nature Publishing Group UK London, v. 13, n. 9, p. 887–894, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41557-021-00734-x>>.

119 WANG, H.; WANG, Q.; CHENG, Y.; LI, K.; YAO, Y.; ZHANG, Q.; DONG, C.; WANG, P.; SCHWINGENSCHLOGL, U.; YANG, W. et al. Doping monolayer graphene with single atom substitutions. **Nano Lett.**, ACS Publications, v. 12, n. 1, p. 141–144, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/nl2031629>>.

120 FEI, H.; DONG, J.; FENG, Y.; ALLEN, C. S.; WAN, C.; VOLOSSKIY, B.; LI, M.; ZHAO, Z.; WANG, Y.; SUN, H. et al. General synthesis and definitive structural identification of MN<sub>4</sub>C<sub>4</sub> single-atom catalysts with tunable electrocatalytic activities. **Nat. Catal.**, Nature Publishing Group UK London, v. 1, n. 1, p. 63–72, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41929-017-0008-y>>.

121 GAO, G.; BOTTLE, S.; DU, A. Understanding the activity and selectivity of single atom catalysts for hydrogen and oxygen evolution via *ab initial* study. **Catal. Sci. Technol.**, Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 996–1001, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C7CY02463K>>.

122 LI, X.; ZHAO, Q.; FENG, X.; PAN, L.; WU, Z.; WU, X.; MA, T.; LIU, J.; PAN, Y.; SONG, Y. et al. Pyridinic nitrogen-doped graphene nanoshells boost the catalytic efficiency of palladium nanoparticles for the N-allylation reaction. **ChemSusChem**, Wiley Online Library, v. 12, n. 4, p. 858–865, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cssc.201802532>>.

123 BULUT, A.; YURDERI, M.; KAYA, M.; AYDEMIR, M.; BAYSAL, A.; DURAP, F.; ZAHMAKIRAN, M. Amine-functionalized graphene nanosheet-supported PdAuNi alloy nanoparticles: efficient nanocatalyst for formic acid dehydrogenation. **New. J. Chem.**, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 19, p. 16103–16114, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C8NJ03117G>>.

124 LIM, J.; BACK, S.; CHOI, C.; JUNG, Y. Ultralow overpotential of hydrogen evolution reaction using Fe-doped defective graphene: A density functional study. **ChemCatChem**, Wiley Online Library, v. 10, p. 4450–4455, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/cctc.201800635>>.

125 QIU, Y.; ALI, S.; LAN, G.; TONG, H.; FAN, J.; LIU, H.; LI, B.; HAN, W.; TANG, H.; LIU, H. et al. Defect-rich activated carbons as active and stable metal-free catalyst for acetylene hydrochlorination. **Carbon**, Elsevier, v. 146, p. 406–412, 2019.

- 126 FARJADIAN, F.; ABBASPOUR, S.; SADATLU, M. A. A.; MIRKIANI, S.; GHASEMI, A.; HOSEINI-GHAHFAROKHI, M.; MOZAFFARI, N.; KARIMI, M.; HAMBLIN, M. R. Recent developments in graphene and graphene oxide: Properties, synthesis, and modifications: A review. **ChemistrySelect**, Wiley Online Library, v. 5, n. 33, p. 10200–10219, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/slct.202002501>>.
- 127 KOMEILY-NIA, Z.; QU, L.-T.; LI, J.-L. Progress in the understanding and applications of the intrinsic reactivity of graphene-based materials. **Small Science**, Wiley Online Library, v. 1, n. 2, p. 2000026, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/smsc.202000026>>.
- 128 AGARWAL, V.; ZETTERLUND, P. B. Strategies for reduction of graphene oxide—a comprehensive review. **Chem. Eng. J.**, Elsevier, v. 405, p. 127018, 2021. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127018>>.
- 129 YU, W.; SISI, L.; HAIYAN, Y.; JIE, L. Progress in the functional modification of graphene/graphene oxide: A review. **RSC Adv.**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 26, p. 15328–15345, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D0RA01068E>>.
- 130 NEBOL'SIN, V.; GALSTYAN, V.; SILINA, Y. Graphene oxide and its chemical nature: Multi-stage interactions between the oxygen and graphene. **Surfaces and Interfaces**, Elsevier, v. 21, p. 100763, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100763>>.
- 131 GUO, S.; GARAJ, S.; BIANCO, A.; MÉNARD-MOYON, C. Controlling covalent chemistry on graphene oxide. **Nat. Rev. Phys.**, Nature Publishing Group UK London, v. 4, n. 4, p. 247–262, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s42254-022-00422-w>>.
- 132 SCHRÖDINGER, E. An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules. **Phys. Rev.**, APS, v. 28, n. 6, p. 1049, 1926. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRev.28.1049>>.
- 133 LEVINE, I. **Quantum Chemistry**. Pearson, 2014. (Pearson advanced chemistry series). ISBN 9780321803450. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ed070pA145>>.
- 134 BORN, M.; OPPENHEIMER, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. **Ann. Phys.**, v. 389, n. 20, p. 457–484, 1927. ISSN 1521-3889. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/andp.19273892002>>.
- 135 HARTREE, D. R. **The calculation of atomic structures**. J. Wiley, 1957. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0034-4885/11/1/305>>.
- 136 FOCK, V. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, Springer, v. 61, p. 126–148, 1930. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01340294>>.
- 137 SZABO, A.; OSTLUND, N. **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**. Dover Publications, 2012. (Dover Books on Chemistry). ISBN 9780486134598. Disponível em: <<https://searchworks.stanford.edu/view/14052877>>.
- 138 SOBRINHO, D. G. **Estudo ab initio dos efeitos de ligantes e temperatura na estabilidade e meta-estabilidade de nanoclusters metálicos**. Tese (Doutorado), 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.11606/T.75.2017.tde-24082017-091130>>.
- 139 SCHEFFLER, M.; STAMPFL, C. Theory of adsorption on metal substrates. In: HORN, K.; SCHEFFLER, M. (Ed.). **Electronic Structure**. Amsterdam: Elsevier BV, 2000. p. 285–356. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1573-4331\(00\)80009-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1573-4331(00)80009-8)>.

- 140 LANGRETH, D. C.; PERDEW, J. P. Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 21, n. 12, p. 5469–5493, June 1980. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.21.5469>.
- 141 PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 77, n. 18, p. 3865–3868, Oct. 1996. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- 142 PERDEW, J. P.; CHEVARY, J. A.; VOSKO, S. H.; JACKSON, K. A.; PEDERSON, M. R.; SINGH, D. J.; FIOLHAIS, C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 46, n. 11, p. 6671–6687, Sept. 1992. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.46.6671>.
- 143 PERDEW, J. P.; WANG, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 45, n. 23, p. 13244–13249, June 1992. Disponível em: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.45.13244>.
- 144 BERLAND, K.; COOPER, V. R.; LEE, K.; SCHRÖDER, E.; THONHAUSER, T.; HYLDGAARD, P.; LUNDQVIST, B. I. van der Waals forces in density functional theory: a review of the vdW–DF method. **Rep. Prog. Phys.**, IOP Publishing, v. 78, n. 6, p. 066501, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0034-4885/78/6/066501>.
- 145 KLIMEŠ, J.; MICHAELIDES, A. Perspective: Advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics Publishing, v. 137, n. 12, p. 120901, 2012. ISSN 0021-9606. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.4754130>.
- 146 GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A consistent and accurate *Ab Initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu. **J. Chem. Phys.**, AIP Publishing, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3382344>.
- 147 GRIMME, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. **J. Comput. Chem.**, Wiley-Blackwell, v. 25, n. 12, p. 1463–1473, 2004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20078>.
- 148 GRIMME, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. **J. Comput. Chem.**, Wiley-Blackwell, v. 27, n. 15, p. 1787–1799, 2006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- 149 TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate molecular van der Waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 102, n. 7, p. 073005, Feb. 2009. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.073005>.
- 150 TKATCHENKO, A.; DISTASIO, R. A.; CAR, R.; SCHEFFLER, M. Accurate and efficient method for many-body van der Waals interactions. **Phys. Rev. Lett.**, American Physical Society, v. 108, n. 23, p. 236402, June 2012. ISSN 1079-7114. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.108.236402>.

- 151 KRESSE, G.; HAFNER, J. *Ab Initio* molecular dynamics for open-shell transition metals. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 48, n. 17, p. 13115–13118, Nov. 1993. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.48.13115>>.
- 152 KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient iterative schemes for *Ab Initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 54, n. 16, p. 11169–11186, Oct. 1996. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.11169>>.
- 153 KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 59, n. 3, p. 1758–1775, Jan. 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.1758>>.
- 154 BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, Dec. 1994. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953>>.
- 155 GUEDES-SOBRINHO, D.; WANG, W.; HAMILTON, I. P.; SILVA, J. L. D.; GHIRINGHELLI, L. M. (Meta-) stability and core–shell dynamics of gold nanoclusters at finite temperature. **J. Phys. Chem. Lett.**, ACS Publications, v. 10, n. 3, p. 685–692, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.8b03397>>.
- 156 PIOTROWSKI, M. J.; ORENHA, R. P.; PARREIRA, R. L.; GUEDES-SOBRINHO, D. Assessment of the van der Waals, Hubbard *U* parameter and spin-orbit coupling corrections on the 2D/3D structures from metal gold congeners clusters. **J. Comput. Chem.**, Wiley Online Library, v. 43, n. 4, p. 230–243, 2022. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jcc.26784>>.
- 157 GUEDES-SOBRINHO, D.; FREIRE, R. L. H.; CHAVES, A. S.; SILVA, J. L. F. D. *Ab Initio* Investigation of the Role of CO Adsorption on the Physical Properties of 55-Atom PtCo Nanoalloys. **J. Phys. Chem. C**, American Chemical Society, v. 121, n. 49, p. 27721–27732, Dec. 2017. ISSN 1932-7447. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09243>>.
- 158 GUEDES-SOBRINHO, D.; NOMIYAMA, R. K.; CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. F. Structure, electronic, and magnetic properties of binary Pt<sub>*n*</sub>TM<sub>55-*n*</sub> (TM = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) nanoclusters: A density functional theory investigation. **J. Phys. Chem. C**, American Chemical Society, v. 119, n. 27, p. 15669–15679, July 2015. ISSN 1932-7455. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02242>>.
- 159 BADER, R. F. W. **Atoms in Molecules: A Quantum Theory**. Clarendon Press, 1994. (International Series of Monographs on Chemistry). ISBN 9780198558651. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/ange.19921041040>>.
- 160 CHOUDHURI, I.; TRUHLAR, D. G. Calculating and characterizing the charge distributions in solids. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 16, n. 9, p. 5884–5892, 2020. PMID: 32544328. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00440>>.
- 161 MANZ, T. A.; LIMAS, N. G. Introducing DDEC6 atomic population analysis: Part 1. charge partitioning theory and methodology. **RSC Adv.**, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 53, p. 47771–47801, 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/D2RA90050E>>.

- 162 ROHLING, R. Y.; TRANCA, I. C.; HENSEN, E. J. M.; PIDKO, E. A. Correlations between density-based bond orders and orbital-based bond energies for chemical bonding analysis. **J. Phys. Chem. C**, v. 123, n. 5, p. 2843–2854, 2019. PMID: 30842801. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08934>>.
- 163 WOLFFIS, J. J.; VANPOUCKE, D. E.; SHARMA, A.; LAWLER, K. V.; FORSTER, P. M. Predicting partial atomic charges in siliceous zeolites. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 277, p. 184–196, 2019. ISSN 1387-1811. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.10.028>>.
- 164 DRONSKOWSKI, R.; BLÖCHL, P. E. Crystal orbital hamilton populations (COHP): energy-resolved visualization of chemical bonding in solids based on density-functional calculation. **J. Phys. Chem.**, ACS Publications, v. 97, n. 33, p. 8617–8624, 1993. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/j100135a014>>.
- 165 MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I. **J. Chem. Phys.**, AIP Publishing, v. 23, n. 10, p. 1833–1840, 1955. ISSN 0021–9606. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1740588>>.
- 166 HUGHBANKS, T.; HOFFMANN, R. Chains of trans-edge-sharing molybdenum octahedra: metal-metal bonding in extended systems. **J. Am. Chem. Soc.**, ACS Publications, v. 105, n. 11, p. 3528–3537, 1983. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ja00349a027>>.
- 167 MAINTZ, S.; DERINGER, V. L.; TCHOUGRÉEFF, A. L.; DRONSKOWSKI, R. LOBSTER: A tool to extract chemical bonding from plane-wave based DFT. **J. Comput. Chem.**, v. 37, n. 11, p. 1030–1035, 2016. ISSN 1096-987X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/jcc.24300>>.
- 168 PIOTROWSKI, M. J.; UNGUREANU, C. G.; TERESHCHUK, P.; BATISTA, K. E. A.; CHAVES, A. S.; GUEDES-SOBRINHO, D.; DA SILVA, J. L. F. Theoretical study of the structural, energetic, and electronic properties of 55-atom metal nanoclusters: A DFT investigation within van der Waals corrections, spin-orbit coupling, and PBE+*U* of 42 metal systems. **J. Phys. Chem. C**, American Chemical Society, v. 120, n. 50, p. 28844–28856, Dec. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b10404>>.
- 169 HOPPE, R. The coordination number - an “inorganic chameleon”. **Angew. Chem. Int. Ed.**, Wiley-Blackwell, v. 9, n. 1, p. 25–34, Jan. 1970. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/anie.197000251>>.
- 170 HOPPE, R. Effective coordination numbers (ECoN) and mean active fictive ionic radii (MEFIR). **Z. Kristallogr.**, Walter de Gruyter, v. 150, n. 1-4, p. 23–52, Jan. 1979. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1524/zkri.1979.150.1-4.23>>.
- 171 JIN, C.; CHENG, L.; FENG, G.; YE, R.; LU, Z.-H.; ZHANG, R.; YU, X. Adsorption of transition-metal clusters on graphene and N-doped graphene: a DFT study. **Langmuir**, ACS Publications, v. 38, n. 12, p. 3694–3710, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c03187>>.
- 172 SUN, C.; DUAN, Z.; WANG, P.; ZHANG, X.; HUANG, M.; CAO, F.; LIN, W.; WANG, H.; CHEN, Y.; SHI, X.-R. Modulation of graphene and graphdiyne by metal<sub>*n*</sub> (*n* = 1 – 5) adsorption and nucleation and the effect on hydrogen evolution reaction. **Appl. Surf. Sci.**, Elsevier, v. 580, p. 152197, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152197>>.

- 173 PEARSON, W. B. The crystal chemistry and physics of metals and alloys. **Wiley-Interscience**, John Wiley & Sons. Inc., v. 135, 1972. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/bbpc.19720761221>>.
- 174 PAULING, L. **The Nature of the Chemical Bond**. Ithaca: Cornell University Press, 1960. Disponível em: <<https://archive.org/details/natureofthechemicalbondpauling>>.
- 175 CHATURVEDI, K. R.; SHARMA, T. Chapter 5 - carbonated nanofluids for EOR and improved carbon storage. In: SHARMA, T.; CHATURVEDI, K. R.; TRIVEDI, J. J. (Ed.). **Nanotechnology for CO<sub>2</sub> Utilization in Oilfield Applications**. Gulf Professional Publishing, 2022. p. 71–84. ISBN 978-0-323-90540-4. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323905404000119>>.
- 176 FENG, G.; GANDUGLIA-PIROVANO, M. V.; HUO, C.-F.; SAUER, J. Hydrogen spillover to copper clusters on hydroxylated  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **J. Phys. Chem. C**, ACS Publications, v. 122, n. 32, p. 18445–18455, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03764>>.
- 177 REGO, C. R.; TERESHCHUK, P.; OLIVEIRA, L. N.; SILVA, J. L. D. Graphene-supported small transition-metal clusters: A density functional theory investigation within van der Waals corrections. **Phys. Rev. B**, APS, v. 95, n. 23, p. 235422, 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.235422>>.
- 178 ZHUO, H.-Y.; ZHANG, X.; LIANG, J.-X.; YU, Q.; XIAO, H.; LI, J. Theoretical understandings of graphene-based metal single-atom catalysts: stability and catalytic performance. **Chem. Rev.**, ACS Publications, v. 120, p. 12315–12341, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00818>>.
- 179 ZHOU, J.; LI, P.; XIA, X.; ZHAO, Y.; HU, Z.; XIE, Y.; YANG, L.; LIU, Y.; DU, Y.; ZHOU, Q. et al. Precisely tailoring the *d*-band center of nickel sulfide for boosting overall water splitting. **Appl. Catal., B**, Elsevier, v. 359, p. 124461, 2024. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.124461>>.
- 180 LIU, J.; GUO, Y.; FU, X.-Z.; LUO, J.-L.; ZHI, C. Strengthening absorption ability of Co–N–C as efficient bifunctional oxygen catalyst by modulating the *d* band center using MoC. **GEE**, Elsevier, v. 8, n. 2, p. 459–469, 2023. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.gee.2021.05.008>>.
- 181 HU, Q.; GAO, K.; WANG, X.; ZHENG, H.; CAO, J.; MI, L.; HUO, Q.; YANG, H.; LIU, J.; HE, C. Subnanometric Ru clusters with upshifted *d*-band center improve performance for alkaline hydrogen evolution reaction. **Nat. Commun.**, Nature Publishing Group UK London, v. 13, n. 1, p. 3958, 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41467-022-31660-2>>.
- 182 WANG, L.; LI, Z.; WANG, K.; DAI, Q.; LEI, C.; YANG, B.; ZHANG, Q.; LEI, L.; LEUNG, M. K.; HOU, Y. Tuning *d*-band center of tungsten carbide via Mo doping for efficient hydrogen evolution and Zn–H<sub>2</sub>O cell over a wide pH range. **Nano Energy**, Elsevier, v. 74, p. 104850, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104850>>.
- 183 LYU, X.; JIA, Y.; MAO, X.; LI, D.; LI, G.; ZHUANG, L.; WANG, X.; YANG, D.; WANG, Q.; DU, A. et al. Gradient-concentration design of stable core–shell nanostructure for acidic oxygen reduction electrocatalysis. **Adv. Mater.**, Wiley Online Library, v. 32, n. 32, p. 2003493, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/adma.202003493>>.

- 184 SONG, Q.; LI, J.; WANG, S.; LIU, J.; LIU, X.; PANG, L.; LI, H.; LIU, H. Enhanced electrocatalytic performance through body enrichment of Co-based bimetallic nanoparticles *in situ* embedded porous N-doped carbon spheres. **Small**, Wiley Online Library, v. 15, n. 44, p. 1903395, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1002/smll.201903395>>.
- 185 WELLA, S. A.; HAMAMOTO, Y.; MORIKAWA, Y.; HAMADA, I. et al. Platinum single-atom adsorption on graphene: a density functional theory study. **Nanoscale Adv.**, Royal Society of Chemistry, v. 1, n. 3, p. 1165–1174, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/C8NA00236C>>.
- 186 MORSE, M.; HANSEN, G.; LANGRIDGE-SMITH, P.; ZHENG, L.-S.; GEUSIC, M.; MICHALOPOULOS, D.; SMALLEY, R. Spectroscopic studies of the jet-cooled nickel dimer. **J. Chem. Phys.**, AIP Publishing, v. 80, n. 11, p. 5400–5405, 1984. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.446646>>.
- 187 GUPTA, S. K.; NAPPI, B. M.; GINGERICH, K. A. Mass spectrometric study of the stabilities of the gaseous molecules diatomic platinum and platinum-yttrium. **Inorg. Chem.**, ACS Publications, v. 20, n. 4, p. 966–969, 1981. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/ic50218a004>>.
- 188 SCHISSEL, P. Dissociation energies of Cu<sub>2</sub>, Ag<sub>2</sub>, and Au<sub>2</sub>. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 26, n. 5, p. 1276–1280, 1957. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1743507>>.
- 189 HUBER, K. **Molecular spectra and molecular structure: IV. Constants of diatomic molecules**. Springer Science & Business Media, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0961-2>>.