

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ESTUDO TEÓRICO:
DA ADSORÇÃO DE ETANOL EM CLUSTERS DE Cu_n E Au_n ($n = 10-20$)

Manuel Ricardo Fuentes Martínez*

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientador: Alejandro López Castillo

***Bolsista CAPES**

São Carlos – SP

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Manuel Ricardo Fuentes Martinez, realizada em 24/08/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Alejandro Lopez Castillo (UFSCar)

Prof. Dr. Andre Farias de Moura (UFSCar)

Prof. Dr. Orlando Roberto Neto (CTA/IEAv)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Alejandro López Castillo pela oportunidade de participar no grupo de pesquisa em química teórica (QuiTeo) do departamento de química da universidade federal de São Carlos.

Aos órgãos de fomento CAPES, CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro (Código de financiamento 001), e ao departamento de química da UFSCar.

Lista de Abreviaturas

AE	Ataque Eletrofílico
AN	Ataque Nuclefílico
BE	Binding Energy
BO	Born-Oppenheimer
DFT	Density Functional Theory
GGA	Generalised Gradient Approximation
HF	Hartree-Fock
HF-SCF	Hartree-Fock Self-Consistent Field
HK	Hohenberg-Kohn
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IV	Índice de Vizinhança
KS	Kohn-Sham
LDA	Local Density Approximation
LPA	Loewdin Population Analysis
LSDA	Local Spin Density Approximation
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
LYP	Lee-Yang-Parr
MD	Molecular Dinamic
MPA	Mulliken Population Analysis
NBO	Natural Bond Orbital
PA	Population Analysis
PABOON	Population Analysis Based On Occupation Numbers
PW	Perdew e Wang
TM	Transitions metals
vdW	van der Waals

Lista de figuras

FIGURA 4. 1 - Esquema da metodologia usada para achar as estruturas mais estáveis cluster-Etanol	14
FIGURA 5. 1 - Geometria molecular do etanol.....	16
FIGURA 5. 2 - Clusters de cobre e ouro com tamanho de 10 até 20 átomos.....	17
FIGURA 5. 3 - Energia de ligação (BE) por átomo em eV como função do número de átomos de cobre (linha preta) e ouro (linha vermelha).....	19
FIGURA 5. 4 - Segunda diferença de energia em função do número de átomos de cobre (linha preta) e ouro (linha vermelha)	19
FIGURA 5. 5 - Cluster Au ₁₀ I e as posições N de cada átomo no cluster	20
FIGURA 5. 6 - (a) Energia de adsorção do etanol em eV, (b) Energia de carga em eV (c) Índice de vizinhança em Å e (d) Índice de Fukui eletrofílico. Todos para cada posição N do cluster Au ₁₀ I.....	22
FIGURA 5. 7 - Cluster Au ₁₁ I e as posições N de cada átomo no cluster	23
FIGURA 5. 8 - (a) Energia de adsorção do etanol em eV, (b) Energia de carga em eV (c) Índice de vizinhança em Å e (d) Índice de Fukui eletrofílico. Todos para cada posição N do cluster Au ₁₁ I.....	24
FIGURA 5. 9 - Cluster Au ₁₂ I e as posições N de cada átomo no cluster	25
FIGURA 5. 10 - (a) Energia de adsorção (eV) do etanol, (b) Energia de carga, (c) Índice de vizinhança (Å), (d) Índice de Fukui eletrofílico. Todos para cada posição (N) do cluster Au ₁₂ I.....	26
FIGURA 5. 11 - Cluster Au ₁₂ II e as posições N de cada átomo no cluster	27
FIGURA 5. 12 - (a) Energia de carga, (b) Índice de vizinhança (Å) e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição (N) do cluster Au ₁₂ II.....	27
FIGURA 5. 13 - Cluster Au ₁₂ III e as posições N de cada átomo no cluster	28
FIGURA 5. 14 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição N do cluster Au ₁₂ III.....	29
FIGURA 5. 15 - Cluster Au ₁₃ I e as posições N de cada átomo no cluster	30
FIGURA 5. 16 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição (N) do cluster Au ₁₃ I.....	30
FIGURA 5. 17 - Cluster Au ₁₃ II e as posições N de cada átomo no cluster	31
FIGURA 5. 18 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å, (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição N do cluster Au ₁₃ II.....	32
FIGURA 5. 19 - Cluster Au ₁₄ I e as posições N de cada átomo no cluster	32
FIGURA 5. 20 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição N do cluster Au ₁₄ I.....	33
FIGURA 5. 21 - Cluster Au ₁₅ I e as posições N de cada átomo no cluster	34
FIGURA 5. 22 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição (N) do cluster Au ₁₅ I.....	34
FIGURA 5. 23 - Cluster Au ₁₅ II e as posições N de cada átomo no cluster	35
FIGURA 5. 24 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição N do cluster Au ₁₅ II.....	35
FIGURA 5. 25 - Cluster Au ₁₆ I e as posições N de cada átomo no cluster	36
FIGURA 5. 26 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição N do cluster Au ₁₆ I.....	36
FIGURA 5. 27 - Cluster Au ₁₇ I e as posições N de cada átomo no cluster	37
FIGURA 5. 28 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição N do cluster Au ₁₇ I.....	38
FIGURA 5. 29 - Cluster Au ₁₈ I e as posições N de cada átomo no cluster	38

FIGURA 5. 30 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em \dot{A} e (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição N do cluster Au ₁₈ I.....	39
FIGURA 5. 31 – cluster Au ₁₉ I e as posições N de cada átomo no cluster	39
FIGURA 5. 32 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em \dot{A} e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Au ₁₉ I	40
FIGURA 5. 33 - Cluster Au ₂₀ I e as posições N de cada átomo no cluster	40
FIGURA 5. 34 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em \dot{A} e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Au ₂₀ I	41
FIGURA 5. 35 - Cluster Cu ₁₀ I e as posições N de cada átomo no cluster	41
FIGURA 5. 36 - (a) Energia de adsorção do etanol em eV, (b) Energia de carga em eV, (c) Índice de vizinhança em \dot{A} e (d) Índice de Fukui eletrofílico. Todos para cada posição (N) do cluster Cu ₁₀ I.....	42
FIGURA 5. 37 - Cluster Cu ₁₀ II e as posições N de cada átomo no cluster.....	43
FIGURA 5. 38 - (a) Energia de adsorção do etanol em eV, (b) Energia de carga em eV, (c) Índice de vizinhança em \dot{A} e (d) Índice de Fukui eletrofílico. Todos para cada posição (N) do cluster Cu ₁₀ II.....	44
FIGURA 5. 39 - Cluster Cu ₁₁ I e as posições N de cada átomo no cluster	45
FIGURA 5. 40 - (a) Energia de adsorção do etanol em eV, (b) Energia de carga em eV, (c) Índice de vizinhança em \dot{A} e (d) Índice de Fukui eletrofílico. Todos para cada posição (N) do cluster Cu ₁₁ I.....	46
FIGURA 5. 41 - Cluster Cu ₁₁ II e as posições N de cada átomo no cluster.....	47
FIGURA 5. 42 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em \dot{A} e (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição N do cluster Cu ₁₁ II.	48
FIGURA 5. 43 - Cluster Cu ₁₂ I e as posições N de cada átomo no cluster	49
FIGURA 5. 44 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em \dot{A} e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu ₁₂ I.....	50
FIGURA 5. 45 - Cluster Cu ₁₂ II e as posições N de cada átomo no cluster.....	50
FIGURA 5. 46 - (a) Energia de carga em eV (b) Índice de vizinhança em \dot{A} e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu ₁₂ II.....	51
FIGURA 5. 47 - cluster Cu ₁₃ I e as posições N de cada átomo no cluster.....	51
FIGURA 5. 48 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em \dot{A} e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu ₁₃ I.....	52
FIGURA 5. 49 - Cluster Cu ₁₃ II e as posições N de cada átomo no cluster.....	52
FIGURA 5. 50 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em \dot{A} e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu ₁₃ II.....	53
FIGURA 5. 51 - Cluster Cu ₁₄ I e as posições N de cada átomo no cluster	53
FIGURA 5. 52 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em \dot{A} e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu ₁₄ I.....	54
FIGURA 5. 53 - Cluster Cu ₁₄ I e as posições N de cada átomo no cluster	54
FIGURA 5. 54 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em \dot{A} e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu ₁₄ I.....	55
FIGURA 5. 55 - Cluster Cu ₁₅ I e as posições N de cada átomo no cluster	55
FIGURA 5. 56 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em \dot{A} e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu ₁₅ I.....	56
FIGURA 5. 57 - Cluster Cu ₁₅ II e as posições N de cada átomo no cluster.....	56
FIGURA 5. 58 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em \dot{A} e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu ₁₅ II.....	57
FIGURA 5. 59 - Cluster Cu ₁₆ I e as posições N de cada átomo no cluster	57
FIGURA 5. 60 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em \dot{A} e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição (N) do cluster Cu ₁₆ I	58

FIGURA 5. 61 - Cluster Cu_{16}III e as posições N de cada átomo no cluster.....	58
FIGURA 5. 62 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição (N) do cluster Cu_{16}III	59
FIGURA 5. 63 - Cluster Cu_{17}I e as posições N de cada átomo no cluster.....	59
FIGURA 5. 64 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu_{17}I	60
FIGURA 5. 65 - Cluster Cu_{18}I e as posições N de cada átomo no cluster.....	60
FIGURA 5. 66 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu_{18}I	61
FIGURA 5. 67 - Cluster Cu_{19}I e as posições N de cada átomo no cluster.....	62
FIGURA 5. 68 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu_{19}I	62
FIGURA 5. 69 - Cluster Cu_{20}I e as posições N de cada átomo no cluster.....	63
FIGURA 5. 70 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu_{20}I	63
FIGURA 5. 71 - Cluster Cu_{20}III e as posições N de cada átomo no cluster.....	64
FIGURA 5. 72 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu_{20}III	64
FIGURA 5. 73 - Energia de adsorção em eV como função do número de átomos (N) de (a) clusters de ouro e (b) clusters de cobre.....	66

Lista de Tabelas

TABELA 5. 1 - Comparação das distâncias e ângulos de ligações experimentais e teóricos do etanol	16
TABELA 5. 2 - Energia de ligação por átomo (BE) em eV para Cu _n	18
TABELA 5. 3 - Energia de ligação por átomo (BE) em eV para Au _n	18
TABELA 5. 4 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au _{10I}	20
TABELA 5. 5 - Comparação entre a energia de adsorção (E _{ads} em eV) em cada posição N do cluster, junto com a preferência de ataque nucleofílico (AN) ou eletrofílico (AE) dos diferentes tipos de análise populacional do cluster Au _{10I}	21
TABELA 5. 6 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au _{10I}	22
TABELA 5. 7 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au _{11I}	23
TABELA 5. 8 - Comparação entre a energia de adsorção (E _{ads} em eV) em cada posição N do cluster, com a preferência de ataque nucleofílico (AN) ou eletrofílico (AE) do cluster Au _{11I} .	23
TABELA 5. 9 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (% def) do cluster Au _{11I}	24
TABELA 5. 10 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au _{12I}	25
TABELA 5. 11 - Comparação entre a energia de adsorção (E _{ads} em eV), junto com a preferência de ataque nucleofílico (AN) ou eletrofílico (AE)) em cada posição N do cluster Au _{12I}	25
TABELA 5. 12 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação do cluster Au _{12I}	26
TABELA 5. 13 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au _{12II}	27
TABELA 5. 14 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação para o cluster Au _{12II}	28
TABELA 5. 15 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au _{12III}	28
TABELA 5. 16 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (% def) para o cluster Au _{12III}	29
TABELA 5. 17 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au _{13I}	30
TABELA 5. 18 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au _{13I}	31
TABELA 5. 19 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au _{13II}	31
TABELA 5. 20 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au _{13II}	32
TABELA 5. 21 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au _{14I}	32
TABELA 5. 22 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au _{14I}	33
TABELA 5. 23 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au _{15I}	34
TABELA 5. 24 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au _{15I}	35

TABELA 5. 25 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au ₁₅ II	35
TABELA 5. 26 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au ₁₅ II	36
TABELA 5. 27 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au ₁₆ I	36
TABELA 5. 28 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au ₁₆ I	37
TABELA 5. 29 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au ₁₇ I	37
TABELA 5. 30 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au ₁₇ I	38
TABELA 5. 31 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au ₁₈ I	38
TABELA 5. 32 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au ₁₈ I	39
TABELA 5. 33 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au ₁₉ I	39
TABELA 5. 34 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au ₁₉ I	40
TABELA 5. 35 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au ₂₀ I	40
TABELA 5. 36 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au ₂₀ I	41
TABELA 5. 37 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu ₁₀ I	41
TABELA 5. 38 - Comparação entre a energia de adsorção (E _{ads} em eV) em cada posição N do cluster, com a preferência de ataque nucleofílico (AN) ou eletrofílico (AE) dos diferentes tipos de análise populacional do cluster Cu ₁₀ I	42
TABELA 5. 39 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu ₁₀ I	43
TABELA 5. 40 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu ₁₀ II	43
TABELA 5. 41 - Comparação entre a energia de adsorção (E _{ads} em eV) em cada posição N do cluster, com a preferência de ataque nucleofílico (AN) ou eletrofílico (AE) dos diferentes tipos de análise populacional do cluster Cu ₁₀ II	44
TABELA 5. 42 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu ₁₀ II	45
TABELA 5. 43 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu ₁₁ I	45
TABELA 5. 44 - Comparação entre a energia de adsorção (E _{ads} em eV) em cada posição N do cluster, com a preferência de ataque nucleofílico (AN) ou eletrofílico (AE) dos diferentes tipos de análise populacional do cluster Cu ₁₁ I	45
TABELA 5. 45 - Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu ₁₁ I	46
TABELA 5. 46 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu ₁₁ II	47
TABELA 5. 47 Energia de adsorção (E _{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d _{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu ₁₁ II	48

TABELA 5. 48 - Comparação entre a energia de adsorção (E_{ads} em eV) em cada posição N do cluster, com a preferência de ataque nucleofílico (AN) ou eletrofílico (AE) dos diferentes tipos de análise populacional do cluster $Cu_{11}II$	49
TABELA 5. 49 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster $Cu_{12}I$	49
TABELA 5. 50 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster $Cu_{12}I$	50
TABELA 5. 51 – Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster $Cu_{12}II$	50
TABELA 5. 52 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster $Cu_{12}II$	51
TABELA 5. 53 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster $Cu_{13}I$	51
TABELA 5. 54 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster $Cu_{13}I$	52
TABELA 5. 55 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster $Cu_{13}II$	52
TABELA 5. 56 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster $Cu_{13}II$	53
TABELA 5. 57 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster $Cu_{14}I$	53
TABELA 5. 58 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster $Cu_{14}I$	54
TABELA 5. 59 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster $Cu_{14}II$	54
TABELA 5. 60 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster $Cu_{14}II$	55
TABELA 5. 61 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster $Cu_{15}I$	55
TABELA 5. 62 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster $Cu_{15}I$	56
TABELA 5. 63 -Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster $Cu_{15}II$	56
TABELA 5. 64 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster $Cu_{15}II$	57
TABELA 5. 65 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster $Cu_{16}I$	57
TABELA 5. 66 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster $Cu_{16}I$	58
TABELA 5. 67 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster $Cu_{16}III$	58
TABELA 5. 68 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster $Cu_{16}III$	59
TABELA 5. 69 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster $Cu_{17}I$	59
TABELA 5. 70 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster $Cu_{17}I$	60
TABELA 5. 71 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster $Cu_{18}I$	60

TABELA 5. 72 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{18I}	61
TABELA 5. 73 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu_{19I}	62
TABELA 5. 74 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{19I}	62
TABELA 5. 75 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu_{20I}	63
TABELA 5. 76 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{20I}	64
TABELA 5. 77 - índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu_{20I}	64
TABELA 5. 78 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{20III}	65
TABELA 5. 79 - Média dos índices de vizinhança (IV) com as bases def-SVP e def-TZVPP+D3 e porcentagem de deformação (%def) para os clusters de ouro	66
TABELA 5. 80 - Média dos índices de vizinhança (IV) com as bases def-SVP e def-TZVPP+D3 e porcentagem de deformação (%def) para os clusters de cobre	67
TABELA 5. 81 - Comparação do uso da função base def-TZVPP e a inclusão da correção por dispersão D3 junto com os valores médios de índices de vizinhança (IV)	68
TABELA 5. 82 - Valores de energias de adsorção em eV, e distancias do oxigênio do etanol ao cluster Dist(M-O) para todos os clusters	69

RESUMO

ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DE ETANOL EM CLUSTERS DE Cu_n E Au_n ($n = 10-20$). Neste trabalho estudamos agregados, que denominaremos cluster, de cobre e ouro com e sem a molécula de etanol adsorvida. Estudamos as posições mais favoráveis para ocorrer a adsorção do etanol em clusters metálicos. Para obter, *a priori*, essas posições com posse somente dos clusters, sem realizar cálculos com a molécula adsorvida, utilizamos três elementos. Estes elementos são os índices de Fukui, a interação de cargas pontuais ao redor do cluster metálico e também um índice geométrico, que dá o quão perto ou afastado estão os átomos metálicos um dos outros no cluster isolado em questão. Essas posições obtidas são então confrontadas com aquelas de um cálculo posterior do conjunto cluster e etanol. Com isso, estabelecemos o poder preditivo dos métodos utilizados para obter as melhores posições de adsorção.

Os nanoclusters de ouro e cobre têm sido amplamente estudados em diversos trabalhos teóricos fazendo uso da teoria funcional da densidade. No presente trabalho, usou-se a teoria funcional da densidade fazendo uso do funcional híbrido de troca e correlação B3LYP e do conjunto base def-SVP e posteriormente def-TZVPP. O objetivo é fazer uma comparação de caráter energético entre diversos clusters com tamanho de 10 até 20 átomos, os quais foram obtidos através da literatura. Nossos estudos não tem o caráter de serem sistemáticos, mas sim de desenvolver e realizar análise crítica de modelos que poderiam ser utilizados para estudar a adsorção de moléculas em clusters metálicos.

Diversos estudos teóricos indicam que o etanol adsorve preferencialmente em nanoclusters metálicos, via ataque nucleofílico pelo par eletrônico livre do oxigênio. Neste trabalho, inclui-se a aproximação de dispersão D3 Grimme para corrigir os efeitos de van der Waals (vdW).

De acordo com os resultados obtidos, observou-se que não há uma relação clara entre as análises energéticas dos clusters, como a energia de ligação (BE) (ou a segunda diferença de energia (Δ_2E)) e a energia de adsorção do etanol (E_{ads}). Depois da adsorção da molécula de etanol, alguns clusters de ouro deformam sua geometria inicial na região de 12 até 18 átomos. Este problema é menos frequente nos clusters de cobre. A energia de adsorção nos clusters de cobre varia desde -0,65 até -1,16 eV e, para os clusters de ouro, a energia de adsorção varia desde -0,40 até -0,75 eV. Nossos estudos permitiram evidenciar que clusters metálicos podem ter estabilidade distintas devido à deformação geométrica frente a adsorção de moléculas.

Os estudos aqui realizados permitirão auxiliar o desenvolvimento da catálise do etanol em clusters metálicos.

ABSTRACT

THEORETICAL STUDY OF ETHANOL ADSORPTION IN Cu_n AND Au_n CLUSTERS ($n = 10 - 20$). In this work, we study aggregates, which we will call clusters of copper and gold with and without the adsorbed ethanol molecule. First, we investigated the most favorable positions for ethanol adsorption to occur in metallic clusters. Then, we used three methods to obtain, a priori, these positions with possession only of the clusters without performing calculations with the adsorbed molecule. These methods are the Fukui indices, the interaction of point charges around the metallic cluster, and a geometric index, which gives how close or far apart the metallic atoms are in the isolated cluster in question. These positions obtained are then confronted with those from a later calculation of the cluster and ethanol set. With this, we established the predictive power of the methods used to obtain the best adsorption positions.

Gold and copper nanoclusters have been extensively studied in several theoretical works using density functional theory. The present work used the density functional theory, using the hybrid exchange and correlation functional B3LYP and the base set def-SVP and later def-TZVPP. The objective is to compare energy character between several clusters with sizes of 10 to 20 atoms, obtained from the literature. Our studies do not have the nature of being systematic. Instead, develop and carry out a critical analysis of models that could study the adsorption of molecules in metallic clusters.

Several theoretical studies indicate that ethanol preferentially adsorbs on metallic nanoclusters via nucleophilic attack by the oxygen-free electronic pair. This work includes the D3 Grimme scattering approximation to correct for van der Waals (vdW) effects.

According to the results obtained, it was observed that there is no clear relationship between the energy analysis of the clusters, such as the binding energy (BE) (or the second energy difference (Δ_2E)) and the adsorption energy of ethanol (E_{ads}). After adsorption of the ethanol molecule, some gold clusters deform their initial geometry in the region of 12 to 18 atoms. This problem is not frequent in copper clusters. The adsorption energy in copper clusters varies from -0.65 to -1.16 eV and, for gold clusters, the adsorption energy varies from -0.40 to -0.75 eV. Our studies showed that metallic clusters might have different stabilities due to geometric deformation against the adsorption of molecules.

The studies carried out here will help the development of ethanol catalysis in metallic clusters.

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL:.....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:.....	3
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	4
3.1 A equação de Schrödinger.....	4
3.2 Separação Born-Oppenheimer.....	4
3.3 Teoria do funcional da densidade.....	5
3.3.1 Teoría de Thomas-Fermi-Dirac.....	5
3.3.2 Teorema de Hohenberg-Kohn.....	5
3.3.3 As equações de Kohn-Sham.....	7
3.3.4 Funcionais do gradiente corrigido e híbridos.....	8
3.3.5 Correção por dispersão.....	8
3.4 Conjunto de funções de base.....	9
3.5 Índices de reatividade.....	10
3.6. Funções de Fukui.....	11
3.6.1 Pontos de carga.....	12
3.6.2 Índice de vizinhança.....	12
3.7 Clusters metálicos.....	13
3.7.1 Ordenamento de reatividade.....	13
3.8 Energia de adsorção.....	13
4. METODOLOGIA.....	14
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	16
5.1 Moléculas em fase gasosa.....	16
5.1.1 Etanol.....	16
5.1.2 Modelagem dos clusters de Cu_n e Au_n	16
5.2 Adsorção de etanol sobre os clusters de Cu_n e Au_n	19
5.2.1 sítios preferenciais de adsorção.....	19
5.3 Refinamento dos clusters.....	66
5.3 Refinamento das estruturas mais estáveis Etanol-Cluster.....	68
6. CONCLUSÕES.....	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

1 INTRODUÇÃO

É bem sabido que os metais em estado natural não têm atividade catalítica. No entanto, quando os agregados de metais de transição (TM) se encontram em forma de nanoclusters, esses apresentam atividade catalítica [1], [2]. O ouro e o cobre em forma de nanopartículas são amplamente reconhecidos como metais cataliticamente ativos, ou seja, esse metal permite novas oportunidades para múltiplas reações seletivas como a oxidação de diversos álcoois [3].

Os nanoclusters de ouro e cobre têm sido amplamente estudados na literatura. Fazendo uso da teoria funcional da densidade (DFT), Chaves *et al.* [4] estudaram as propriedades estruturais de diferentes metais de transição (TM) como ouro e cobre, com tamanho de 2 até 15 átomos. Também, Fa *et al.* [5] estudaram as propriedades estruturais de nanoclusters de ouro com tamanho de 2 até 26 átomos. Por outro lado, Ostrowsky *et al.* [6] apresentam um cluster de Au₁₂ com geometria 3D. Sobre estudos de clusters de cobre, Calaminici *et al.* [7] estudaram agregados de Cu_n (n = 12,14,16,18 e 20). Em outro estudo também interessante em clusters de cobre, Boyukata e Belchior [8] usaram dinâmica molecular (MD) para modelar clusters de cobre com 2 até 45 átomos. Todos os estudos concordam com transições estruturais de duas para três dimensões nos agregados de 13 a 15 átomos de ouro, porém, para o cobre, a variação se dá de 7 a 9 átomos. Também concordam com a maior estabilidade dos agregados com o aumento do número par de átomos.

Uma das aplicações em catálises pesquisada experimental e teoricamente é a oxidação seletiva de álcoois que tem atraído muito a atenção devido a seu uso industrial, em particular o etanol[9]–[11]; considerado fonte renovável que substitui as decrescentes reservas de petróleo, o etanol pode ser utilizado para produzir outras matérias primas como o acetaldeído [12]. A química computacional se tornou uma ferramenta usual nos estudos de catalisadores realistas de Au e Cu [13] apesar de seu uso generalizado com esses metais puros e suportados para essa reação [10]. Portanto, o estudo computacional da adsorção do etanol em clusters de Au-Cu auxiliaria na compreensão de como se dá essa reação catalítica ao nível molecular.

Devido à natureza dos clusters, o comportamento das propriedades depende da sua forma e o tamanho. Para investigar a reatividade deles, é comum usar descritores de reatividade. Os índices de reatividade Fukui, assim como o descritor dual de reatividade tem sido muito bem executados em diversos estudos teóricos, tanto de moléculas orgânicas[14][15][16], como em clusters de metais de transição[17]–[25]. Este último tem sido levado em consideração devido à efetividade desses descritores, por exemplo Allison *et al.* [26] estudaram a reatividade de clusters, indicando que pequenos valores de *band-gap*(HOMO-LUMO) o uso de descritores de reatividade é uma tarefa difícil, motivo de fazer um estudo mais detalhado. Torrent *et al.* [27] ressalta que os índices de reatividade de Fukui não podem ser associados como os sítios mais reativos dentro da molécula, e sim como zonas de alta ou baixa densidade eletrônica. Embora esses índices apresentam certas dificuldades, em alguns trabalhos de reatividade de clusters metálicos são usados como ponto de referência. Neste trabalho, foi feito um estudo detalhado da adsorção do etanol nos clusters de ouro e cobre com número de átomos de 10 até 20. Devido ao número

considerado de átomos, é possível para cada um dos clusters, identificar cada um dos sítios da superfície do cluster.

Os processos de adsorção, a nível molecular, podem ser de quimissorção (onde a interação entre o adsorvente e o adsorvato é dada por ligações químicas) ou fisissorção (onde a interação é regida pelas forças intermoleculares). Esta última é considerada no presente estudo, quando se inclui a correção por dispersão de van der Waals, relevantes nos processos de adsorção[28], [29]. No trabalho de Costa *et al.* [30] sobre adsorção de álcoois como o etanol, concluíram que o processo de adsorção em clusters de metais de transição é um processo de fisissorção.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL:

• Estudar a adsorção de etanol em clusters metálicos compostos por átomos de Cu e Au com a finalidade de auxiliar nos estudos e medidas experimentais da transformação de etanol a acetaldeído.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Otimizar as geometrias de clusters de Cu e Au com 10 a 20 átomos obtidos da literatura;
- Estudar a previsão das posições dos clusters metálicos mais favoráveis à adsorção do etanol utilizando três métodos (índices de Fukui, ponto de carga e consideração geométrica);
- Obter a energia de adsorção da molécula de etanol em diversas posições nos diversos clusters e comparar com as posições previstas;
- Avaliar o grau de previsibilidade dos métodos nos clusters de cobre e ouro.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 A equação de Schrödinger

Um dos principais objetivos da mecânica quântica é resolver a equação de Schrödinger para átomos e moléculas. A equação de Schrödinger pode ser colocada como:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

sendo \hat{H} o operador hamiltoniano definido como a soma dos operadores de energia cinética e energia potencial:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (3.2)$$

esse operador pode ser colocado de forma explícita como:

$$\hat{H} = -\sum_i \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M_A} \nabla_A^2 + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

Os dois primeiros termos da equação (3.3) representam a energia cinética dos elétrons e núcleos respectivamente, ∇^2 é o operador laplaciano. O terceiro termo é a energia de repulsão dos núcleos com número atômico Z . O quarto termo denota a energia potencial de atração núcleo-elétron. O último termo é a energia potencial de repulsão dos elétrons. A e B denotam os núcleos e i e j denotam os elétrons.

Essa equação só tem solução analítica para sistemas mono eletrônicos, já para sistemas poli eletrônicos é preciso recorrer a métodos de aproximação.

3.2 Separação Born-Oppenheimer

A primeira aproximação que utilizaremos é a separação de Born-Oppenheimer (BO). Partindo do fato que os prótons são 1836 vezes maiores em massa que os elétrons[31], pode-se considerar que as velocidades dos núcleos são desprezíveis em relação aos elétrons. Isto faz possível desconsiderar o termo de energia cinética devido aos núcleos e o problema se resume a resolver a equação de Schrödinger eletrônica. O operador hamiltoniano converte-se em hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_i = -\sum_i \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_i} \nabla_i^2 - \sum_i \sum_A \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.4)$$

As metodologias que resolvem a equação de Schrödinger são chamadas de *ab-initio* ou de primeiros princípios, como são os métodos perturbativos, variacional e de Hartree-Fock.

3.3 Teoria do funcional da densidade

A capacidade de predição dos métodos de aproximação à solução da equação de Schroedinger é limitada ao trabalhar com sistemas eletrônicos de tamanho considerável. A teoria do funcional da densidade surge como uma metodologia alternativa de grande sucesso, na qual a energia e as propriedades eletrônicas do sistema são determinadas mediante um funcional da densidade eletrônica. A função de onda de um sistema de n -elétrons, depende de $3n$ coordenadas espaciais e n coordenadas de spin. Entretanto, a densidade de probabilidade eletrônica é uma função de 3 coordenadas espaciais (x , y e z) que, em princípio, requer menos recursos computacionais[32].

3.3.1 Teoria de Thomas-Fermi-Dirac

Em 1900, no trabalho de Drude sob metais, usou-se a densidade eletrônica como tentativa para descrever um sistema eletrônico aplicando a teoria cinética dos gases. Posteriormente, Sommerfeld usou a distribuição quântica de Fermi-Dirac no modelo de Drude considerando diversas simplificações para descrever um sólido[33]. Este foi o ponto de partida para o desenvolvimento do modelo de Thomas-Fermi. Por meio de argumentos estatísticos, do trabalho de Dirac sobre a energia de troca para um gás de elétrons e do modelo de Thomas-Fermi-Dirac, foi desenvolvido um funcional de energia da forma:

$$E_{TFD}[\rho] = C_F \int \rho(r)^{\frac{5}{3}} dr + \int \rho(r) v(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr - C_x \int \rho(r)^{\frac{4}{3}} dr \quad (3.5)$$

$$\text{Sendo } C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad \text{e} \quad C_x = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \quad (3.6)$$

os termos da direita da equação (3.5) correspondem à energia cinética, potencial externo, potencial de coulomb e a energia de troca, respectivamente. ρ e r são a densidade eletrônica e as coordenadas espaciais. Esta fundamentação falha ao tentar prever o sistema com precisão. Assim em 1964, Hohenberg e Kohn consideraram o uso da densidade eletrônica como variável básica e deram os fundamentos para a teoria moderna do funcional de densidade.

3.3.2 Teorema de Hohenberg-Kohn

Pierre Hohenberg e Walter Kohn em 1964[34] provaram que a energia molecular, a função de onda e as propriedades eletrônicas no estado fundamental estão determinadas pela densidade de probabilidade do estado fundamental.

3.3.2.1 Primeiro teorema de Hohenberg-Kohn

Neste teorema, consideraram o Hamiltoniano não relativístico num sistema de N-elétrons, supondo que o estado fundamental não é degenerado:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_e + \hat{U} \quad (3.7)$$

os termos à direita da equação (3.7) são respectivamente, os operadores da energia cinética, repulsão elétron - elétron e o potencial externo relativo aos núcleos.

Estabelecendo a energia total do sistema como:

$$E_0 = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr_1 dr_2 \dots dr_n = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3.8)$$

separando o potencial externo \mathbf{U} num funcional trivial da densidade eletrônica, obtém-se:

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \quad (3.9)$$

sendo:

$$\rho(r_1) = \int \dots \int \Psi^* (r_1, r_2 \dots r_n) \Psi(r_1, r_2 \dots r_n) dr_2, dr_3 \dots dr_n \quad (3.10)$$

$\Psi(r_1, r_2 \dots r_n) dr_2, dr_3 \dots dr_n$ é solução do estado fundamental do sistema em consideração.

O potencial externo é um funcional único da densidade eletrônica $\rho_0(r)$ uma vez que o potencial externo determina a forma do Hamiltoniano eletrônico. Observa-se que o estado fundamental do sistema de partículas é um funcional de $\rho_0(r)$.

3.3.2.2 Segundo Teorema de Hohenberg-Kohn

Para qualquer densidade eletrônica de prova, $\rho_{pr}(r)$ que satisfaz $\int \rho_{pr}(r) = n$ e $\int \rho_{pr}(r) \geq 0$ para todo r , é válida a desigualdade abaixo. Para qualquer $\rho_{pr}(r)$ obtém-se seu próprio $v_{pr}(r)$ e a sua vez $\psi_{pr}(r_1 \dots r_n)$, esta função de onda obtida também pode ser utilizada como função tentativa. Baseado no princípio variacional temos a desigualdade:

$$E_0 = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr \leq E_v[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(r) v(r) dr \quad (3.11)$$

com $E_0 = E_v[\rho_0]$, sendo ρ_0 a densidade eletrônica exata do estado fundamental. E_v é o funcional da energia total em relação ao potencial externo.

os teoremas de HK permitem utilizar uma densidade eletrônica tridimensional de prova para determinar o estado fundamental do sistema. Um dos principais problemas dos postulados de HK é garantir que $\rho_{pr}(r)$ seja 'representável' como mostrado a seguir.

3.3.3 As equações de Kohn-Sham

Kohn e Sham assumiram que a partir de um sistema não-interagente, pode-se obter a densidade do estado original interagente[35]. O Hamiltoniano auxiliar no qual os elétrons são independentes, tem a seguinte forma:

$$H_s = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_s(r_i) \right] = \sum_{i=1}^n h_i^{ks} \quad (3.12)$$

sendo h^{ks} o Hamiltoniano de Kohn-Sham efetivo de um elétron. Ou seja, postula-se que todos os sistemas (átomos e moléculas) podem ser reduzidos a um problema de elétrons independente submetido a um potencial efetivo. Neste caso, assume-se que existe tal potencial efetivo

Definindo $\bar{\Delta T}$ como a diferença entre a energia cinética eletrônica do estado fundamental ($\bar{T}[\rho]$) e o sistema de referência de elétrons não interagentes com densidade eletrônica igual ao sistema real ($\bar{T}_s[\rho]$):

$$\bar{\Delta T}[\rho] \equiv \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (3.13)$$

da mesma forma para a repulsão elétron-elétron:

$$\bar{\Delta V}_{ee}[\rho] = \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 \quad (3.14)$$

sendo $r_{1,2}$ é a distância entre os elétrons e conseqüentemente entre os pontos de coordenadas $r_1(x_1, y_1, z_1)$ y $r_2(x_2, y_2, z_2)$. A quantidade $\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2$ é a expressão clássica da energia de repulsão eletrostática intereletrônica. Se os elétrons estão numa distribuição de carga continua com densidade eletrônica ρ , obtém-se:

$$E_v[\rho] = \int \rho(r) v(r) dr + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_1 dr_2 + \bar{\Delta T}[\rho] - \bar{\Delta V}_{ee}[\rho]. \quad (3.15)$$

Os funcionais $\bar{\Delta T}[\rho]$ e $\bar{\Delta V}_{ee}[\rho]$ da equação (3.15) são desconhecidos e precisam ser definidos a priori.

Como a integral de troca e a correlação eletrônica são importantes para que a metodologia dê bons resultados, com a equação Kohn-Sham, é necessário definir o funcional de troca e correlação $E_{ci}[\rho]$. O termo $E_{ci}[\rho]$, correspondente à troca e correlação, se obtém com a diferença entre as energias cinética e de interação elétron - elétron das partículas independentes e do sistema interagente:

$$E_{ci}[\rho] = \bar{\Delta T}[\rho] - \bar{\Delta V}_{ee}[\rho] \quad (3.16)$$

os orbitais de Kohn-Sham são obtidos por meio da seguinte expressão:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum \frac{Z_\alpha}{r_{1,\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{1,2}} dr_2 + V_{ci} \right] \theta_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS} \quad (3.17)$$

a quantidade V_{ci} é definida como $\frac{\delta E_{ci}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$. Este termo V_{ci} , corresponde ao potencial de troca e correlação.

3.3.4 Funcionais do gradiente corrigido e híbridos

Sabendo que o funcional E_{ci} é desconhecido, vários métodos foram desenvolvidos para encontrar aproximações deste funcional. Das metodologias para resolver o problema do funcional, se encontram as aproximações local de densidade (LDA pelas siglas em inglês) e a aproximação local da densidade de spin (LSDA pelas siglas em inglês).

Os métodos LDA e LSDA são baseados no sistema em que ρ varia infinitesimalmente em respeito à posição. A aproximação de gradiente generalizado (GGA pelas siglas em inglês) corrige esta aproximação incluindo gradientes da densidade, assim E_{ci} fica:

$$E_{ci}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr \quad (3.18)$$

sendo f uma função das densidades de spin e dos respectivos gradientes. E_{ci}^{GGA} geralmente é separado em partes de troca e correlação:

$$E_{ci}^{GGA} = E_i^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (3.19)$$

Alguns funcionais de gradiente comumente utilizados são: o funcional de Perdew e Wang (PW86), o funcional de Becke (B88), o funcional de Perdew e Wang (PWx91). Um dos funcionais mais amplamente utilizado na teoria do funcional da densidade é o B3LYP, que pode ser definido como:

$$E_{ci}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_i)E_i^{LSDA} + a_0E^{HF} + a_iEB_i^{SS} + (1 - a_c)E_i^{VWN} + a_cE_i^{LYP} \quad (3.20)$$

sendo E_{ci}^{HF} a energia de troca de Hartree-Fock, e os parâmetros a_0 , a_i e a_c são selecionados de forma que os cálculos coincidam com os dados experimentais. Este funcional é híbrido porque misturam os funcionais que dependem da densidade com uma expressão de Hartree-Fock. O número 3 em B3-LYP refere-se aos 3 coeficientes acima que definem o tipo de combinação e o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP).

3.3.5 Correção por dispersão

O efeito das interações de van der Waals (vdW) não são considerados nos funcionais locais e semilocais. Tais interações são importantes nos processos de adsorção. Esse potencial varia com $-C/r^6$, sendo C uma constante e r a distância entre os corpos. Como correção a este problema, adicionam-se correções à energia total do sistema como:

$$E_{tot}^{DFT+disp} = E_{tot}^{DFT} + E_{tot}^{disp} \quad (3.21)$$

o termo para a energia devido à dispersão é:

$$E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)} \quad (3.22)$$

onde o termo $E^{(2)}$ é o termo mais importante, descrito como:

$$E^{(2)} = \sum_{AB} \sum_{n=6,8,10,\dots} S_n \frac{C_n^{AB}}{r_{AB}^n} f_{d,n}(R_{AB}) \quad (3.23)$$

os termos S_n , C_n^{AB} , R_{AB} são um fator de escala global, os coeficientes de dispersão médio, a distância interatômica entre A e B. $f_{d,n}$ é uma função de amortecimento, Grimme (2004) [36] usa a função de Damping (f_{dmp}) partindo de métodos empíricos como segue:

$$f_{dmp}(r) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha(\frac{R}{R_0} - 1)}} \quad (3.24)$$

onde α é um parâmetro de correção para R pequeno, e R_0 é a soma dos raios atômicos de van der Waals. Ao incluir a equação (3.24) na equação (3.23) obtém-se a equação de correção DFT-D. Para corrigir os efeitos de pequenos valores de R_{AB} Grimme (2010)[37] inclui novos termos na equação (3.24) como DFT-D3[37].

A correção de vdW DFT-D3 apresenta bons resultados ao ser considerada em sistema de adsorção de moléculas orgânicas em superfícies metálicas.

3.4 Conjunto de funções de base

Com a finalidade de se determinar a densidade eletrônica do sistema, partindo do esquema DFT de Kohn-Sham, é preciso que os orbitais de KS sejam expandidos em termos de conjuntos de funções de base. Assim, obtém-se uma aproximação da densidade $\rho(r)$ através de um processo iterativo, resolvendo a equação de KS, para obter uma nova densidade $\rho'(r)$, até que $\rho(r) \cong \rho'(r)$ (dependendo dos parâmetros estabelecidos de convergência). Escolhendo o funcional de troca e correlação, o problema é resolvido de acordo com o esquema apresentado na Figura 3.1:

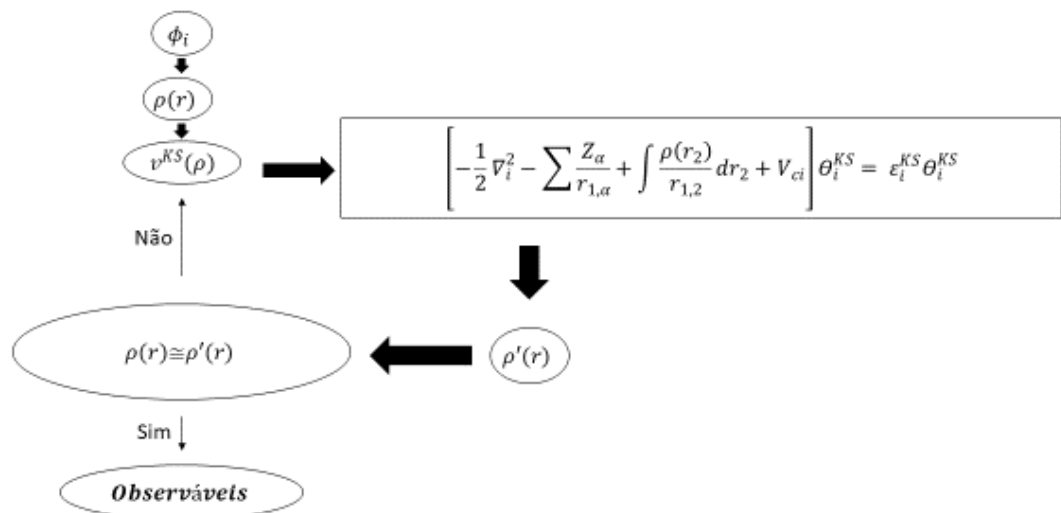


FIGURA 3.1 – Esquema do ciclo de autoconsistência da solução das equações de Kohn-Sham.

Fonte: adaptado de Silva 2017 [38]

Os orbitais moleculares são representados como uma combinação linear de orbitais atômicos e cada um deles por conjuntos de funções base. O orbital molecular é definido como:

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (3.25)$$

sendo C_m os coeficientes de expansão dos orbitais moleculares e χ_m são as funções de base conhecidas utilizadas para representar os orbitais atômicos as quais devem ser antissimétricas respeito à troca de elétrons.

3.5 Índices de reatividade

Importantes conceitos químicos podem ser definidos a partir da DFT[32]. O potencial químico é definido como:

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v \quad (3.26)$$

O potencial (equação 3.26) mede a tendência dos elétrons de sair de um sistema em equilíbrio, esta definição pode ser aproximada a:

$$\mu = -\frac{I+A}{2} \quad (3.27)$$

Sendo I o potencial de ionização vertical e A a afinidade eletrônica vertical.

Partindo da teoria de perturbação de 1ª ordem, pode-se descrever o sistema eletrônico quando há mudança de estado:

$$dE = \mu dN + \int \rho(r) \delta v(r) dr = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{v(r)} dN + \int \left(\frac{\partial E}{\partial v(r)}\right)_N \delta v(r) dr \quad (3.28)$$

Esta pode ser descrita como funcional da densidade eletrônica devido à aproximação da densidade eletrônica como determinante do número de elétrons:

$$dE = \mu dN + \int \left(\frac{\partial E}{\partial \rho(r)}\right)_{v(r)} \delta v(r) dN + \int \left(\frac{\partial E}{\partial v(r)}\right)_{\rho(r)} \delta v(r) dr \quad (3.29)$$

Sendo

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v = \text{constante} \quad (3.30)$$

e

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v(r)}\right)_N = \left(\frac{\partial E}{\partial v(r)}\right)_{\rho} = \rho(r) \quad (3.31)$$

Essas equações acima são importantes para definir conceitos químicos como dureza e moleza, os quais foram enunciados por Pearson. Assim a dureza é definida como:

$$\eta = \left(\frac{\partial \mu}{\partial N(r)}\right)_{v(r)} = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_{v(r)} \quad (3.32)$$

que pode ser obtida pela aproximação da diferença finita:

$$\eta = I - A = \frac{1}{2}(E_L - E_H) \quad (3.33)$$

sendo E_L e E_H as energias do LUMO e HOMO, respetivamente. Por outro lado, a moleza (S) é definida como o inverso da dureza ($S = 1/\eta$):

$$S = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{v(r)} = \frac{1}{I-A} \quad (3.34)$$

3.6. Funções de Fukui

Yang e Parr em 1988 [39] introduziram as definições numéricas para as funções de Fukui que mede como o potencial químico é perturbado por um potencial externo:

$$\text{Ataque nucleofílico: } f^+(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N}\right)_v^+ \quad (3.35)$$

$$\text{Ataque eletrofílico: } f^-(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N}\right)_v^- \quad (3.36)$$

$$\text{Ataque de radical: } f^0(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N}\right)_v^0 \quad (3.37)$$

A maciez local descreve a tendência da reatividade nos diferentes sítios dentro da molécula[40]. Por meio da diferença finita, podem ser definidas como:

$$\text{Moleza nucleofílica: } S_k^+ = S * f^+(r) = S * \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N}\right)_v^+ = S * (q_k^{N_0+1} - q_k^{N_0}) \quad (3.38)$$

$$\text{Moleza eletrofílica: } S_k^- = S * f^-(r) = S * \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N}\right)_v^- = S * (q_k^{N_0} - q_k^{N_0-1}) \quad (3.39)$$

sendo $q_k^{N_0+1, N_0, N_0-1}$ as populações atômicas carregadas positivamente, neutra e negativamente, na posição k dentro da molécula. As populações atômicas são calculadas por meio das análises de população (PA, do inglês: Population Analysis) introduzido por Mulliken. Esta é uma metodologia amplamente utilizada (e amplamente criticada) [41]. Sendo assim, neste trabalho, são usados pontos de cargas e índices de distâncias de ligação para identificar os pontos no cluster com melhor predisposição de ataque eletrofílico.

A preferência de ataque nucleofílico (AN) ou eletrofílico (AE) [42] é calculada como:

$$AN = S_k^+ / S_k^- \quad (3.40)$$

$$AE = S_k^- / S_k^+ \quad (3.41)$$

De forma complementar, mas não menos importante, utilizaremos neste trabalho pontos de cargas e índices de distâncias entre os átomos do cluster para identificar os locais no cluster com melhor predisposição de ataque eletrofílico.

3.6.1 Pontos de carga

Diversos estudos de adsorção de etanol em superfícies metálicas assim como ouro e cobre [43], [44],[45],[11] incluindo os nossos, indicam uma preferência de adsorção do etanol com distância de ligação de 2 (cobre) a 2,7 (ouro) Å do oxigênio ao átomo mais perto do cluster. Bezerra *et al.* [30], estudaram a adsorção de etanol em diversos clusters de metais de transição compostos por 15 átomos, encontrando que a energia de interação varia de -0,5 a -0,9 eV.

Para o modelo de ponto de carga, consideramos uma carga de -0,5 e a uma distância de 2 Å de cada átomo da superfície do cluster, simulando qualitativamente a ação do átomo de oxigênio do etanol. Obtemos a energia de interação do cluster com o ponto de carga e correlacionamos isso às possíveis energias de adsorção da molécula de etanol. Escolhemos as energias mais baixas de interação como os pontos mais prováveis para a adsorção da molécula de etanol no cluster metálico.

A energia do ponto de carga nos clusters é determinada utilizando a seguinte relação:

$$E_{carga} = E(M_n + carga) - E(M_n) \quad (3.42)$$

3.6.2 Índice de vizinhança

Este modelo consiste em medir as distâncias interatômicas dos clusters metálicos e obter a média dessas distâncias da forma:

$$IV_i = \frac{\sum_{j=1}^{n-1} r_{ij}}{n-1}, \text{ para } i \neq j \quad (3.43)$$

A média acima (3.43) é obtida para cada distância (r) do átomo (i) em relação aos outros átomos (j), num cluster com n átomos. Basicamente dá uma ideia geométrica da posição relativa de cada átomo no cluster, assim como a disponibilidade do átomo para formar a ligação química, por exemplo, um átomo com alto IV, maior será o distanciamento médio e maior será a disponibilidade espacial e química para interagir, enquanto menor IV, o átomo estará mais circundado de outros átomos, impossibilitando a interação devido ao impedimento estérico e será quimicamente menos disponível para a adsorção.

A média do \overline{IV} definida como:

$$\overline{IV} = \frac{\sum IV_i}{N} \quad (3.44)$$

Utilizando o \overline{IV} podemos também obter um índice de deformação do cluster (\overline{IV}_{def}) com e sem a molécula (p..e., de etanol) adsorvida.

$$\overline{IV}_{def} = \overline{IV}_{ad} - \overline{IV} \quad (3.45)$$

sendo \overline{IV}_{ad} o \overline{IV} do cluster com a molécula adsorvida. Isto é, esse índice mediria o grau de deformação do cluster na presença de uma molécula adsorvida. Esse índice

de deformação, de certa forma, caracterizaria se o cluster seria estável ou instável frente a adsorção. O grau de instabilidade ou de estabilidade do cluster dependeria do valor absoluto de \overline{IV}_{ad} . Esse método não requer novos cálculos e poderia indicar qualitativamente os átomos do cluster que seriam mais susceptíveis a adsorver moléculas.

Para medir a deformação do cluster devido à adsorção do etanol foi utilizada a equação (3.45) como segue:

$$\%def = \frac{\sum_i \frac{|IV_i - IV_{i-ad}|}{IV_i}}{N} * 100 \quad (3.46)$$

3.7 Clusters metálicos

Clusters são agregados de poucos ou vários átomos que podem ter diversas aplicações em áreas como eletrônica, engenharia e catálise. Uma razão importante para o estudo dos nanoclusters metálicos é a dependência das suas propriedades, como geometria, estabilidade e reatividade, com o tamanho. Diferentes números de átomos dos agregados apresentam diferenças na estabilidade e reatividade, o qual gera o interesse de estudar a relação de tamanho e suas propriedades[46].

3.7.1 Ordenamento de reatividade

Para ordenar energeticamente os clusters pode ser utilizada a energia de ligação por átomo (BE, do inglês: Binding Energy), que mede a força da ligação dos átomos no cluster como:

$$BE = \frac{E(M_n) - nE(M)}{n} \quad (3.47)$$

sendo $E(M_n)$ a energia do cluster de tamanho n e $E(M)$ é a energia do átomo metálico.

A segunda diferença de energia dá a estabilidade relativa e é definida comparando a energia do cluster metálico com seus respectivos vizinhos como:

$$\Delta_2 E = BE(M_{n+1}) + BE(M_{n-1}) - 2 BE(M_n) \quad (3.48)$$

Os termos da direita da equação fazem referência às energias de ligação dos clusters superiores ($BE(M_{n+1})$), inferiores ($BE(M_{n-1})$) e de referência ($BE(M_n)$).

3.8 Energia de adsorção.

A energia de adsorção do etanol nos clusters é determinada utilizando a seguinte relação:

$$E_{Ads} = E(M_n/Et) - [E(M_n) + E(Et)] \quad (3.49)$$

sendo $E(M_n/E_t)$ é a energia obtida da interação do cluster (M_n) com o etanol (E_t), $E(M_n)$ é a energia do cluster isolado e $E(E_t)$ é a energia da molécula de etanol também isolado.

4. METODOLOGIA

Todos os cálculos foram realizados fazendo uso da teoria funcional da densidade em conjunto com o funcional de troca e correlação B3LYP. Estes foram implementados no pacote computacional TURBOMOLE v.6.3[47]. O critério de convergência do campo auto consistente é de 10^{-6} hartree para a energia total e de 10^{-3} ua para a norma máxima do gradiente. A integração numérica para o cálculo do DFT foi realizada considerando a precisão padrão do Turbomole, ou seja, o passo do grid foi em média de 10^{-7} au. Esse grid padrão fornece precisão numérica suficiente para energias, geometrias e frequências.

As geometrias iniciais dos clusters de ouro e cobre, desde 10 até 20 átomos, foram obtidas da literatura[4]–[8]. O trabalho é dividido em duas partes:

- 1) Todos os clusters foram otimizados com o conjunto base def-SVP, com a finalidade de ordenar energeticamente os sistemas;
- 2) Posteriormente, para refinar os cálculos e introduzir os efeitos de vdW, utilizou-se a função base def-TZVPP com a correção D3 Grimme.

Esse procedimento está esquematizado na Figura 4.1.

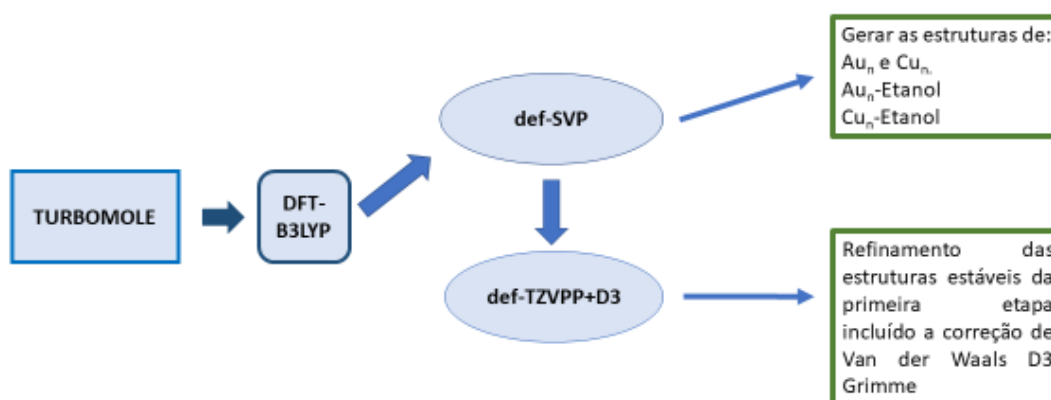


FIGURA 4. 1 - Esquema da metodologia usada para achar as estruturas mais estáveis cluster-Etanol

Posteriormente, com a finalidade de encontrar uma metodologia para prever a melhor posição de adsorção, é realizada uma comparação da seguinte forma:

1. Calcular os índices de reatividade de Fukui com os diferentes tipos de análise populacional: orbital natural de ligação (NBO, *Natural bond orbital*, em inglês), análise populacional de Mulliken (MPA, *Mulliken Population Analyses*, em inglês), análise populacional de Loedwin (LPA, *Loewdin Population Analyses*, em inglês) e análise de população baseado em números de ocupação (PABOON, *Population Analysis Based On Occupation Numbers*, em inglês).
2. Posicionar uma carga pontual de $-e/2$ a uma distância de 2 Å de cada átomo no cluster e o mais afastado possível dos demais átomos no cluster usando um software visualizador. Posteriormente realizar um cálculo sem otimização de geometria (single point, em inglês), nas mesmas condições da otimização.
3. Analisar geometricamente a distância de cada átomo com os correspondentes vizinhos (IV), que dá uma comparação média da disposição espacial de cada átomo no cluster.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Moléculas em fase gasosa

5.1.1 Etanol

Existem 2 tipos de isômeros do etanol, a configuração trans e a configuração gauche. Resultados experimentais indicam uma maior estabilidade para o isômero trans-etanol [48], razão para usar essa última configuração neste trabalho como apresentado na figura 5.1.

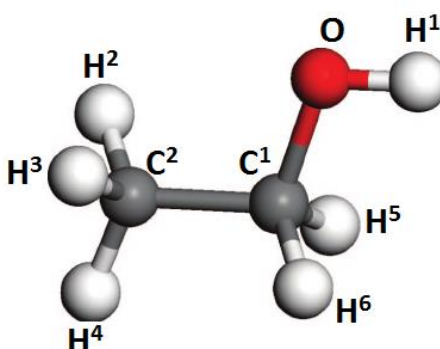


FIGURA 5. 1 - Geometria molecular do etanol

Os resultados obtidos dos parâmetros geométricos para a otimização do etanol concordam com os resultados experimentais como apresentados na Tabela 5.1 [49].

TABELA 5. 1 - Comparação das distâncias e ângulos de ligações experimentais e teóricos do etanol

Metodologia	Distância C1-C2	Distância C1-O	Distância O-H1	Distância C1-H5	Ângulo H1-O-C1	Ângulo O-C1-C2
DFT/ B3LYP/ SVP	1,518	1,415	0,965	1,111	108,4	108,4
Experimental	1,512	1,431	0,971	1,098	105,4	107,8

5.1.2 Modelagem dos clusters de Cu_n e Au_n

Devido à grande quantidade de estruturas a modelar, inicialmente realizamos todos os cálculos de otimização de geometria com a função base def-SVP a qual é menos custosa computacionalmente, mas que é precisa, o suficiente para descrever o sistema[50].

As geometrias iniciais dos nanoclusters de ouro e de cobre foram obtidas de diversos artigos da literatura. Consideramos clusters entre 10 e 20 átomos e mais de

uma geometria por cluster. Os clusters foram etiquetados como Au_nI , Au_nII e Au_nIII as geometrias obtidas dos trabalhos de Wei-fa [5], Chaves [4] e Ostrowski [6], respectivamente. Para os nanoclusters de Cobre foram etiquetados como Cu_nI , Cu_nII e Cu_nIII as geometrias obtidas dos trabalhos de Boyukata [8], Chaves [4] e Calaminici [7], respectivamente. Obtendo assim um total de 41 estruturas apresentadas na Figura 5.2, otimizadas no nível de teoria descrito na parte I do capítulo 4.

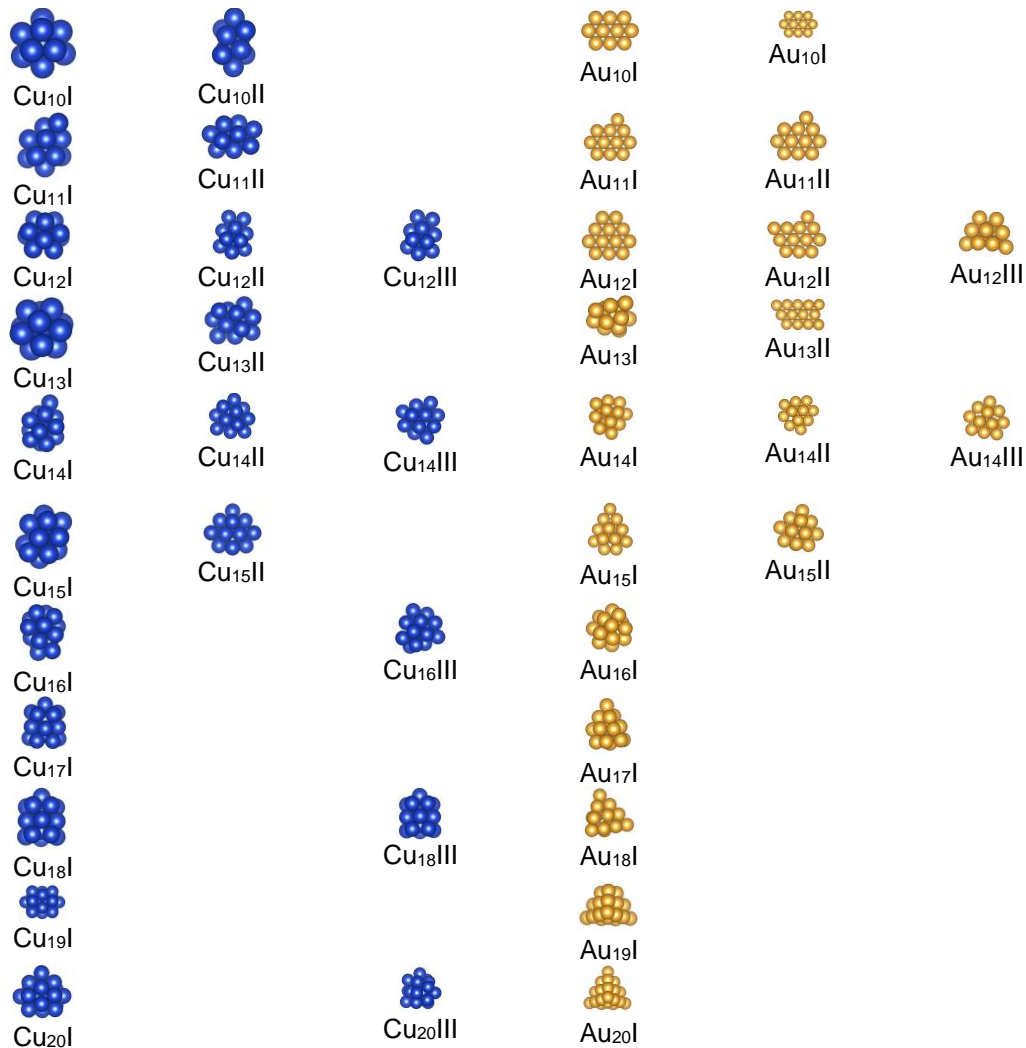


FIGURA 5. 2 - Clusters de cobre e ouro com tamanho de 10 até 20 átomos.

5.1.2.2 Ordenamento energético dos nanoclusters

O ordenamento energético dos diversos clusters foi realizado considerando a energia de ligação (BE) e a segunda diferença de energia (Δ_2E). Nas Tabelas 5.2 e 5.3 estão apresentadas as energias de ligação dos clusters de cobre e ouro. Note-se que alguns BE são idênticos, ou seja, a otimização de diferentes isômeros convergiu a uma única estrutura. Ainda nas Tabelas 5.2 e 5.3, os isômeros com menor energia

aparecem em negrito. A energia de ligação diminui, aumenta em módulo, com o aumento do número de átomos na estrutura, como pode ser visto na Figura 5.3.

TABELA 5. 2 - Energia de ligação por átomo (BE) em eV para Cu_n

Isômero I[8]	BE(eV)	Isômero II[4]	BE(eV)	Isômero III[7]	BE(eV)
Cu ₁₀ I	-2,0940	Cu ₁₀ II	-2,1570*		
Cu ₁₁ I	-2,1644	Cu ₁₁ II	-2,1789*		
Cu ₁₂ I	-2,1475	Cu ₁₂ II	-2,2348*	Igual Cu ₁₂ II	
Cu ₁₃ I	-2,1578	Cu ₁₃ II	-2,2581*		
Cu ₁₄ I	-2,2150	Cu ₁₄ II	-2,3176*	Igual Cu ₁₄ II	
Cu ₁₅ I	-2,2804	Cu ₁₅ II	-2,3153*		
Cu ₁₆ I	-2,3357			Cu ₁₆ III	-2,3530*
Cu ₁₇ I	-2,3816*				
Cu ₁₈ I	-2,4271*			Igual Cu ₁₈ I	
Cu ₁₉ I	-2,4257*				
Cu ₂₀ I	-2,4534			Cu ₂₀ III	-2,4816*

*Isômero mais estável

TABELA 5. 3 - Energia de ligação por átomo (BE) em eV para Au_n

Isômero I[5]	BE(eV)	Isômero II[4]	BE(eV)	Isômero III[6]	BE(eV)
Au ₁₀ I	-1,5112*	Igual Au ₁₀ I			
Au ₁₁ I	-1,5017*	Igual Au ₁₁ I			
Au ₁₂ I	-1,5552*	Au ₁₂ II	-1,5246	Au ₁₂ III	-1,5064
Au ₁₃ I	-1,4833	Au ₁₃ II	-1,5249*		
Au ₁₄ I	-1,5472*	Igual Au ₁₄ I		Igual Au ₁₄ I	-1,5469
Au ₁₅ I	-1,5321*	Au ₁₅ II	-1,5271		
Au ₁₆ I	-1,5363*				
Au ₁₇ I	-1,5681*				
Au ₁₈ I	-1,6119*				
Au ₁₉ I	-1,6391*				
Au ₂₀ I	-1,6883*				

* Isômero mais estável

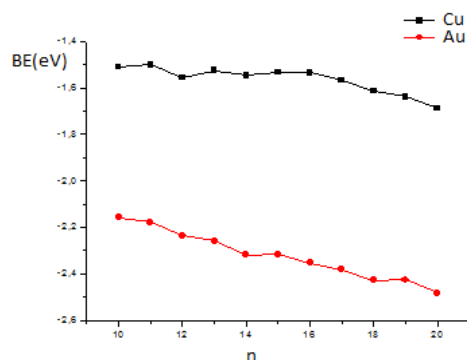


FIGURA 5. 3 - Energia de ligação (BE) por átomo em eV como função do número de átomos de cobre (linha preta) e ouro (linha vermelha)

A segunda diferença de energia é utilizada com a finalidade de comparar cada cluster com seus respectivos vizinhos, o que poderia indicar a abundância relativa de cada cluster. Nossos resultados concordam com os resultados publicados na literatura [4], [5], [51]. Na Figura 5.4 é apresentada a Δ_2E em função do número de átomos. Os picos podem evidenciar as estruturas de maior estabilidade, os chamados de números mágicos, que poderiam ser válidos para os clusters Au_{12I} , Au_{14I} , Cu_{12II} , Cu_{14II} e Cu_{18I} .

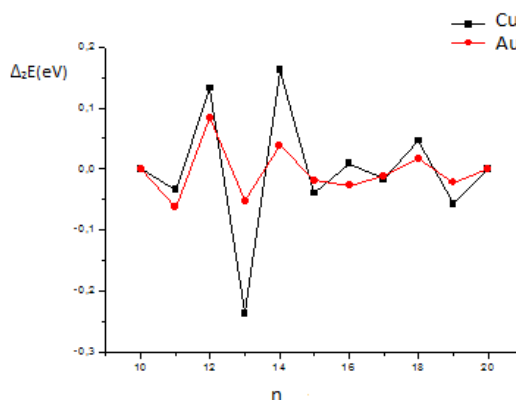


FIGURA 5. 4 - Segunda diferença de energia em função do número de átomos de cobre (linha preta) e ouro (linha vermelha)

5.2 Adsorção de etanol sobre os clusters de Cu_n e Au_n

Nessa seção, para encontrar os sítios preferenciais de adsorção de etanol nos clusters de ouro e cobre via ataque nucleofílico, usando a função base def-SVP para a descrição dos orbitais moleculares do sistema

5.2.1 sítios preferenciais de adsorção

Diversos estudos de reatividade, que fazem uso dos índices de reatividade de Fukui, têm sido bem executados em moléculas orgânicas que apresentam uma diferença de energia HOMO-LUMO considerável. Em contrapartida, esses índices apresentam baixo desempenho para sistemas onde essa diferença é menor, como por exemplo os clusters[26] ou em moléculas orgânicas com pequeno band-gap HOMO-LUMO [27]. Conclui-se que achar as melhores posições eletrofílicas ou nucleofílicas nos clusters de ouro e cobre é uma tarefa difícil.

Au₁₀

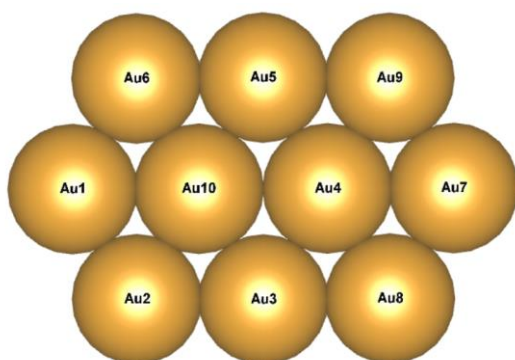


FIGURA 5. 5 - Cluster Au₁₀ e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 4 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au₁₀

IV	N
5,23	1
5,23	7
4,91	2
4,91	6
4,91	8
4,91	9
4,13	3
4,13	5
3,59	4
3,59	10

Para evitar realizar cálculos repetidos de otimização, os átomos foram organizados em ordem decrescente de IV, identificando as equivalências geométricas e agrupando-os pelo valor de IV como na Tabela 5.4. A partir de uma análise visual na Figura 5.5, é fácil identificar quais átomos são equivalentes, porém para estruturas com número maior de átomos, a visualização fica mais complexa. O índice de vizinhança é uma ferramenta útil para simplificar o trabalho.

Estudos de adsorção de etanol indicam que este adsorve preferencialmente pelo oxigênio sob um sítio com um átomo do cluster (*top*)[11], [45]. Assim, a metodologia consiste em colocar o etanol com o oxigênio orientado em cada um dos átomos do cluster (posição N) de cada vez. Ao obter a energia de adsorção, é possível comparar o caráter preditivo das funções de Fukui, energia da carga pontual e o índice de vizinhança.

TABELA 5. 5 - Comparação entre a energia de adsorção (E_{ads} em eV) em cada posição N do cluster, junto com a preferência de ataque nucleofílico (AN) ou eletrofílico (AE) dos diferentes tipos de análise populacional do cluster Au_{10}

N	E_{ads}	NBO	MPA	LPA	PABOON
2	-0,4624	AN	AN	AN	AE
9	-0,4602	AN	AN	AN	AE
8	-0,4588	AN	AN	AN	AE
6	-0,4548	AN	AN	AN	AE
1	-0,4314	AE	AN	AN	AN
3	-0,4206	AN	AE	AE	AE
5	-0,4041	AN	AE	AE	AE
7	-0,3909	AE	AN	AN	AN
10	-0,2144	AN	AN	AE	AN
4	-0,2076	AN	AN	AE	AN

Na Tabela 5.5 são comparados os valores obtidos de energia de adsorção em ordem crescente de energia com a preferência de ataque do cluster na posição N. Pode-se evidenciar que somente as análises de população PABOON predizem o sitio mais preferencial de adsorção do etanol.

Segundo o gráfico (d) na Figura 5.6, pode-se evidenciar que não há uma tendência igual para os diferentes tipos de análise populacional. As análises de PABOON e NBO indicam um alto potencial eletrofílico dos átomos 4 e 10 que possuem deficiente adsorção do etanol. A análise populacional de Mulliken obtém uma tendência igual à energia de adsorção apresentada no gráfico (a) da Figura 5.6.

A energia de carga pontual obteve uma tendência similar à energia de adsorção do etanol. Neste estudo a adsorção foi feita nos clusters sem fixar as coordenadas atômicas do cluster, por tanto há uma deformação na geometria do cluster após a adsorção do etanol. Os dados são apresentados na Tabela 5.6.

Segundo a Tabela 5.6, pode-se observar que os átomos 1 e 7 tem uma maior porcentagem de deformação. Entretanto, isto não influi consideravelmente na energia de adsorção, pois foi mantida a tendência na energia de adsorção, que é apresentada em ordem crescente de energia.

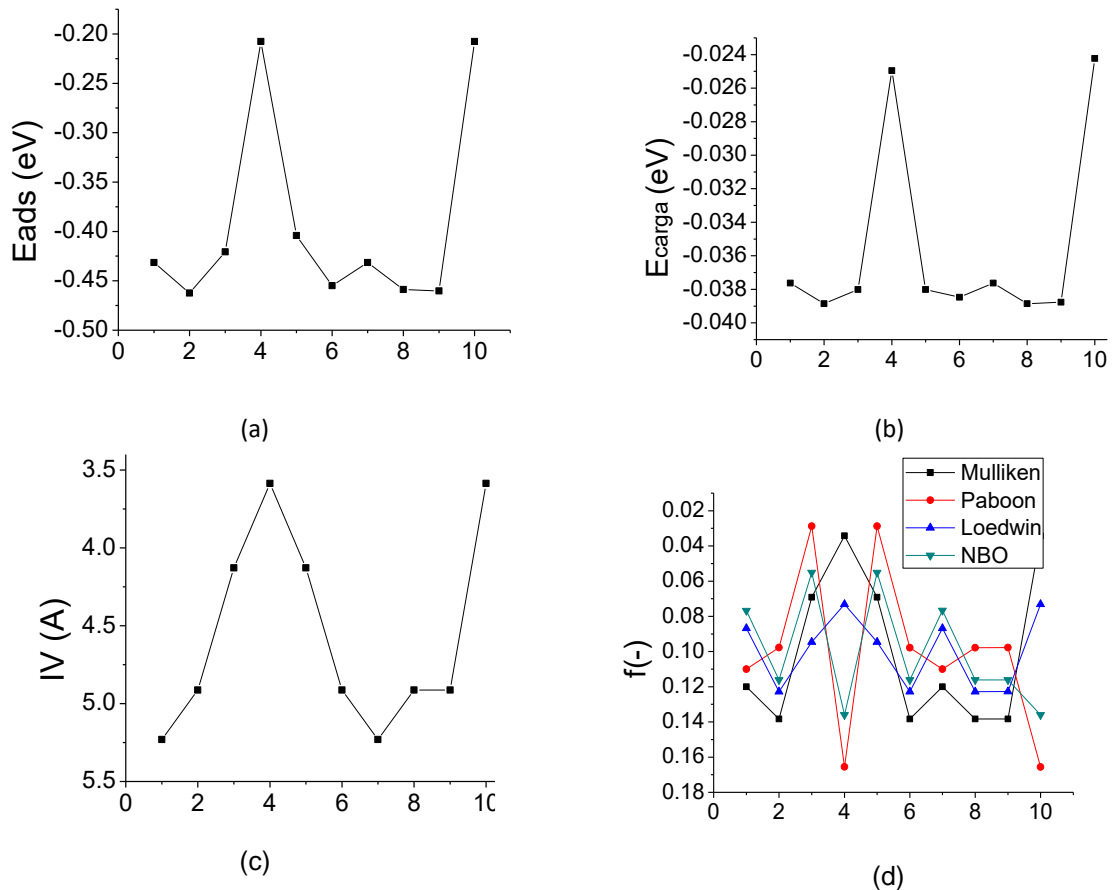


FIGURA 5. 6 - (a) Energia de adsorção do etanol em eV, (b) Energia de carga em eV (c) Índice de vizinhança em Å e (d) Índice de Fukui eletrofilico para cada posição N do cluster Au_{10} .

TABELA 5. 6 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au_{10}

N	E_{ads}	d_{O-Au}	%def
2	-0,4624	2,438	0,222
9	-0,4602	2,436	0,208
8	-0,4588	2,438	0,214
6	-0,4548	2,436	0,201
7	-0,4319	2,441	0,252
1	-0,4314	2,434	0,239
3	-0,4206	2,440	0,213
5	-0,4041	2,495	0,213
10	-0,2144	3,181	0,060
4	-0,2076	2,943	0,038

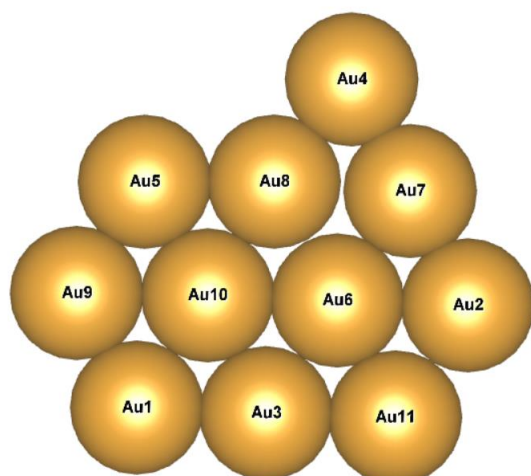
Au₁₁I

FIGURA 5. 7 - Cluster Au₁₁I e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 7 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au₁₁I

IV	N
5,69	4
5,45	9
5,28	1
5,27	2
5,15	11
4,93	5
4,74	7
4,47	3
4,04	8
3,78	10
3,71	6

Segundo a Tabela 5.7, e uma análise visual da Figura 5.7, pode-se evidenciar que todos os átomos do cluster são diferentes geometricamente, contendo 11 sítios *top* para a adsorção do etanol que é feita sob cada um deles com a finalidade de comparar as metodologias de previsão.

Na Tabela 5.8 são apresentados valores de energia de adsorção junto com a preferência de ataque segundo os diferentes tipos de análises populacional. Dos valores obtidos de energia de adsorção, evidencia-se novamente que o PABOON prediz o melhor sitio de adsorção, porém não há uma relação lógica entre os sítios de menor energia de adsorção e as preferências de ataques nucleofílicos ou eletrofílicos. Por exemplo, caráter eletrofílico para N= 10 e baixa energia de adsorção.

TABELA 5. 8 - Comparação entre a energia de adsorção (E_{ads} em eV) em cada posição N do cluster, com a preferência de ataque nucleofílico (AN) ou eletrofílico (AE) do cluster Au₁₁I

N	$E_{ads}(eV)$	NBO	MPA	LPA	PABOON
5	-0,5235	AN	AN	AN	AE
4	-0,5183	AE	AN	AE	AN
11	-0,4711	AN	AN	AN	AE
2	-0,4633	AE	AE	AE	AN
9	-0,4550	AN	AE	AN	AE
1	-0,4161	AE	AN	AN	AN
3	-0,3748	AE	AE	AE	AN
7	-0,2806	AE	AN	AE	AN
6	-0,2167	AN	AN	AN	AN
10	-0,2030	AE	AN	AE	AE
8	-0,1716	AN	AN	AN	AN

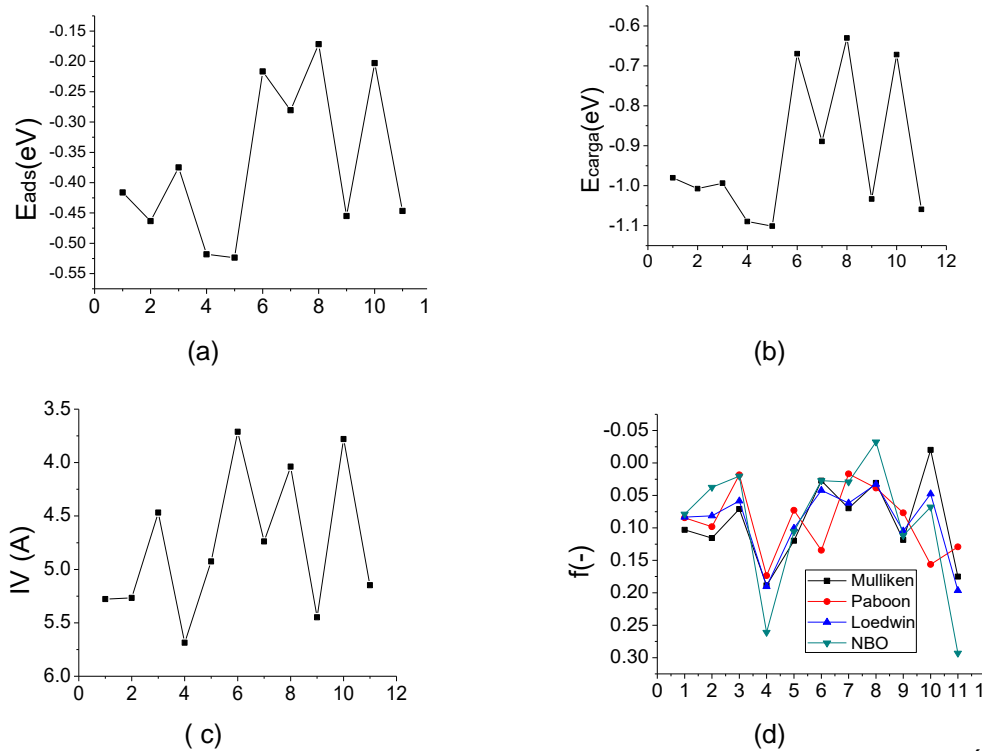


FIGURA 5. 8 - (a) Energia de adsorção do etanol em eV, (b) Energia de carga em eV (c) Índice de vizinhança em Å e (d) Índice de Fukui eletrofilico. Todos para cada posição N do cluster Au₁₁₁

Igualmente para o cluster Au₁₀₁, a energia obtida da carga pontual prediz com eficiência a melhor posição de adsorção como mostrado na Figura 5.8. Neste caso, a adsorção do etanol no átomo 5 do cluster Au₁₁₁ é a mais favorável com valor de -0,52 eV. Os valores obtidos de índices de Fukui eletrofilicos parecem aleatórios e não representam a tendência da energia de adsorção. Embora tenham uma boa aproximação para N = 4 e 11 (com bons resultados de adsorção), não apresenta predição para N = 5.

Os valores obtidos da adsorção estão na Tabela 5.9. A distância do etanol ao cluster vai aumentando à medida que vai aumentando o valor da energia de adsorção.

TABELA 5. 9 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (% def) do cluster Au₁₁₁

N	E_{ads}	d_{O-Au}	%def
5	-0,5235	2,399	0,171
4	-0,5183	2,392	0,206
2	-0,4633	2,446	0,220
9	-0,4550	2,437	0,213
11	-0,4467	2,424	0,140
1	-0,4161	2,473	0,156
3	-0,3748	2,510	0,151
7	-0,2806	2,664	0,124
6	-0,2167	3,226	0,054
10	-0,2030	3,182	0,047
8	-0,1716	3,001	0,061

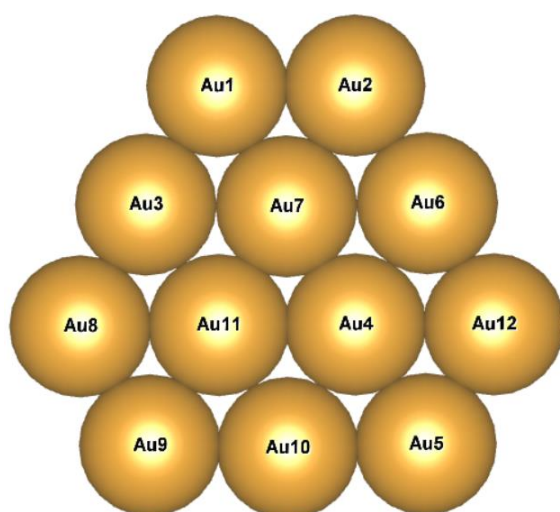
Au₁₂I

FIGURA 5. 9 - Cluster Au₁₂I e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 10 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au₁₂I

IV	N
5,46	12
5,46	5
5,46	8
5,46	1
5,45	9
5,45	2
4,76	3
4,76	6
4,76	10
3,88	4
3,88	11
3,88	7

Visualmente, os átomos dos extremos do cluster, são equivalentes, embora as posições 9 e 2 tenham variado na segunda casa decimal segundo a Tabela 5.10, Talvez devido ao critério de otimização de geometria. Assim, o cluster tem 3 posições de adsorção *top* do etanol. Foi calculado o valor de energia pelo efeito da carga pontual em cada átomo representativo e estendido para os demais átomos.

Neste caso, as preferências de adsorção do etanol foram congruentes com as energias de adsorção obtidas como representado na Tabela 5.11.

TABELA 5. 11 - Comparação entre a energia de adsorção (E_{ads} em eV), junto com a preferência de ataque nucleofílico (AN) ou eletrofílico (AE) em cada posição N do cluster Au₁₂I

N	E_{ads}	MPA	PABOON	LPA	NBO
12	-0,4691	AE	AE	AE	AE
9	-0,4689	AE	AE	AE	AE
8	-0,4685	AE	AE	AE	AE
5	-0,4681	AE	AE	AE	AE
1	-0,4668	AE	AE	AE	AE
2	-0,4620	AE	AE	AE	AE
6	-0,3273	AN	AN	AN	AE
10	-0,3251	AN	AN	AN	AE
3	-0,3235	AN	AN	AN	AE
7	-0,2197	AN	AN	AN	AN
4	-0,1951	AN	AN	AN	AN
11	-0,1916	AN	AN	AN	AN

Na Figura 5.10, os gráficos de Energia de carga, índices de vizinhança e índices de Fukui têm a mesma tendência que a energia de adsorção. As energias de adsorção são apresentadas na Tabela 5.12 junto com os valores de porcentagem de deformação e comprimentos de ligação cluster-etanol.

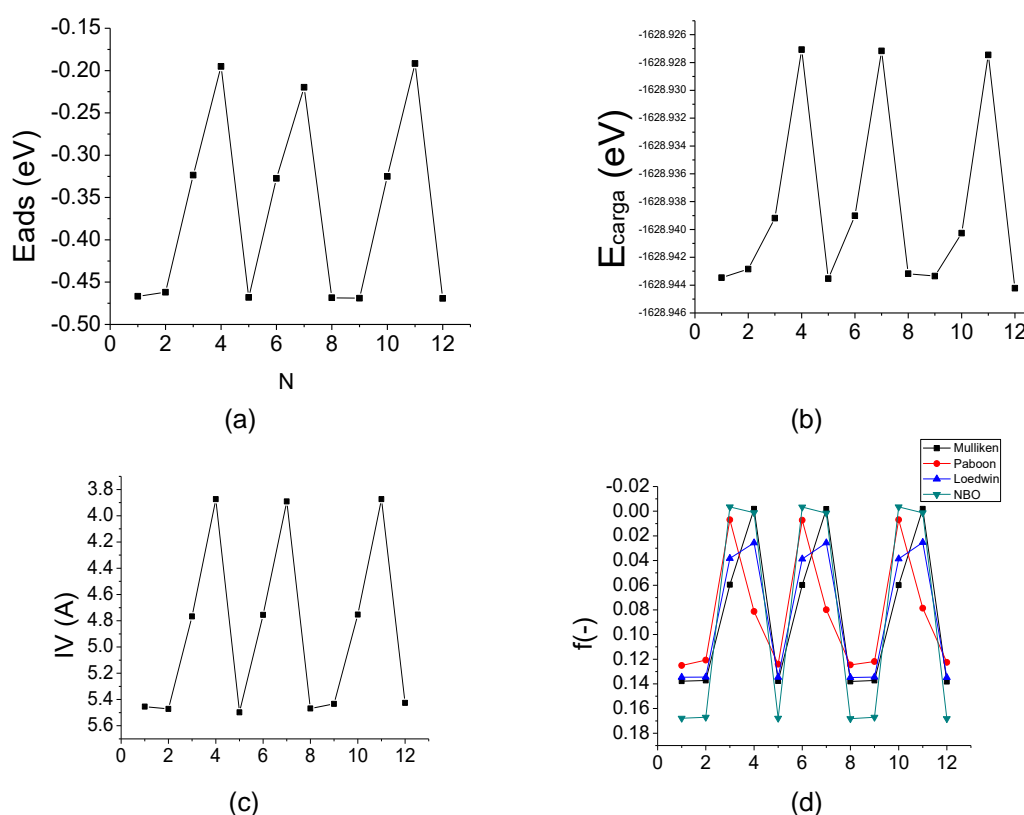


FIGURA 5. 10 - (a) Energia de adsorção (eV) do etanol, (b) Energia de carga, (c) Índice de vizinhança (Å), (d) Índice de Fukui eletrofílico. Todos para cada posição (N) do cluster Au_{12}

O cluster sofre pouca deformação ao interagir com o etanol. Como esperado com base nos índices de reatividade, índice de vizinhança e energia de carga pontual, a melhor posição para a adsorção é $N=1$ com valor de $-0,46$ eV e distâncias de ligação é de $2,43$ Å. Nota que para este cluster, temos basicamente três conjuntos de átomos com similar energia de adsorção: a) 1, 2, 5, 8, 9, 12; b) 3, 6, 10; c) 4, 7, 11.

TABELA 5. 12 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação do cluster Au_{12}

N	E_{ads}	d_{O-Au}	%def
1	-0,4660	2,434	0,261
3	-0,3250	2,584	0,143

Os valores obtidos da preferência de ataque eletrofílico, com uso dos diferentes tipos de análises populacional para os clusters, não foram satisfatórios para $N= 10$ e 11 . Conclui-se que não é uma metodologia confiável para prever a adsorção do etanol nos demais clusters. Para $n = 12-20$, somente serão consideradas a energia de carga, índice de vizinhança e os índices de reatividade de Fukui para prever os sítios preferenciais de adsorção.

Daqui em diante, para $n = 12-20$, somente serão consideradas a energia de carga, índice de vizinhança e os índices de reatividade de Fukui para prever os sítios preferenciais de adsorção.

Au₁₂II

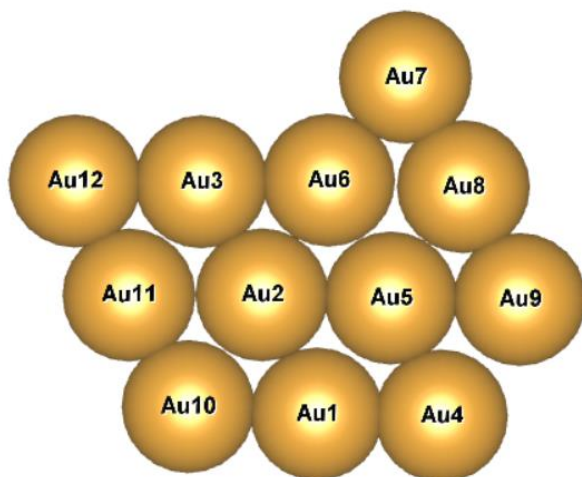


FIGURA 5. 11 - Cluster Au₁₂II e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 13 - índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au₁₂II

IV	N
6,45	12
5,89	7
5,71	9
5,51	4
5,33	10
5,24	11
5,12	8
4,77	1
4,70	3
4,19	6
4,06	5
3,88	2

O cluster não tem equivalência geométrica entre os átomos e contém 11 sítios diferentes de adsorção *top* segundo a tabela 5.13. Para evitar fazer essa quantidade de cálculos e gasto de recursos computacionais, primeiramente, as metodologias de predição de ataque eletrofílico do cluster são apresentadas na Figura 5.12.

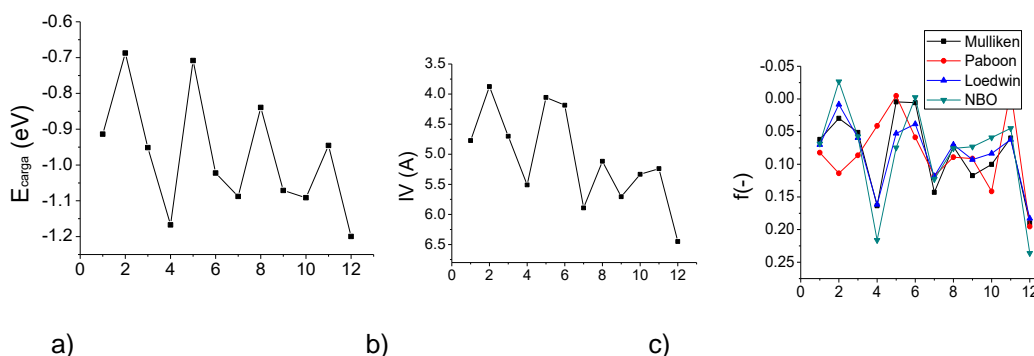


FIGURA 5. 12 - (a) Energia de carga, (b) Índice de vizinhança (Å) e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição (N) do cluster Au₁₂II

Todas as metodologias predizem os átomos 4 e 12 com melhor caráter eletrofílico para a adsorção do etanol (com exceção da análise populacional de

PABOON). Também são considerados $N = 7, 9$ e 10 com baixo valor de E_{carga} . As energias de adsorção foram obtidas adsorvendo o etanol nos átomos $N = 4, 7, 9, 10$ e 12 e apresentados na Tabela 5.14.

TABELA 5. 14 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster ($d_{\text{O-Au}}$ em Å) e porcentagem de deformação para o cluster Au_{12}II

N	E_{ads}	$d_{\text{O-Au}}$	%def
4	-0,5955	2,362	0,358
7	-0,4890	2,393	0,227
9	-0,5415	2,416	0,376
10	-0,4176	2,499	0,202
12	-0,5419	2,385	0,263

Note-se que a menor energia de adsorção foi obtida no átomo 4 como previsto. Além disso os átomos 9 e 12 obtiveram energia de adsorção similar, o que pode ser devido ao fato de que ao adsorver o etanol pelo átomo 12 sofre menos deformação (0,26 %) e ao adsorver pelo átomo 9, a deformação foi maior (0,37 %).

Au_{12}III

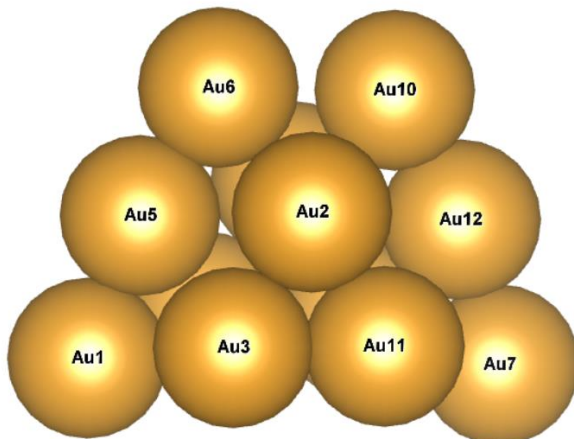


FIGURA 5. 13 - Cluster Au_{12}III e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 15 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au_{12}III

IV	N
5,15	7
5,15	1
4,54	10
4,54	6
4,19	5
4,19	12
3,94	8
3,94	3
3,92	11
3,92	4
3,57	2
3,57	9

O cluster tem 6 sítios diferentes segundo a Tabela 5.15, nos quais foram estudados os valores de índices de Fukui, de carga pontual e índice de vizinhança, apresentados na Figura 5.14.

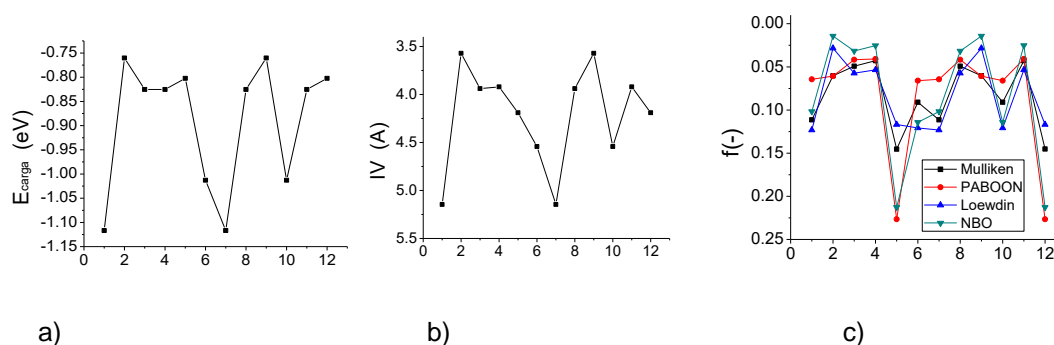


FIGURA 5. 14 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofilico para cada posição N do cluster Au₁₂III

Os valores de carga pontual e de índice de vizinhança indicam N = 1 e 6 como os melhores sítios para a adsorção do etanol, contrário às funções de Fukui, que indicam o átomo 5. Os valores obtidos de adsorção são apresentados na Tabela 5.16.

TABELA 5. 16 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster ($d_{\text{O-Au}}$ em Å) e porcentagem de deformação (% def) para o cluster Au₁₂III

N	E_{ads}	$d_{\text{O-Au}}$	%def
1	-0,4366	2,444	0,812
5	-0,2613	2,590	1,328
6	-0,5058	2,449	0,761

Embora a posição N = 6 não foi a mais favorável para a adsorção do etanol, foi onde se obteve a menor energia (-0,50 eV). Isto pode ser causado pelo fato de que o etanol orienta o oxigênio a uma posição de adsorção quase *bridge* e pode explicar que a distância do oxigênio ao átomo metálico é substancialmente maior que na posição 1.

Au₁₃I

O cluster tem 13 tipos diferentes de átomos segundo a tabela 5.17. Recorrendo aos índices de vizinhança, índices de Fukui e energias de carga pontual na Figura 5.16, se identificam os sítios para achar as estruturas de mais baixa energia de adsorção.

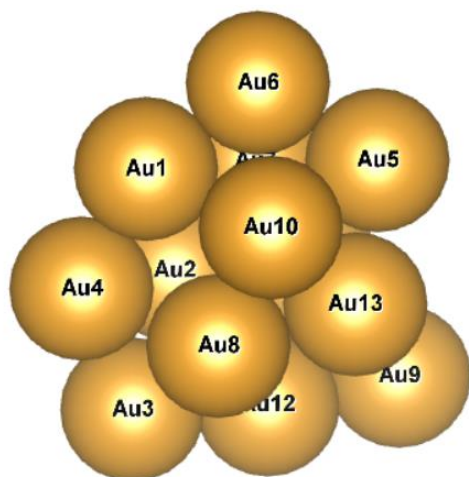


FIGURA 5. 15 - Cluster Au₁₃ e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 17 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au₁₃

IV	N
5,10	9
4,95	6
4,79	3
4,59	4
4,54	5
4,32	1
4,26	12
3,97	11
3,83	13
3,82	7
3,82	10
3,74	8
3,68	2

Os gráficos (a) e (b) da Figura 5.16 indicam os átomos 9 e 6 como os melhores sítios de adsorção respectivamente, enquanto o gráfico (c) indica os átomos 4 e 5. A adsorção é feita em essas posições e os resultados são apresentados na Tabela 5.18.

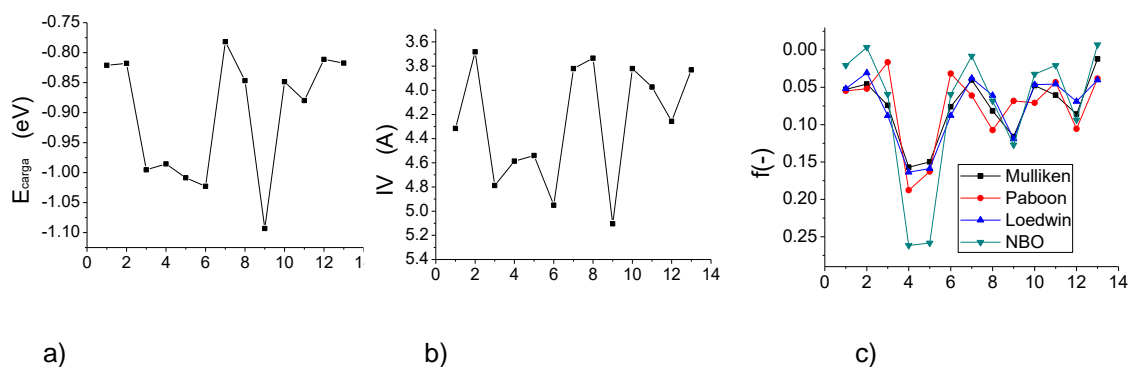


FIGURA 5. 16 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição (N) do cluster Au₁₃

A menor energia de adsorção foi para o sistema cluster-etanol na posição N = 9 (-0,46 eV), o que indica a confiabilidade da metodologia do ponto de carga quando comparado com os índices de reatividade de Fukui. Não há tendência específica entre as distâncias da interação do etanol com o cluster e a energia de adsorção obtida.

TABELA 5. 18 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au_{13I}

N	E_{ads}	d_{O-Au}	%def
6	-0,3991	2,504	0,530
4	-0,4434	2,437	1,378
5	-0,4428	2,428	0,662
9	-0,4680	2,440	1,545

Au_{13II}

TABELA 5. 19 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au_{13II}

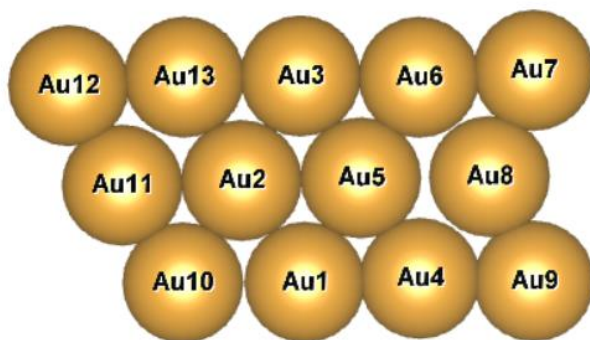


FIGURA 5. 17 - Cluster Au_{13II} e as posições N de cada átomo no cluster

IV	N
7,26	12
6,77	9
6,72	7
5,90	11
5,69	10
5,45	13
5,40	8
5,18	4
5,08	6
4,81	1
4,67	3
4,35	2
4,13	5

Na Tabela 5.20, são apresentados os valores de energia de adsorção assim como as deformações. Dos valores obtidos de energia de adsorção, a posição 9 foi a mais favorável para a adsorção do etanol como apresentado na tabela 5.20.

O cluster, com geometria planar, não apresenta equivalências geométricas nos átomos, como visto na tabela 5.19. Segundo a Figura 5.18 (c), a função de Fukui indica o átomo 7 com maior valor de ataque eletrofílico. Os valores obtidos de carga pontual indicam os átomos $N = 7, 9, 10$ e 12 .

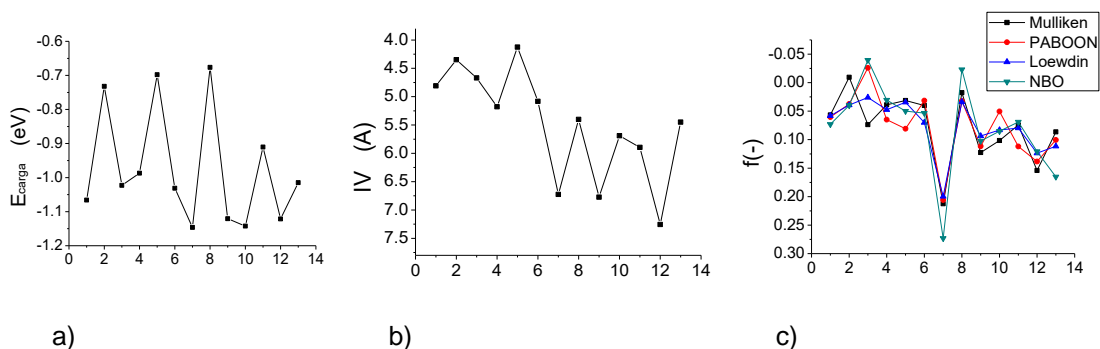


FIGURA 5. 18 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å, (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição N do cluster Au₁₃II

Os índices de reatividade de Fukui indicam a posição 7 com maior valor em relação às outras posições. No gráfico da carga pontual, essa diferença não é considerável. Como visto na tabela 5.20, a posição 9 obteve a menor energia de adsorção (-0,53 eV).

TABELA 5. 20 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au₁₃II

N	E_{ads}	d_{O-Au}	%def
7	-0,5122	2,391	0,158
9	-0,5309	2,388	0,146
10	-0,5172	2,412	0,249
12	-0,5098	2,401	0,088

Au₁₄I

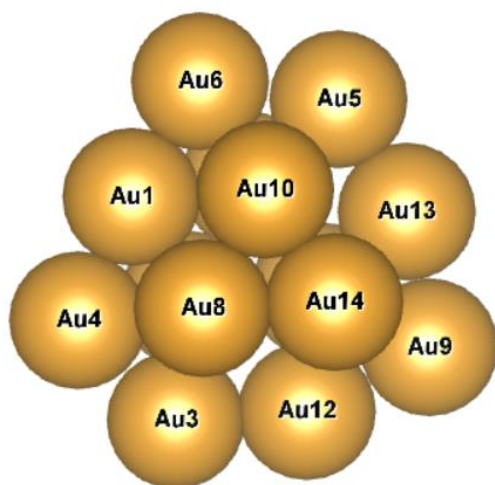


FIGURA 5. 19 - Cluster Au₁₄I e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 21 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au₁₄I

IV	N
5,01	9
4,99	4
4,98	6
4,82	5
4,80	3
4,48	12
4,45	13
4,28	1
3,88	14
3,88	11
3,84	7
3,84	8
3,84	2
3,83	10

Uma análise visual da Figura 5.19, baseados nos índices de vizinhança da Tabela 5.21, indicam 7 posições diferentes para a adsorção do etanol. Segundo a Figura 5.20, os valores de energia de carga pontual indicam os átomos 4 e 9 com melhor posição de adsorção, e para os índices de Fukui somente o átomo 3, como apresentado na Figura 5.20.

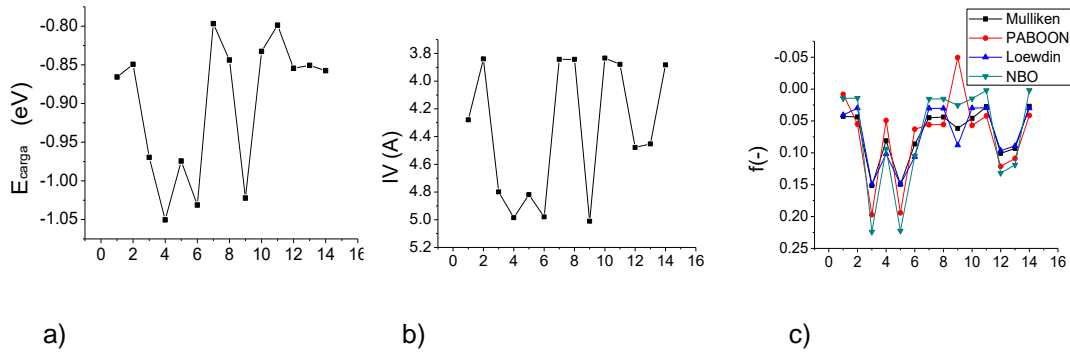


FIGURA 5. 20 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição N do cluster $Au_{14}I$

Os resultados da adsorção, são apresentados na Tabela 5.22. Com valores de adsorção de -0,40 eV. Embora o cluster deformou mais quando adsorveu o etanol pelo átomo 3, a energia de adsorção mais baixa foi na posição 4 (-0,41 eV) como previsto no gráfico (a) da Figura 5.20.

TABELA 5. 22 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster $Au_{14}I$

N	E_{ads}	d_{O-Au}	%def
3	-0,3966	2,507	2,089
4	-0,4091	2,505	1,102
9	-0,4076	2,504	0,410

Au₁₅I

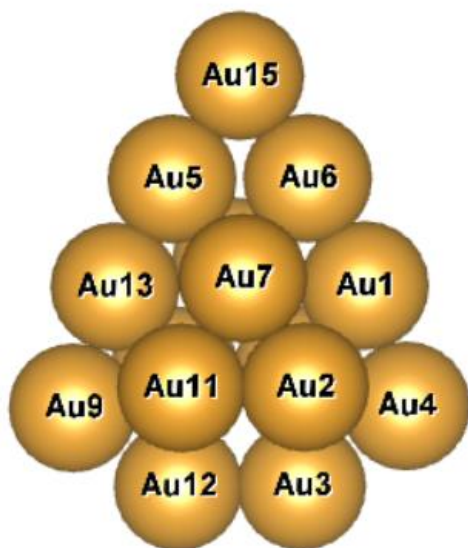


FIGURA 5. 21 - Cluster Au₁₅I e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 23 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au₁₅I

IV	N
6,38	15
5,24	9
5,24	4
4,99	3
4,99	12
4,81	6
4,80	5
4,67	13
4,39	1
4,11	2
4,11	
4,10	8
4,10	14
3,88	10
3,87	7

Após uma visualização do cluster na Figura 5.21 e analisando os dados de IV da Tabela 5.23, identificam-se 7 sítios diferentes para a adsorção *top* do etanol. Segundo a Figura 5.22, o átomo N = 15 tem um valor maior de IV, índice de Fukui e energia de carga pontual, sendo considerado como o melhor sítio de adsorção.

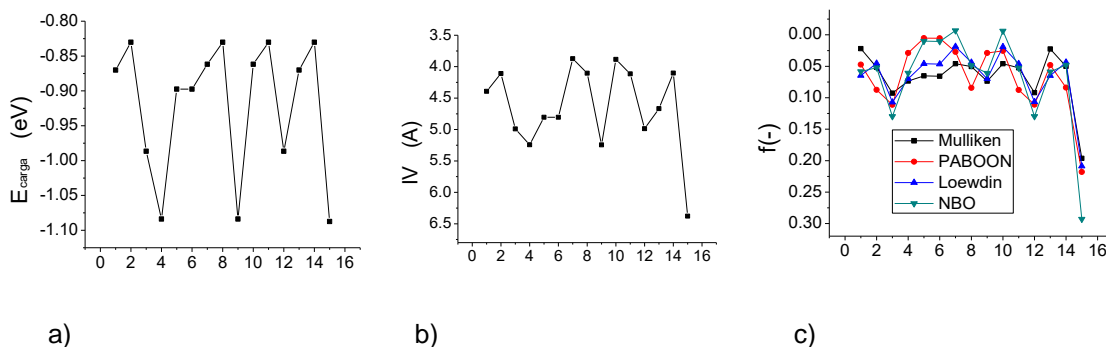


FIGURA 5. 22 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição (N) do cluster Au₁₅I

Na Tabela 5.24, são apresentados os valores de adsorção assim como as deformações nas distâncias de enlace do cluster. Para N = 15, os índices de reatividade de Fukui indicaram uma melhor posição para a adsorção, por outro lado a energia da carga pontual indicou os átomos 4 e 6 como similares.

TABELA 5. 24 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au_{15I}

N	E_{ads}	d_{O-Au}	%def
4	-0,4058	2,509	0,315
15	-0,4354	2,440	0,134

Au_{15II}

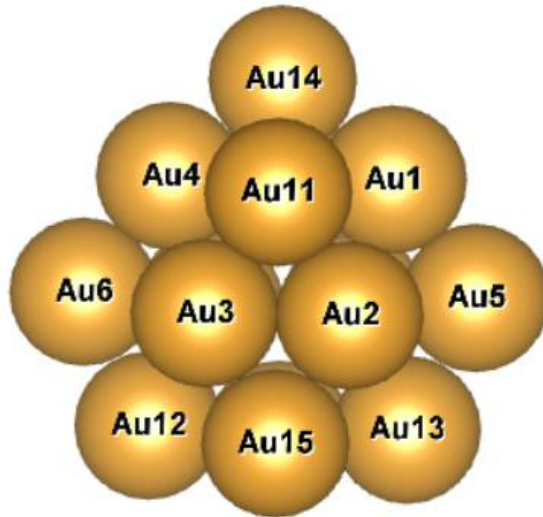


FIGURA 5. 23 - Cluster Au_{15II} e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 25 -Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au_{15II}

IV	N
5,09	14
4,87	6
4,87	5
4,73	13
4,73	12
4,45	15
4,44	10
4,34	1
4,34	4
4,23	9
4,22	11
3,81	2
3,81	3
3,81	7
3,81	8

O cluster tem 7 tipos de átomos diferentes geometricamente, baseados na Figura 5.23 e na Tabela 5.25. Para identificar onde o etanol pode ser adsorvido, é analisada a Figura 5.24. Segundo o gráfico de energia de carga pontual, os átomos 5, 10 e 14 obtém melhor valor de transferência de carga. Por outro lado, os dados obtidos dos índices de reatividade de Fukui indicam os átomos 9 e 10. Os valores obtidos da adsorção são apresentados na Tabela 5.26.

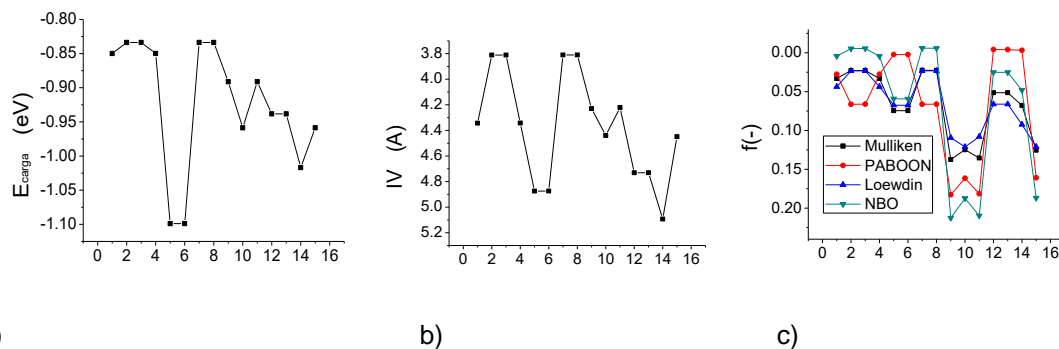


FIGURA 5. 24 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição N do cluster Au_{15II}

TABELA 5. 26 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster $Au_{15}I$

N	E_{ads}	d_{O-Au}	%def
5	-0,4474	2,474	0,312
9	-0,4139	2,412	1,045
10	-0,4087	2,456	0,350
14	-0,3810	2,516	0,590

Dos valores obtidos dos índices de reatividade, sobressaem as posições 9 e 10. A tendência da energia de carga pontual indica a posição $N = 5$, onde se obteve a menor energia de adsorção (-0,45 eV), o que confirma a confiabilidade da tendência da energia da carga pontual.

$Au_{16}I$

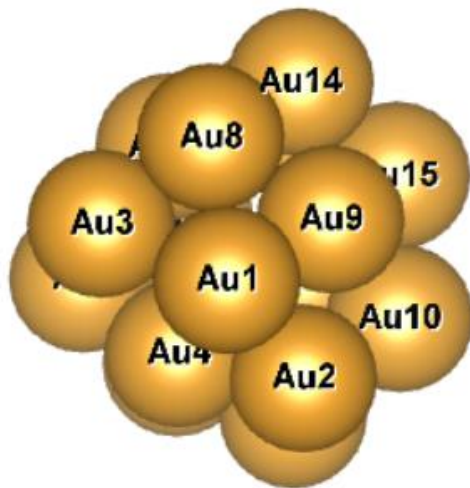
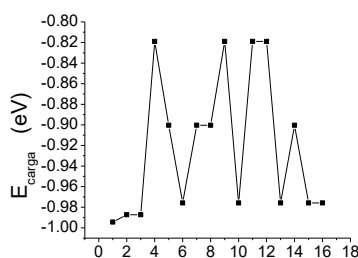


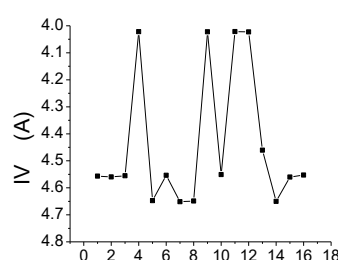
FIGURA 5. 25 - Cluster $Au_{16}I$ e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 27 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster $Au_{16}I$.

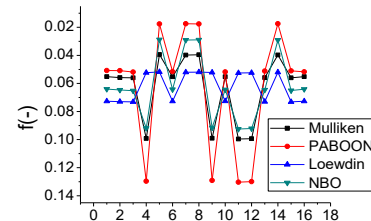
IV	N
4,65	7
4,65	14
4,65	8
4,65	5
4,56	15
4,56	2
4,56	1
4,56	3
4,55	6
4,55	16
4,55	10
4,46	13
4,02	12
4,02	9
4,02	4
4,02	11



a)



b)



c)

FIGURA 5. 26 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição N do cluster Au_{16}

Na Tabela 5.27, evidencia-se que o cluster tem 4 sítios diferentes. Da Figura 5.26 (a), os valores obtidos da carga pontual indicam os átomos 1 e 5 com melhor posição para adsorção do etanol. Já os índices de Fukui indicam o átomo 4.

Os dados obtidos da adsorção estão na Tabela 5.28, descartando o átomo 4, devido ao alto valor de energia obtida da carga pontual indicando um sítio pouco favorável para a adsorção do etanol. Os elevados valores de adsorção ocorrem devido aos altos valores de deformação que o cluster sofre. A deformação tem um papel importante, pois, devido ao rearranjo estrutural, praticamente é impossível desenvolver uma metodologia eficiente para prever a melhor posição de adsorção.

TABELA 5. 28 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au_{16}

N	E_{ads}	d_{O-Au}	%def
1	-0,6909	2,387	3,791
5	-0,7501	2,436	6,038

Au_{17}

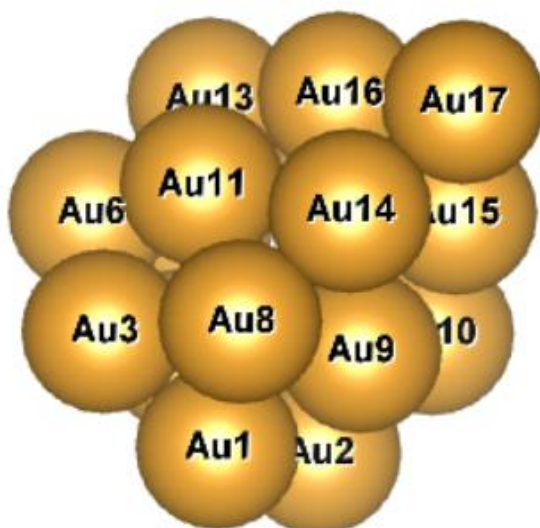


FIGURA 5. 27 - Cluster Au_{17} e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 29 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au_{17}

IV	N
5,72	17
4,80	1
4,80	2
4,79	3
4,75	6
4,71	5
4,68	7
4,59	10
4,55	8
4,50	15
4,49	16
4,46	13
4,46	14
4,13	12
4,13	4
4,09	11
4,03	9

A tendência do IV na Tabela 5.29 não é clara e não é possível distinguir uma equivalência geométrica para o cluster. Recorrendo à Figura 5.28, os valores obtidos de energia de carga pontual indicam o átomo 17 com melhor possibilidade de adsorção devido à menor energia de carga pontual e ao alto valor de IV.

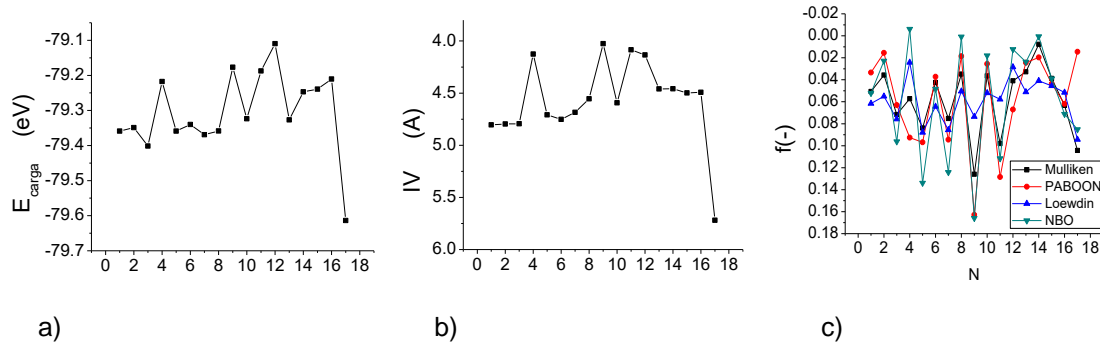


FIGURA 5. 28 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofilico para cada posição N do cluster Au_{17}

Segundo o gráfico de índices de Fukui, os átomos 9 e 11 apresentam melhor posição de adsorção. A adsorção é feita para $N = 9, 11$ e 17 . Os resultados são apresentados na Tabela 5.30. O menor valor de energia de adsorção para o átomo 17 indica a performance que apresenta a energia de carga pontual em relação aos índices de Fukui.

TABELA 5. 30 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au_{17}

N	E_{ads}	d_{O-Au}	%def
9	-0,2958	2,595	0,617
11	-0,2892	2,627	0,607
17	-0,5602	2,393	0,663

Au_{18}

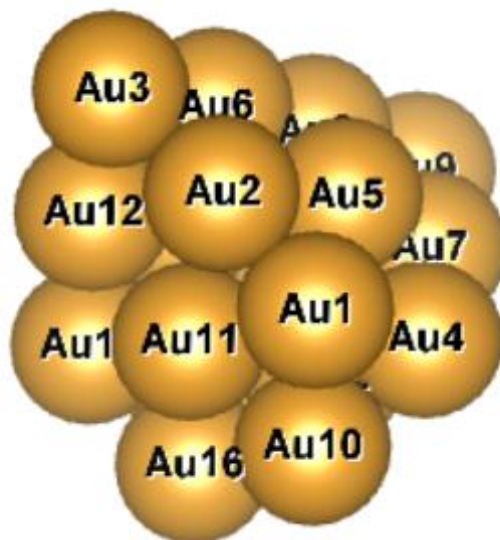


FIGURA 5. 29 - Cluster Au_{18} e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 31 -Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au_{18}

IV	N
5,88	3
5,88	9
4,99	10
4,99	16
4,77	1
4,77	4
4,77	18
4,77	17
4,67	15
4,67	12
4,67	2
4,67	7
4,54	8
4,54	6
4,47	13
4,16	11
4,12	14
4,12	5

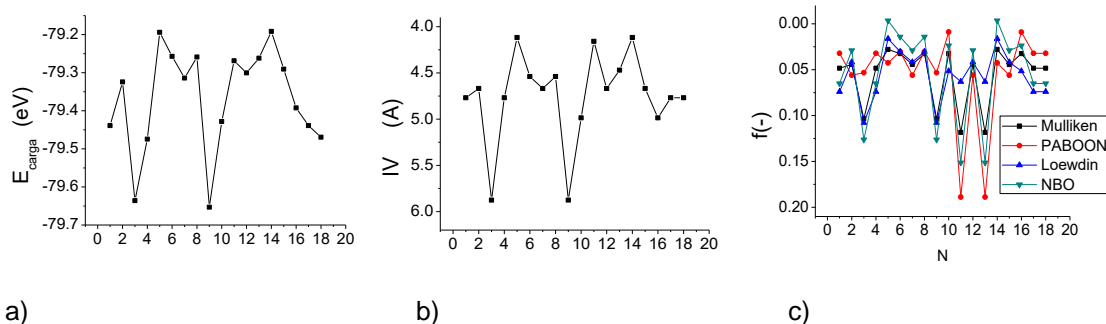


FIGURA 5. 30 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição N do cluster Au_{18}

O cluster, contém 7 sítios diferentes segundo a Tabela 5.31 e uma análise visual da Figura 5.29. A adsorção do etanol é feita no átomo 3 devido aos valores obtidos de energia de carga pontual e índice de vizinhança da Figura 5.30. Também foi considerado o átomo 11, já que as funções de Fukui indicam uma boa qualidade eletrofílica para este átomo. Na Tabela 5.32 são apresentados os valores obtidos de energia de adsorção.

TABELA 5. 32 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au_{18}

N	E_{ads}	d_{O-Au}	%def
3	-0,5207	2,408	0,408
11	-0,3005	2,557	0,880

Como visto na Tabela 5.32, o valor obtido da energia de adsorção mostrou que a energia de carga pontual é uma metodologia com melhor caráter preditivo que os índices de reatividade.

Au_{19}

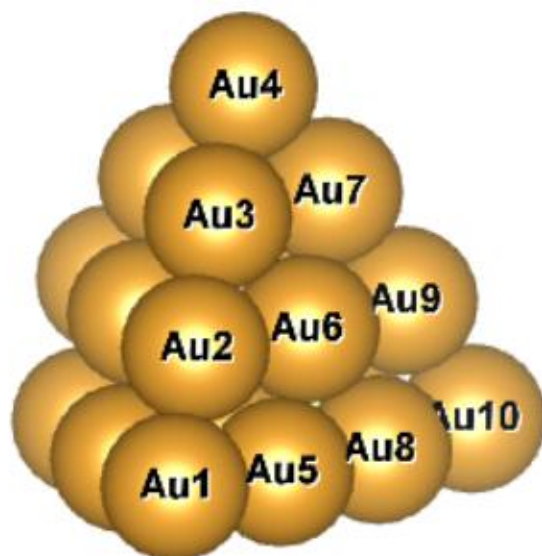


FIGURA 5. 31 – cluster Au_{19} e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 33 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au_{19}

IV	N
6,01	4
6,01	10
6,01	1
4,96	18
4,96	17
4,96	19
4,84	11
4,84	16
4,73	5
4,73	8
4,73	9
4,73	2
4,73	7
4,73	3
4,69	13
4,05	14
4,05	15
4,05	12
3,90	6

São 7 sítios onde o etanol pode adsorver via *top* segundo a Tabela 5.33. Recorrendo à Figura 5.32, os átomos com melhor capacidade eletrofílica são reconhecidos. Os valores máximos de IV e energia de carga pontual estão situados nos extremos do cluster, que indica que é a melhor posição de adsorção do etanol. A adsorção foi feita nos átomos 1 e 2. Como esperado, o átomo 1 obteve a melhor energia de adsorção. Os dados são apresentados na Tabela 5.34.

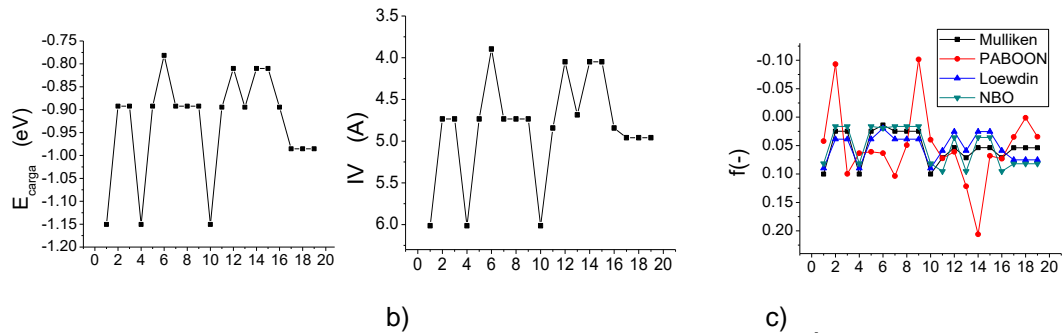


FIGURA 5. 32 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Au₁₉

TABELA 5. 34 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au₁₉

N	E_{ads}	d_{O-Au}	%def
1	-0,4300	2,467	0,192
2	-0,2679	2,658	0,169

Au₂₀

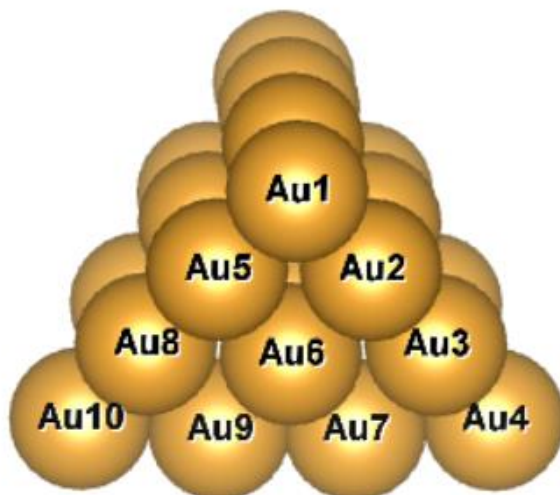


FIGURA 5. 33 - Cluster Au₂₀ e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 35 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Au₂₀

IV	N
6,14	20
6,14	4
6,14	10
6,14	1
4,88	18
4,88	8
4,88	5
4,88	17
4,88	19
4,88	3
4,88	16
4,88	7
4,88	9
4,88	11
4,88	2
4,69	13
4,08	6
4,08	14
4,08	12
4,08	15

O cluster é uma pirâmide tridimensional, com 4 tipos de átomos diferentes segundo a Tabela 5.35. Apresentam-se maiores valores de IV nas pontas da pirâmide como visto na Figura 5.33. Os átomos com melhor predisposição para adsorção do etanol são os átomos 1 e 2 segundo a Figura 5.34. Dentre eles, o átomo 1 apresenta melhor adsorção como apresentado na Tabela 5.36.

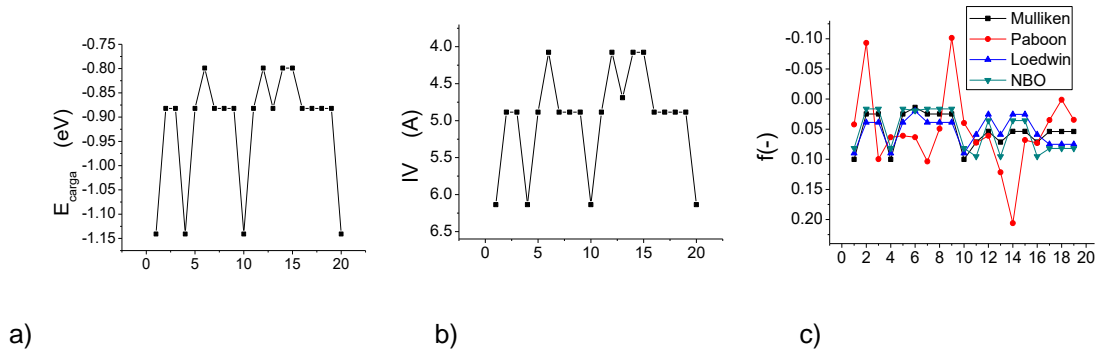


FIGURA 5. 34 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Au_{20}

TABELA 5. 36 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Au} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Au_{20}

N	E_{ads}	d_{O-Au}	%def
1	-0,4394	2,473	0,159
2	-0,2605	2,660	0,192

Cu_{10}

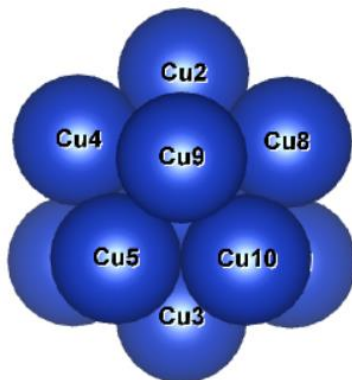


FIGURA 5. 35 - Cluster Cu_{10} e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 37 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu_{10}

IV	N
3,55	7
3,55	1
3,47	2
3,33	4
3,33	8
3,26	3
3,02	9
3,02	10
3,01	5
2,51	6

TABELA 5. 38 - Comparação entre a energia de adsorção (E_{ads} em eV) em cada posição N do cluster, com a preferência de ataque nucleofílico (AN) ou eletrofílico (AE) dos diferentes tipos de análise populacional do cluster Cu_{10}

N	$E_{ads}(eV)$	NBO	MPA	LPA	PABOON
8	-0,8693	AN	AN	AN	AN
4	-0,8680	AN	AN	AN	AN
7	-0,8639	AN	AN	AN	AN
2	-0,8637	AE	AE	AE	AE
1	-0,8626	AN	AN	AN	AN
3	-0,8604	AE	AE	AE	AE
10	-0,6686	AN	AN	AN	AN
5	-0,6524	AN	AN	AN	AN
9	-0,6157	AE	AE	AN	AN
6	-0,2947	AE	AE	AN	AE

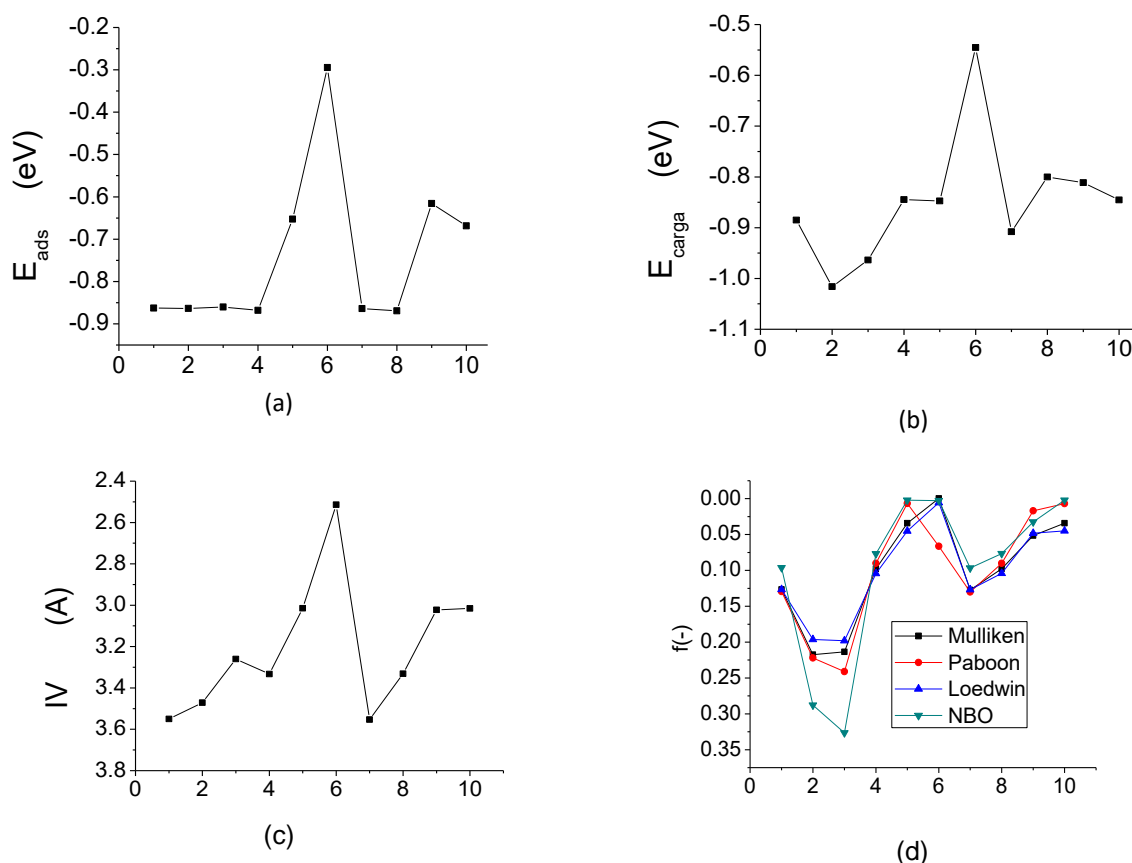


FIGURA 5. 36 - (a) Energia de adsorção do etanol em eV, (b) Energia de carga em eV, (c) Índice de vizinhança em Å e (d) Índice de Fukui eletrofílico. Todos para cada posição (N) do cluster Cu_{10}

A partir da Figura 5.35 e a Tabela 5.37, o cluster tem 6 tipos diferentes de átomos. Com a finalidade de analisar o comportamento de adsorção do etanol via ataque nucleofílico nos demais clusters de cobre, a adsorção é feita em cada um dos átomos deste cluster comparando a energia de adsorção com a preferência de ataque apresentados na Tabela 5.38. Também foram usadas a energia de carga pontual, índice de vizinhança e os índices de reatividade de Fukui do cluster, mostradas na Figura 5.36.

A porcentagem de deformação dos clusters após a adsorção do etanol influencia na energia de adsorção como apresentado na Tabela 5.39. Não há uma relação clara entre a energia de adsorção com a energia da carga pontual e com o IV, devido ao rearranjo estrutural.

TABELA 5. 39 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{10I}

N	E_{ads}	d_{O-Cu}	%def
1	-0,8620	2,063	0,800
2	-0,8637	2,065	0,448
3	-0,8604	2,079	0,390
4	-0,8680	2,079	0,764
5	-0,6524	2,146	1,445
6	-0,2947	2,420	1,271
7	-0,8639	2,065	0,802
8	-0,8693	2,081	1,072
9	-0,6157	2,138	1,191
10	-0,6686	2,136	1,242

A porcentagem de deformação pode ser evidenciada a partir de uma análise visual do cluster, antes e depois da adsorção do etanol.

Cu_{10II}

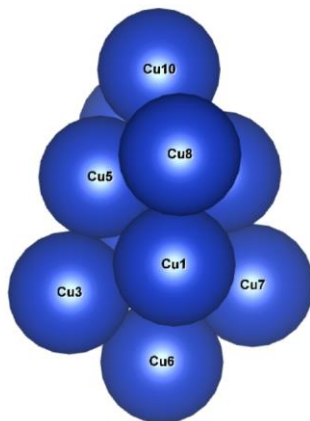


FIGURA 5. 37 - Cluster Cu_{10II} e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 40 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu_{10II}

IV	N
3,82	6
3,82	10
3,44	3
3,44	7
3,44	8
3,44	9
2,84	1
2,84	2
2,84	4
2,84	5

Com 3 tipos diferentes de átomos para o cluster segundo a Tabela 5.40. A adsorção do etanol é realizada somente para os átomos 1, 3 e 6, pois os demais são equivalentes.

TABELA 5. 41 - Comparação entre a energia de adsorção (E_{ads} em eV) em cada posição N do cluster, com a preferência de ataque nucleofílico (AN) ou eletrofílico (AE) dos diferentes tipos de análise populacional do cluster $Cu_{10}II$

N	$E_{ads}(eV)$	NBO	MPA	LPA	PABOON
3	-0,7095	AE	AE	AE	AE
7	-0,7095	AE	AE	AE	AE
8	-0,7095	AE	AE	AE	AE
9	-0,7095	AE	AE	AE	AE
1	-0,5878	AN	AN	AE	AE
2	-0,5878	AN	AN	AE	AE
4	-0,5878	AN	AN	AE	AE
5	-0,5878	AN	AN	AE	AE
6	-0,4220	AN	AN	AN	AN
10	-0,4220	AN	AN	AN	AN

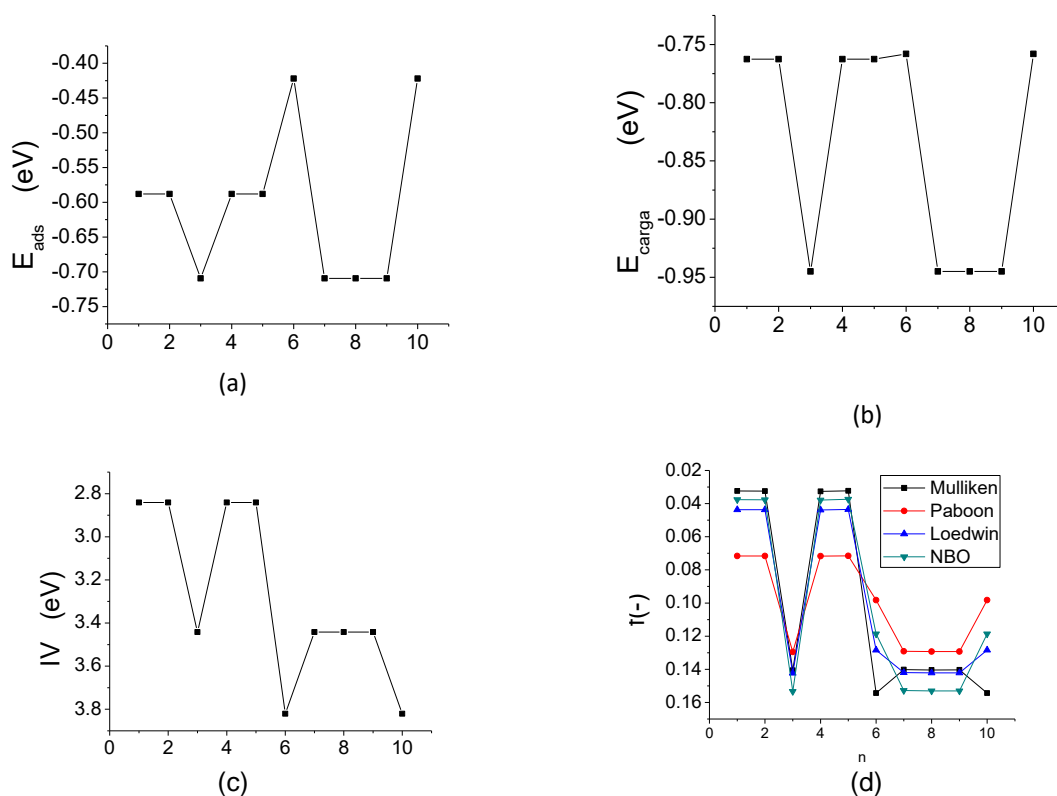


FIGURA 5. 38 - (a) Energia de adsorção do etanol em eV, (b) Energia de carga em eV, (c) Índice de vizinhança em \AA e (d) Índice de Fukui eletrofílico. Todos para cada posição (N) do cluster $Cu_{10}II$

Os índices de reatividade de Fukui na Figura 5.38 têm uma tendência similar à energia de adsorção, com exceção da análise de Mulliken que indica o melhor sitio para a adsorção ($N = 6$), embora o átomo 6 tem melhor orientação espacial (maior IV). A tendência da energia obtida da carga pontual é igual a tendência de energia de adsorção.

TABELA 5. 42 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster $Cu_{10}II$

N	E_{ads}	d_{O-Cu}	%def
1	-0,5879	2,181	0,574
3	-0,7095	2,098	0,454
6	-0,4220	2,181	0,364

Na Tabela 5.42, são apresentados os valores obtidos da adsorção do etanol com uma porcentagem de deformação que não influi consideravelmente, pois é mantida a tendência esperada da energia de adsorção quando comparada à energia obtida da carga pontual.

$Cu_{11}I$

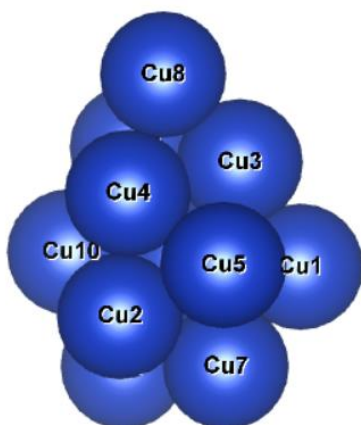


FIGURA 5. 39 - Cluster $Cu_{11}I$ e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 43 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster $Cu_{11}I$

IV	N
4,22	8
3,81	9
3,60	1
3,60	7
3,42	11
3,37	10
3,22	3
3,19	2
3,12	5
3,01	4
2,67	6

TABELA 5. 44 - Comparação entre a energia de adsorção (E_{ads} em eV) em cada posição N do cluster, com a preferência de ataque nucleofílico (AN) ou eletrofílico (AE) dos diferentes tipos de análise populacional do cluster $Cu_{11}I$

N	$E_{ads}(eV)$	NBO	MPA	LPA	PABOON
9	-0,8431	AN	AE	AE	AE
1	-0,8188	AN	AN	AN	AE
10	-0,7731	AE	AN	AN	AE
8	-0,7421	AE	AE	AE	AN
11	-0,6934	AE	AE	AE	AE
5	-0,6619	AE	AN	AN	AN
2	-0,6126	AE	AN	AN	AN
7	-0,5347	AE	AE	AE	AE
4	-0,3341	AN	AN	AN	AN
3	-0,2951	AN	AE	AE	AE
6	Não adsorve	AE	AE	AN	AN

Após analisar os IV do cluster na Tabela 5.43, verifica-se que não há equivalência geométrica. Para avaliar o poder preditivo das diferentes metodologias, faz-se a adsorção em cada um dos átomos e a comparação dos mesmos, como apresentado na Figura 5.40. Igualmente, o modelo de preferência das funções de Fukui, obtém uma variação não correlacionada em relação à energia de adsorção obtida, como apresentado na Tabela 5.44.

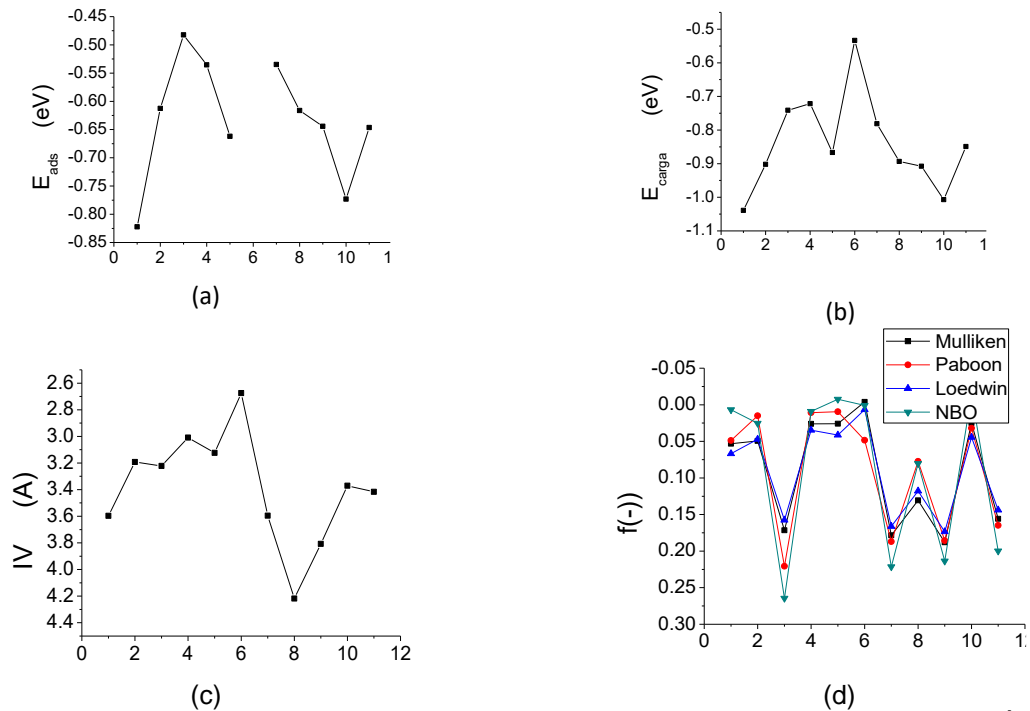


FIGURA 5. 40 - (a) Energia de adsorção do etanol em eV, (b) Energia de carga em eV, (c) Índice de vizinhança em Å e (d) Índice de Fukui eletrofilico. Todos para cada posição (N) do cluster Cu₁₁I.

TABELA 5. 45 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu₁₁I

N	E_{ads}	d_{O-Cu}	%def
1	-0,8221	2,087	0,3809
2	-0,6126	2,147	0,422
3	-0,4823	2,154	0,532
4	-0,5355	2,173	0,492
5	-0,6619	2,127	0,491
6	Não adsorve		
7	-0,5347	2,134	0,429
8	-0,6163	2,113	0,258
9	-0,6443	2,103	0,319
10	-0,7731	2,100	0,307
11	-0,6463	2,109	0,332

Na Figura 5.40, pode-se evidenciar mais uma vez que a tendência da energia da carga pontual é igual à energia obtida da adsorção do etanol. O átomo com menor

IV nem sequer adsorve o etanol. Após a adsorção do etanol, o cluster não sofre uma mudança significativa na geometria, como apresentado na Tabela 5.45. Novamente, os índices de reatividade de Fukui não têm uma boa correlação com a energia de adsorção.

A tendência da energia relativa à carga pontual, segundo os dados obtidos, mostra que é uma metodologia confiável para achar o melhor sitio de adsorção do etanol, via ataque nucleofílico pelo oxigênio da molécula. Por outro lado, os dados de IV servem para indicar quais átomos são equivalentes geometricamente, mostrando que não é necessário fazer a adsorção do etanol e a carga pontual em todos os átomos, mas somente aqueles que sejam representativos.

Cu₁₁II

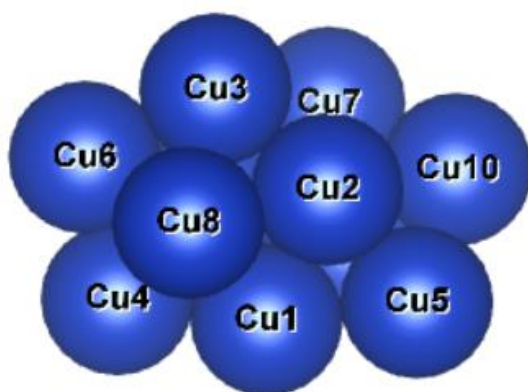


FIGURA 5. 41 - Cluster Cu₁₁II e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 46 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu₁₁II

IV	N
3,97	10
3,97	6
3,81	4
3,81	5
3,36	7
3,36	3
3,19	9
3,19	8
3,12	1
2,85	11
2,85	2

O cluster Cu₁₁II, apresenta simetria com 6 conjuntos diferentes de átomos, segundo a Figura 5.41 e a Tabela 5.46.

O átomo 6 tem o maior IV. No entanto, os átomos 3 e 4 apresentam menor energia de carga pontual, segundo a Figura 5.42. Os resultados da adsorção do etanol são apresentados na Tabela 5.47.

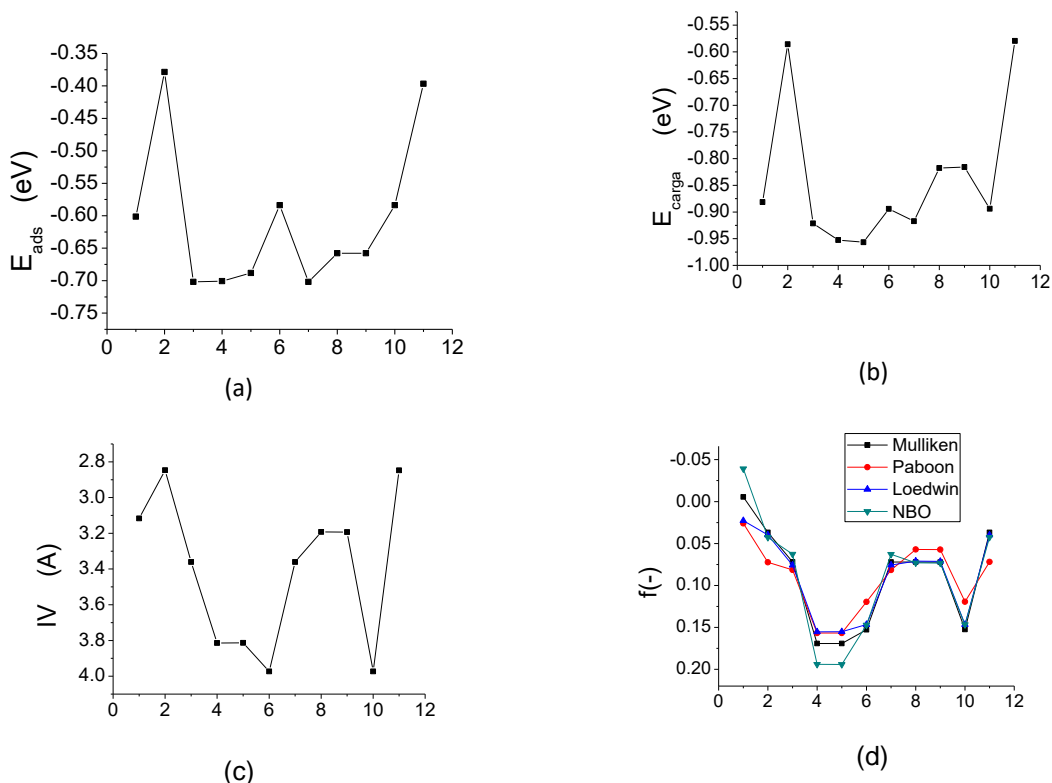


FIGURA 5. 42 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em \AA e (c) Índice de Fukui eletrofílico para cada posição N do cluster Cu₁₁II.

TABELA 5. 47 Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em \AA) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu₁₁II

N	E _{ads}	d_{O-Cu}	%def
3	-0,7018	2,104	0,388
4	-0,7006	2,093	0,278
6	-0,5836	2,115	0,329

Nota-se que a energia de adsorção tem a mesma tendência que a energia de carga pontual. Por outro lado, o baixo caráter eletrofílico dos índices de Fukui para N = 3 indicam que esta não é uma metodologia confiável para achar o melhor sítio de adsorção do etanol.

A preferência de ataque eletrofílico não concorda com os valores obtidos de energia de adsorção, como apresentado na Tabela 5.48. Esta é uma razão para não aplicarmos essa metodologia aos clusters a seguir.

TABELA 5. 48 - Comparação entre a energia de adsorção (E_{ads} em eV) em cada posição N do cluster, com a preferência de ataque nucleofílico (AN) ou eletrofílico (AE) dos diferentes tipos de análise populacional do cluster $Cu_{11}I$

N	MPA	PABOON	LPA	NBO
1	AE	AE	AN	AE
2	AN	AN	AN	AN
3	AN	AE	AN	AN
4	AE	AE	AE	AE
5	AE	AE	AE	AE
6	AE	AN	AE	AE
7	AN	AE	AN	AN
8	AN	AN	AN	AN
9	AN	AN	AN	AN
10	AE	AN	AE	AE
11	AN	AN	AN	AN

$Cu_{12}I$

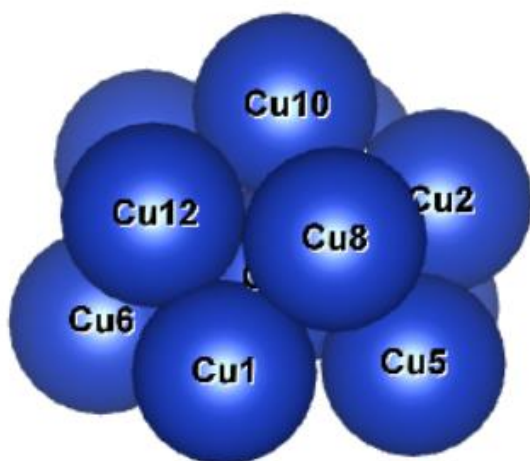


FIGURA 5. 43 - Cluster $Cu_{12}I$ e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 49 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster $Cu_{12}I$

IV	N
3,56	9
3,56	1
3,56	3
3,55	5
3,55	6
3,35	2
3,35	4
3,35	11
3,35	12
3,35	8
3,20	10
2,50	7

5 tipos diferentes de átomos são identificados no cluster baseados na Tabela 5.49. Segundo a Figura 5.44 (a), o átomo 10 apresenta grande valor de energia de carga. Os átomos 1 e 5 tem maior IV. Assim a adsorção é feita sob esses átomos e o gráfico do Fukui não é coerente com a simetria do sistema.

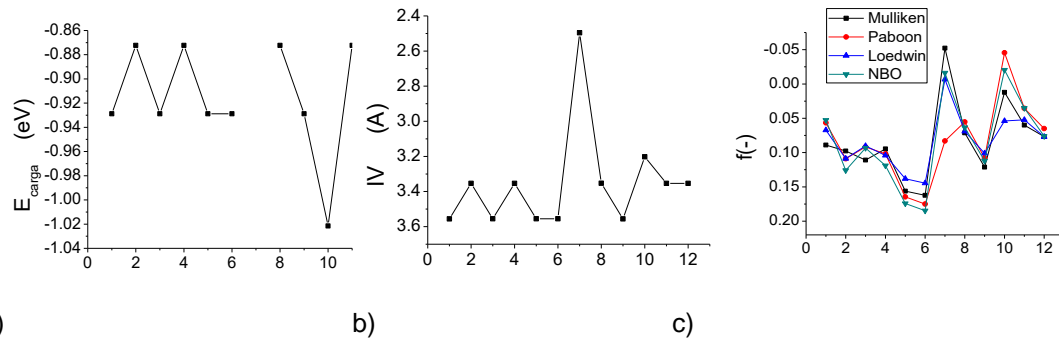


FIGURA 5. 44 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu_{12}I .

Os valores obtidos da adsorção são apresentados na Tabela 5.50. Note-se que a similaridade dos IV dos átomos 1 e 5 levam a indicadores semelhantes de energia de adsorção (-0,82 eV) e distância do etanol ao cluster (2,06 Å). Neste caso em particular, a tendência da energia de carga não foi similar à energia de adsorção e a porcentagem de deformação não foi influente nos resultados.

TABELA 5. 50 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster ($d_{\text{O-Cu}}$ em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{12}I

N	E_{ads}	$d_{\text{O-Cu}}$	%def
1	-0,8212	2,066	0,295
5	-0,8206	2,068	0,278
10	-0,6852	2,123	0,621

Cu_{12}II

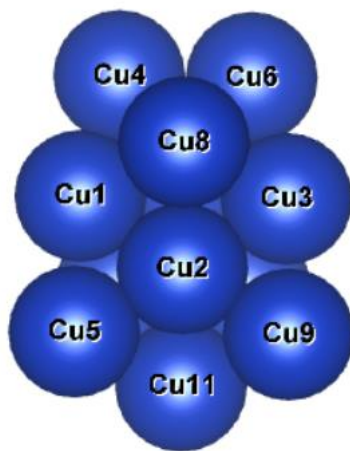


FIGURA 5. 45 - Cluster Cu_{12}II e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 51 – Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu_{12}II

IV	N
4,06	4
4,06	6
3,88	5
3,88	9
3,84	11
3,30	1
3,30	3
3,29	8
3,28	10
3,28	7
2,97	12
2,80	2

Foram encontrados 8 Sítios diferentes para a adsorção no cluster, segundo a Tabela 5.51. Baseados na Figura 5.46, o átomo 4 obtém maior IV e os átomos 5 e 1 menor energia de carga pontual, respectivamente.

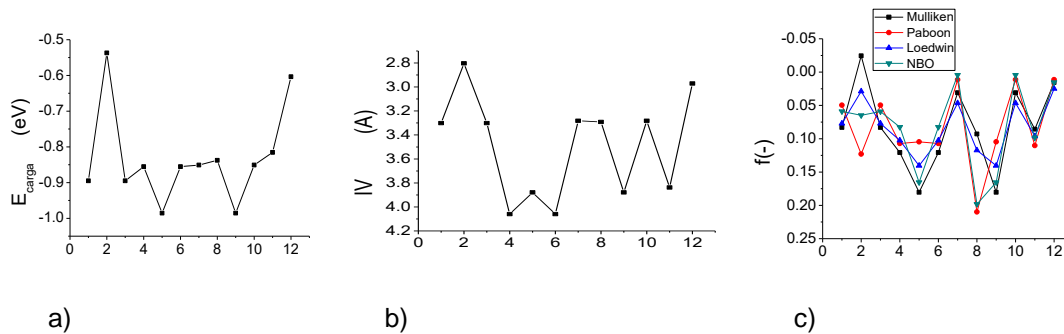


FIGURA 5. 46 - (a) Energia de carga em eV (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu_{12}II .

Os resultados da adsorção estão na Tabela 5.52. Como previsto pela tendência da energia de carga pontual e dos índices de reatividade, a posição $N = 5$ foi o melhor sítio de adsorção com um valor de $-0,71$ eV.

TABELA 5. 52 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster ($d_{\text{O-Cu}}$ em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{12}II

N	E_{ads}	$d_{\text{O-Cu}}$	%def
1	-0,6506	2,126	0,442
4	-0,5820	2,126	0,244
5	-0,7137	2,090	0,305

Cu_{13}I

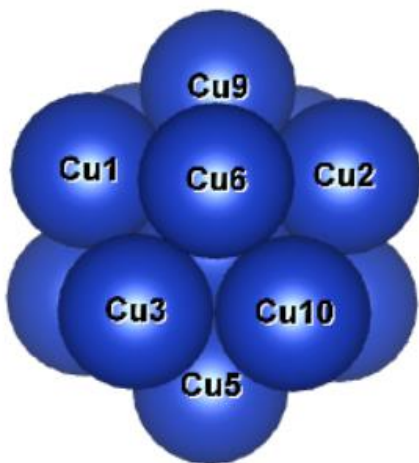


FIGURA 5. 47 - cluster Cu_{13}I e as posições N de cada átomo no cluster.

TABELA 5. 53 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu_{13}I

IV	N
3,41	5
3,41	9
3,41	7
3,41	2
3,41	12
3,41	1
3,41	13
3,41	10
3,41	6
3,41	4
3,41	3
3,41	11
2,44	8

Como visto na tabela 5.53, o cluster apresenta alta simetria com somente 2 tipos diferentes de átomos, sendo um deles um átomo interno (N= 8). Sendo assim, é pertinente fazer a adsorção em somente um sitio do cluster. Na figura 5.48, pode-se evidenciar que os valores obtidos dos índices de reatividade de Fukui não são congruentes com a simetria que apresenta o cluster.

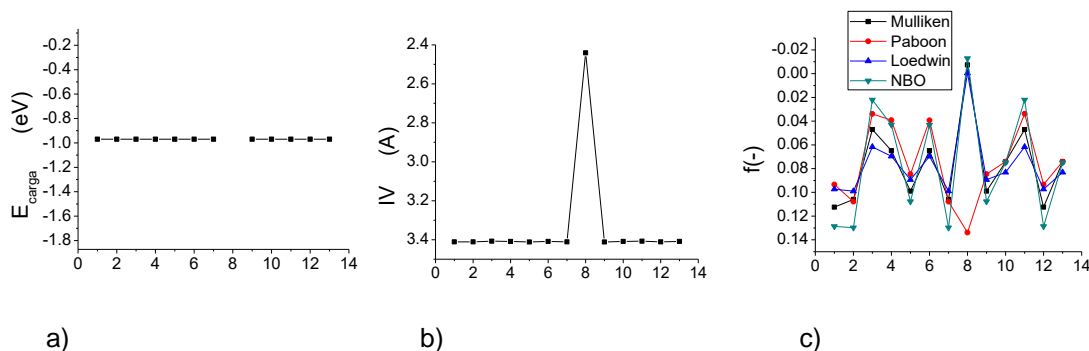


FIGURA 5. 48 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu_{13}I .

Os resultados da adsorção estão na Tabela 5.54. Pode-se observar que uma porcentagem de deformação de 1,38% indica um rearranjo estrutural que pode ser corroborado por uma análise visual da mudança do cluster.

TABELA 5. 54 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster ($d_{\text{O-Cu}}$ em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{13}I

N	E_{ads}	$d_{\text{O-Cu}}$	%def
1	-0,9181	2,069	1,381

Cu_{13}II

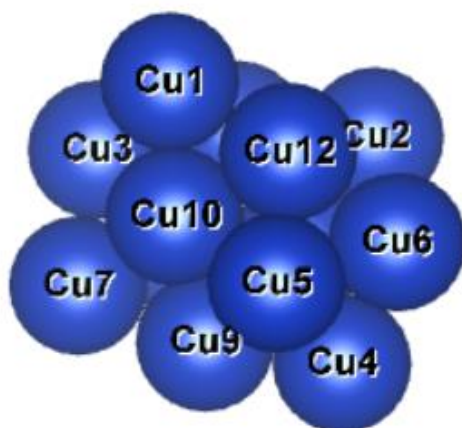


FIGURA 5. 49 - Cluster Cu_{13}II e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 55 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu_{13}II

IV	N
4,08	7
4,08	4
3,92	6
3,92	3
3,90	1
3,90	2
3,45	9
3,35	5
3,35	8
3,24	13
3,24	12
2,92	10
2,92	11

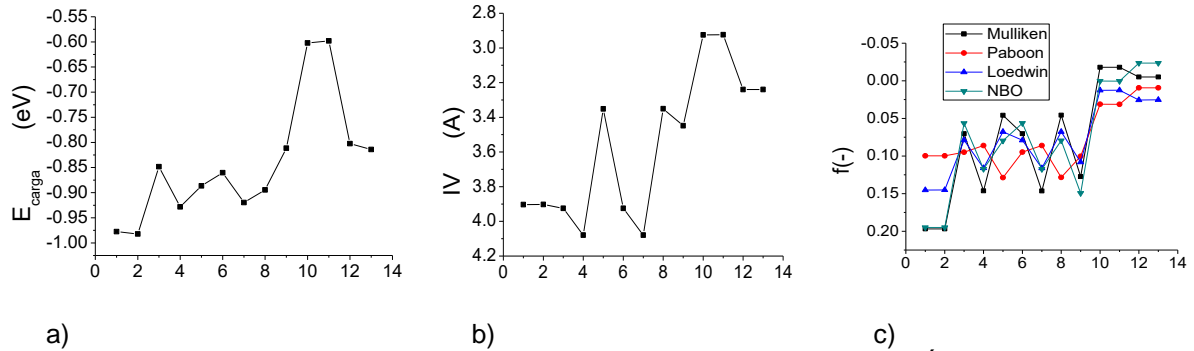


FIGURA 5. 50 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu_{13}II .

Existem 7 tipos de átomos diferentes, segundo a Figura 5.49 e a Tabela 5.55. A adsorção inicialmente foi feita nos átomos 1 e 4 que apresentam menor energia de carga pontual, onde o átomo 4 apresenta o maior IV. A tendência dos índices de Fukui foi igual que a energia de carga, como visto na figura 5.50. Os resultados obtidos da adsorção do etanol estão apresentados na tabela 5.56. A menor energia de adsorção é vista para $N=1$ como previsto pelos gráficos (b) e (c) da Figura 5.45.

TABELA 5. 56 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster ($d_{\text{O-Cu}}$ em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{13}II .

N	E_{ads}	$d_{\text{O-Cu}}$	%def
1	-0,6917	2,099	0,237
4	-0,6246	2,111	0,243

Cu_{14}I

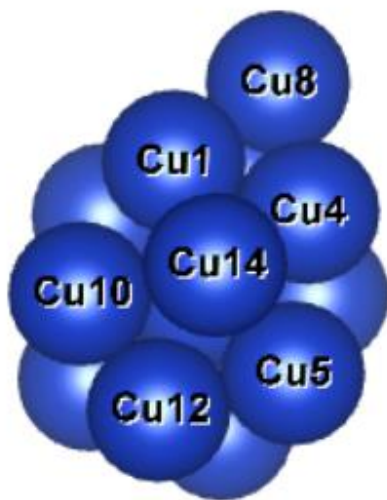


FIGURA 5. 51 - Cluster Cu_{14}I e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 57 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu_{14}I

IV	N
4,45	8
3,71	13
3,70	2
3,70	12
3,56	11
3,56	5
3,56	10
3,48	14
3,48	7
3,48	6
3,41	1
3,41	3
3,41	4
2,60	9

O cluster conta 7 sítios diferentes de adsorção *top* segundo a Tabela 5.57. A adsorção é feita nos átomos 5, 7 e 10 com menor valor de energia de carga como apresentado na Figura 5.52 (a) e no átomo 8 devido ao maior valor de IV neste átomo.

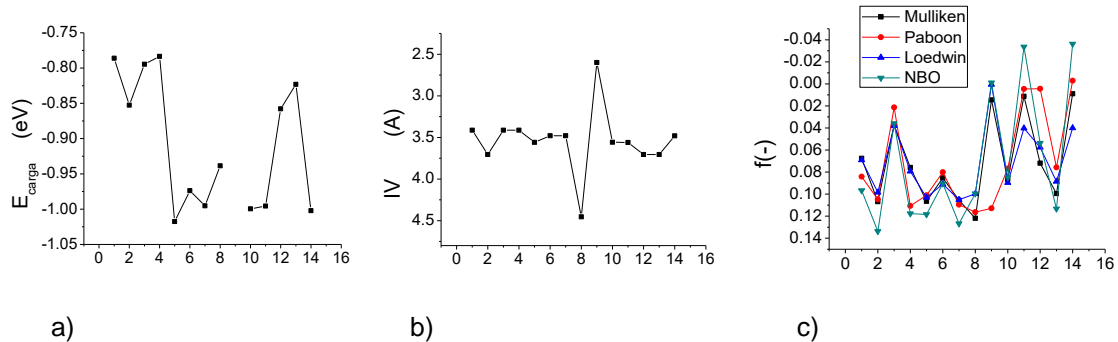


FIGURA 5. 52 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu_{14}I .

Os valores obtidos da adsorção estão apresentados na Tabela 5.58. Note-se que o elevado valor de energia de adsorção é devido à alta porcentagem de deformação do cluster. Na posição 7, o cluster obteve a maior porcentagem de deformação e a menor energia de adsorção.

TABELA 5. 58 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster ($d_{\text{O-Cu}}$ em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{14}I

N	E_{ads}	$d_{\text{O-Cu}}$	%def
5	-1,1484	2,068	1,763
7	-1,1672	2,067	2,104
10	-1,1657	2,067	1,803

Cu_{14}II

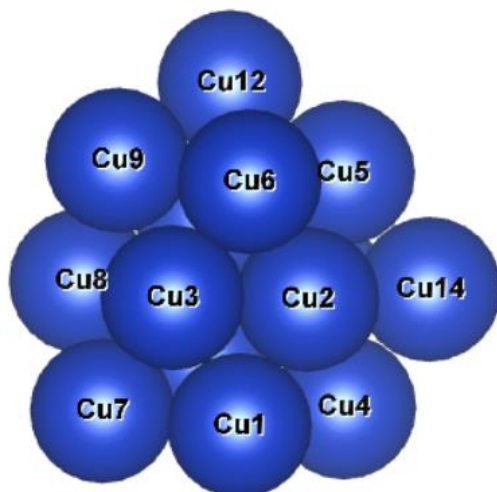


FIGURA 5. 53 - Cluster Cu_{14}II e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 59 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu_{14}II

IV	N
4,26	7
4,26	14
4,26	12
3,97	9
3,97	4
3,81	8
3,81	1
3,67	5
3,45	6
3,45	13
3,20	10
3,20	3
3,03	2
3,03	11

Foram encontrados 8 tipos diferentes de átomos segundo a geometria apresentada na Tabela 5.5. As posições de partida para a adsorção do etanol foram

feitas nos átomos 1, 4, 6 com menor valor de $E(C)$ e nos átomos 12 e 7 com maior IV, como vistos na Figura 5.54. Na Tabela 5.60, estão os dados obtidos da adsorção do etanol. Os índices de reatividade de Fukui mostraram ser ineficientes quando comparados aos valores obtidos da energia de carga pontual.

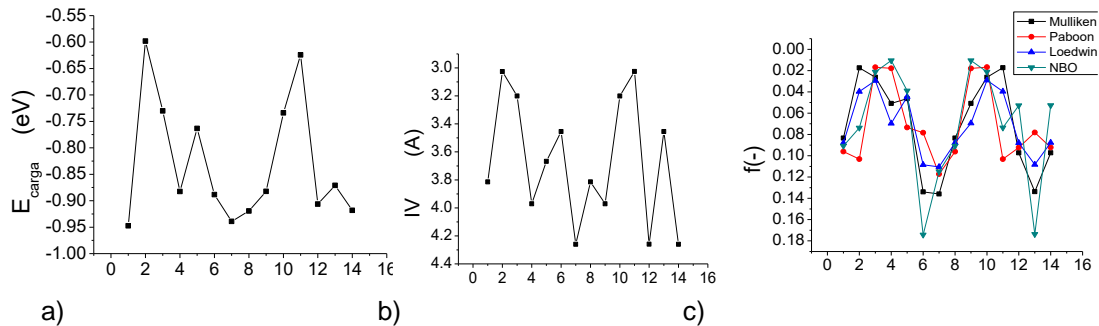


FIGURA 5. 54 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu_{14II} .

TABELA 5. 60 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{14II}

N	E_{ads}	d_{O-Cu}	%def
1	-0,7037	2,119	0,261
4	-0,5916	2,142	0,241
6	-0,6945	2,114	0,429
7	-0,5826	2,128	0,203
12	-0,5981	2,125	0,249

Cu_{15I}

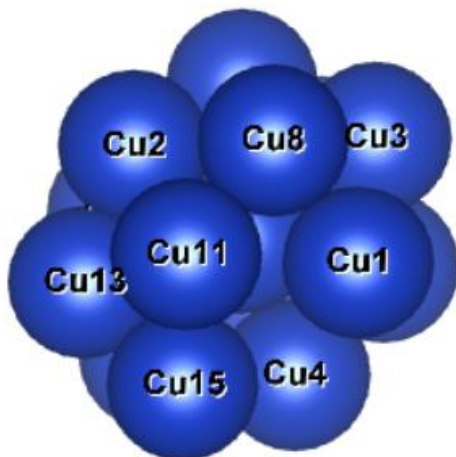


FIGURA 5. 55 - Cluster Cu_{15I} e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 61 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu_{15I}

IV	N
3,97	13
3,86	15
3,86	7
3,77	3
3,66	6
3,66	9
3,64	12
3,63	11
3,60	8
3,60	2
3,57	5
3,57	4
3,55	1
3,55	14
2,64	10

Baseados na Tabela 5.61, o cluster tem 9 tipos diferentes de átomos, 8 sítios onde o etanol pode adsorver e um átomo interno. Recorrendo à Figura 5.56, o gráfico (a) indica os átomos 1 e 2, o gráfico (b) indica o átomo 13 e o gráfico (c) indica o átomo 4 como melhor posição.

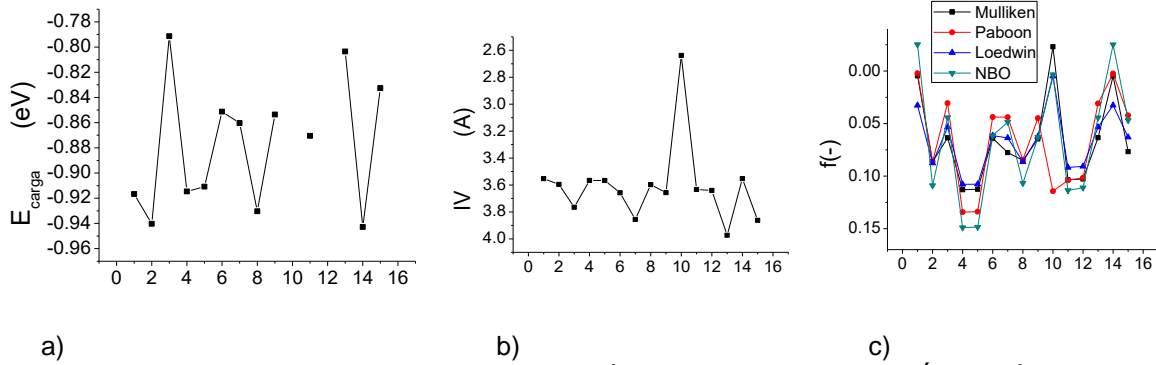


FIGURA 5. 56 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu₁₅I

Os valores de adsorção são apresentados na Tabela 5.62. Pode-se evidenciar um alto valor de deformação do cluster após a adsorção do etanol, o que influi diretamente na energia de adsorção. O cluster apresenta um elevado valor de deformação, pelo qual a estrutura inicial pode apresentar propriedades diferentes ao cluster final. Com isso, as metodologias de predição são pouco confiáveis.

TABELA 5. 62 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu₁₅I.

N	E _{ads}	d _{O-Cu}	%def
1	-0,8711	2,091	1,926
2	-0,9290	2,097	3,068
4	-0,7745	2,123	2,699

Cu₁₅II

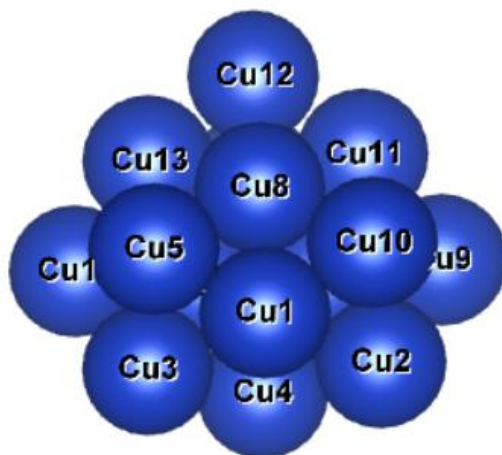


FIGURA 5. 57 - Cluster Cu₁₅II e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 63 -Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu₁₅II

IV	N
4,43	15
4,43	9
4,32	12
4,13	2
4,13	3
4,01	13
3,85	4
3,83	11
3,68	10
3,68	5
3,50	14
3,27	1
3,14	6
3,14	7
3,11	8

Segundo a Tabela 5.63, são 11 tipos diferentes de átomos. Os pontos de partida para a adsorção do etanol foram os átomos 2,4,9 e 12. Dentre eles, o átomo 9

apresenta o maior IV e energia de carga pontual, como apresentado na Figura 5.58. Na Tabela 5.64, aprecia-se que efetivamente a melhor posição de adsorção foi no átomo 4, a segunda posição com melhor carga pontual segundo o gráfico (b) da Figura 5.54.

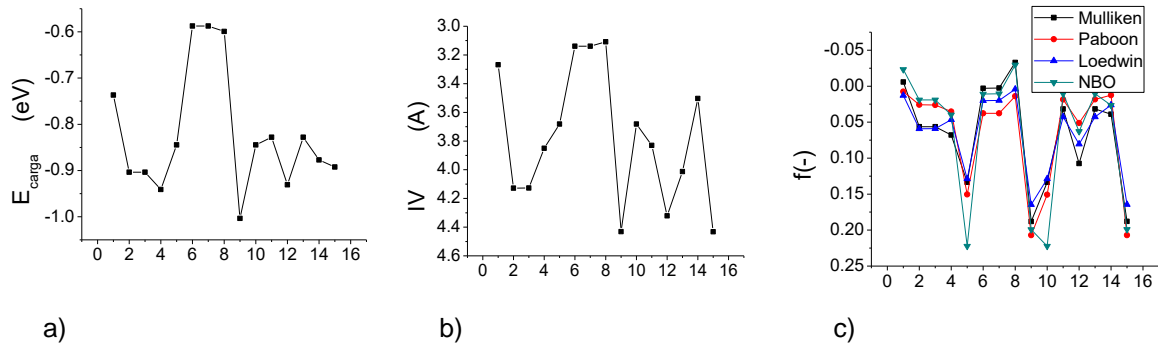


FIGURA 5. 58 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu_{15}II .

TABELA 5. 64 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster ($d_{\text{O-Cu}}$ em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{15}II

N	E_{ads}	$d_{\text{O-Cu}}$	%def
2	-0,5686	2,145	0,187
4	-0,7413	2,112	0,238
9	-0,6801	2,098	0,195
12	-0,5742	2,131	0,220

Cu_{16}I

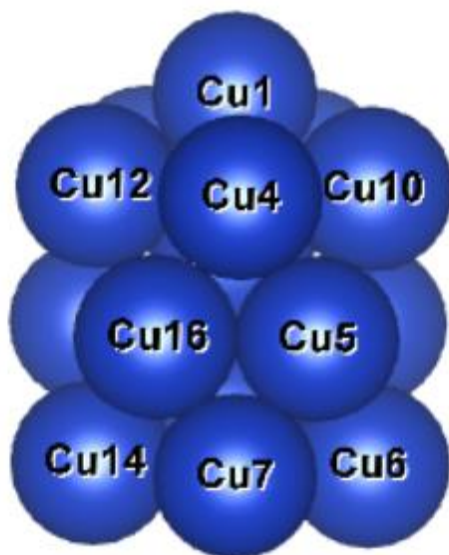


FIGURA 5. 59 - Cluster Cu_{16}I e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 65 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu_{16}I

IV	N
4,25	14
4,25	6
4,11	7
3,98	1
3,88	9
3,88	3
3,77	10
3,77	12
3,68	4
3,65	13
3,51	2
3,51	8
3,37	16
3,37	5
3,34	15
2,76	11

O cluster tem 11 tipos diferentes de átomos, com 1 átomo interno e 10 átomos para a adsorção do etanol, segundo a Tabela 5.65. A adsorção foi feita em N= 1, 6 e 7 com maior IV e nas posições N = 3, 4, 10 e 13 com menor energia de carga como

apresentado na Figura 5.60. Os valores obtidos da adsorção estão apresentados na Tabela 5.66. As energias de adsorção mais favoráveis obtidas foram nos átomos 4 e 10 que apresentam menores valores de energia de carga pontual como visto no gráfico (a) da Figura 5.60.

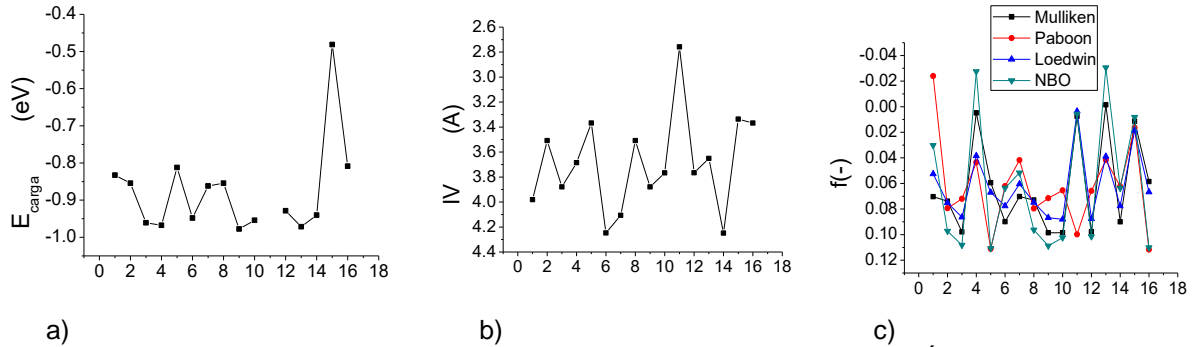


FIGURA 5. 60 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição (N) do cluster Cu_{16}I .

TABELA 5. 66 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster ($d_{\text{O-Cu}}$ em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{16}I

N	E_{ads}	$d_{\text{O-Cu}}$	%def
1	-0,5490	2,113	0,593
3	-0,7465	2,107	0,332
4	-0,7905	2,093	0,530
6	-0,6741	2,103	0,384
7	-0,6005	2,139	0,521
10	-0,7924	2,092	0,273
13	-0,7869	2,094	0,264

Cu_{16}III

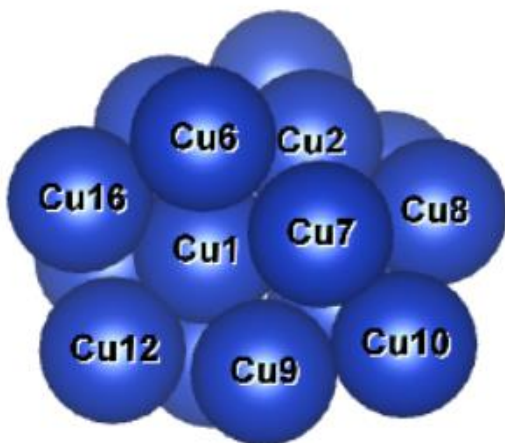
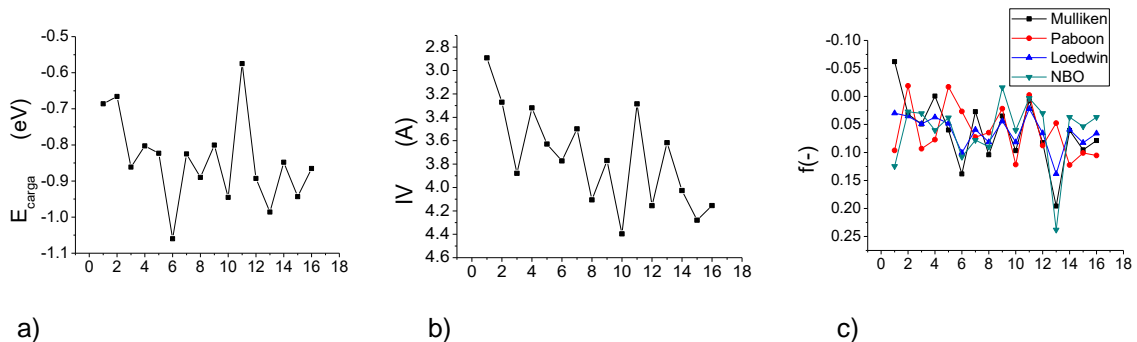


FIGURA 5. 61 - Cluster Cu_{16}III e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 67 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu_{16}III

IV	N
4,40	10
4,28	15
4,16	12
4,15	16
4,11	8
4,03	14
3,88	3
3,77	6
3,77	9
3,63	5
3,62	13
3,50	7
3,32	4
3,28	11
3,27	2
2,89	1

Como visto na Tabela 5.67, o cluster não apresenta equivalência geométrica, onde o etanol pode ser adsorvido via *top* em todos os átomos diferentes. A adsorção é feita posicionando o etanol nos átomos 6,13 e 15 com menor energia de carga pontual, e no átomo 10 com maior IV como apresentado na Figura 5.62.



a) b) c)
FIGURA 5. 62 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofilico em cada posição (N) do cluster Cu_{16III}

Os resultados na Tabela 5.68 indicam o átomo 6 como melhor posição para a adsorção. Os índices de reatividade de Fukui indicam o átomo 13 como melhor posição para a adsorção do etanol. Neste caso, a energia da carga pontual foi melhor comparada com os índices de reatividade.

TABELA 5. 68 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{16III}

N	E_{ads}	d_{O-Cu}	%def
6	-0,8702	2,087	0,195
10	-0,6491	2,121	0,229
13	-0,8628	2,089	0,216
15	-0,6034	2,124	0,229

Cu₁₇I

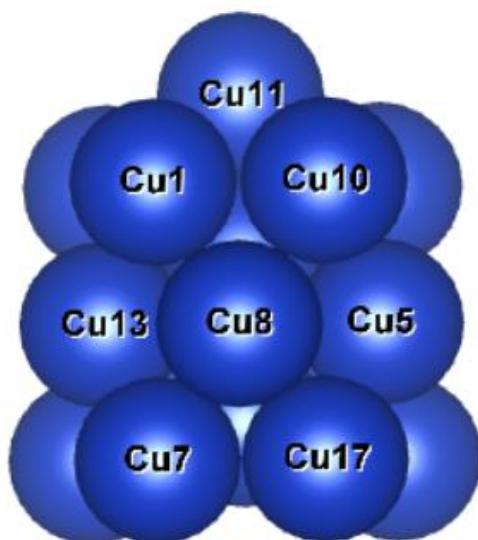


FIGURA 5. 63 - Cluster Cu_{17I} e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 69 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu_{17I}

IV	N
4,29	9
4,29	4
4,11	7
4,11	17
4,08	11
3,91	16
3,89	3
3,89	2
3,83	1
3,83	10
3,58	6
3,58	15
3,48	5
3,41	8
3,34	13
3,24	14
2,83	12

Segundo a Tabela 5.69, o cluster tem 12 tipos diferentes de átomos, com os átomos 1, 4 e 16 com menor energia de carga, e os átomos 4 e 16 com maior IV segundo a Figura 5.64.

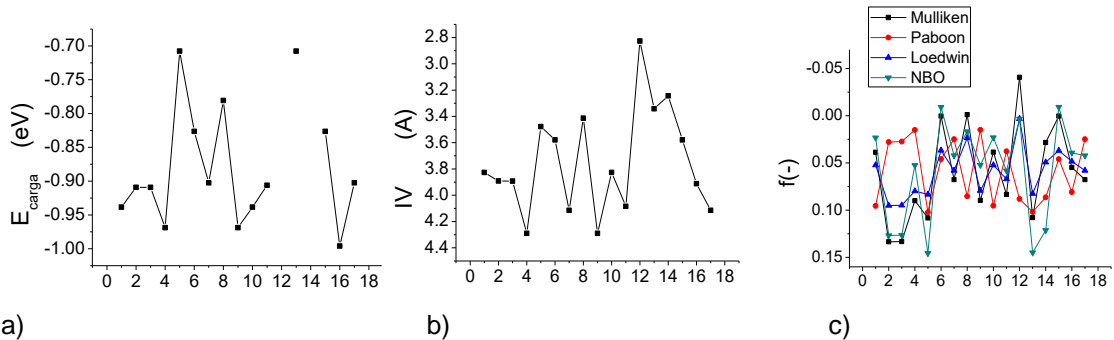


FIGURA 5. 64 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu_{17}

Os resultados da adsorção, apresentados na Tabela 5.70, indicam que o átomo 16 é a melhor posição para adsorção do etanol, como previsto pela tendência da energia de carga pontual. A tendência dos índices de reatividade de Fukui não é clara e não há uma equivalência entre os diferentes tipos de análises populacionais.

TABELA 5. 70 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster ($d_{\text{O-Cu}}$ em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{17}

N	E_{ads}	$d_{\text{O-Cu}}$	%def
1	-0,7083	2,106	0,168
4	-0,6874	2,104	0,281
16	-0,7245	2,110	0,187

Cu_{18}

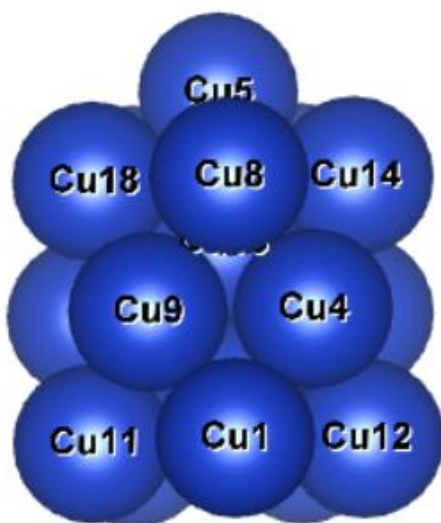


FIGURA 5. 65 - Cluster Cu_{18} e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 71 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu_{18}

IV	N
4,20	5
4,17	17
4,17	11
4,17	3
4,17	1
4,17	12
3,95	16
3,95	18
3,95	14
3,95	8
3,95	10
3,52	7
3,52	2
3,52	9
3,52	6
3,52	4
3,38	13
2,90	15

Baseados na Tabela 5.71, são encontrados 6 tipos diferentes de átomos no cluster. Neste caso os átomos 5, 1 e 8 apresentam menor energia de carga pontual e maior valor de índice de vizinhança segundo os gráficos (a) e (b) da Figura 5.66 respectivamente. A tendência dos índices de reatividade de Fukui é igual à energia obtida da carga pontual.

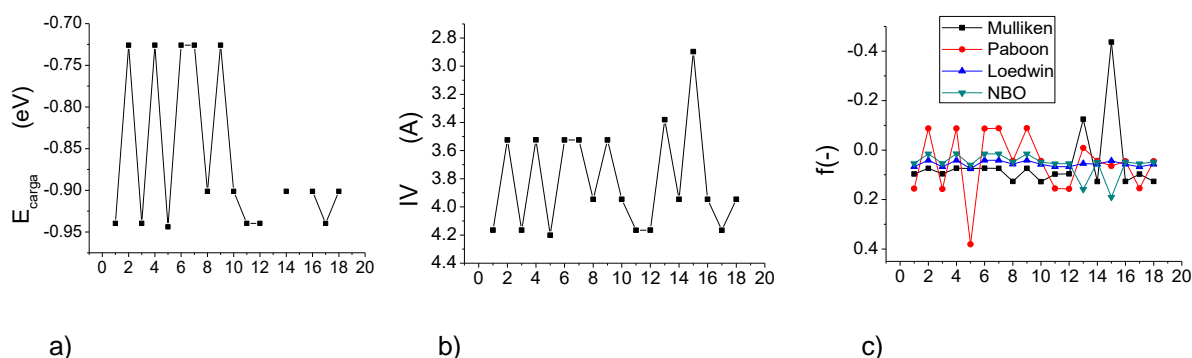


FIGURA 5. 66 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu_{18}

Os resultados são apresentados na Tabela 5.72 onde era de se esperar que a melhor posição de adsorção fosse no átomo $N = 1$ com uma energia de adsorção de $-0,69$ eV.

TABELA 5. 72 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster ($d_{\text{O-Cu}}$ em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{18}

N	E_{ads}	$d_{\text{O-Cu}}$	%def
1	-0,6936	2,110	0,275
5	-0,6009	2,140	0,166
8	-0,6667	2,121	0,207

Cu_{19}

Existem 4 tipos diferentes de átomos diferentes no cluster, segundo a Tabela 5.73. Os átomos 6 e 1 tem menor energia de carga pontual como no gráfico (a) da Figura 5.68, tendência que somente é mantida para a análise populacional PABOON. A adsorção é feita nesses átomos e os resultados estão apresentados na Tabela 5.74.

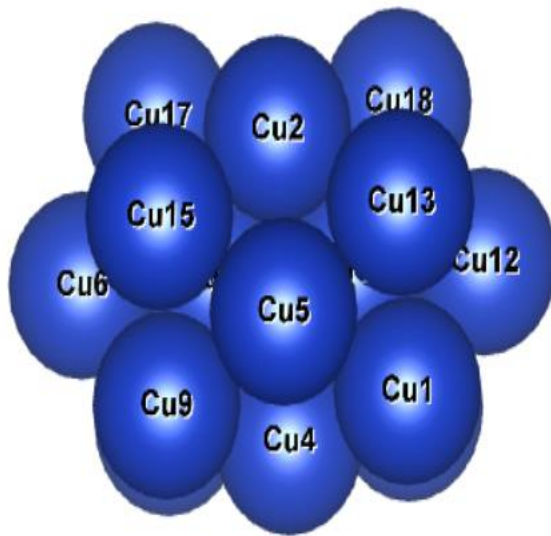
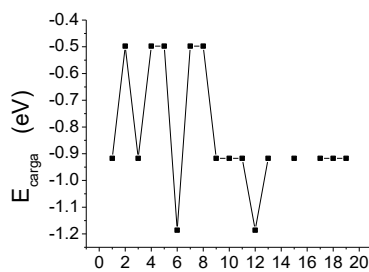


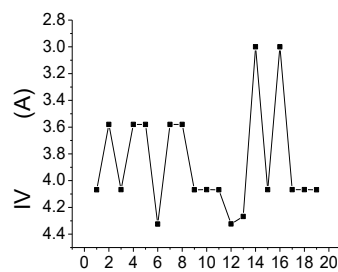
FIGURA 5. 67 - Cluster Cu₁₉l e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 73 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu₁₉l

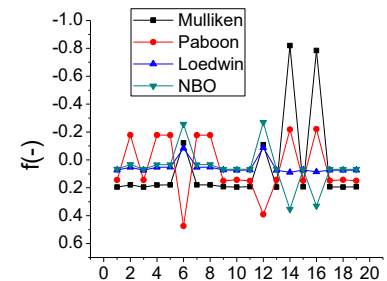
IV	N
4,32	6
4,32	12
4,27	13
4,07	11
4,07	19
4,07	1
4,07	9
4,07	3
4,07	18
4,07	15
4,07	17
4,07	10
3,58	5
3,58	4
3,58	7
3,58	8
3,58	2
3,00	16
3,00	14



a)



b)



c)

FIGURA 5. 68 -(a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em e e (c) Índice de Fukui eletrofilico em cada posição N do cluster Cu₁₉l.

TABELA 5. 74 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu₁₉l

N	E_{ads}	d_{O-Cu}	%def
1	-0,6814	2,125	0,211
12	-0,8387	2,088	0,141

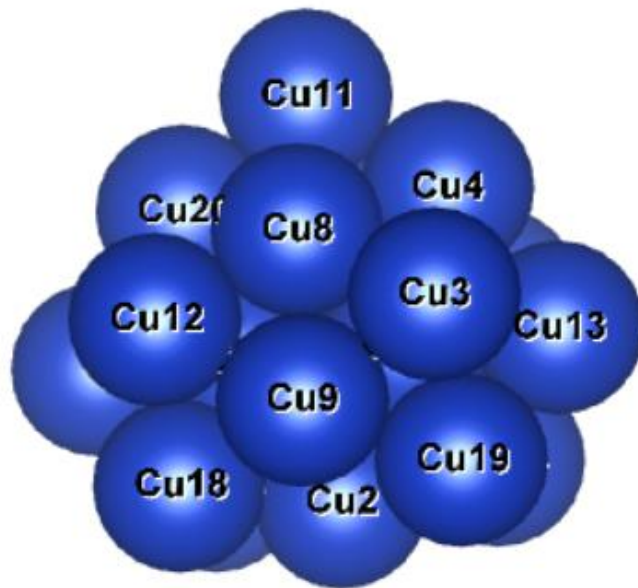
Cu₂₀

FIGURA 5. 69 - Cluster Cu₂₀ e as posições N de cada átomo no cluster

TABELA 5. 75 - Índice de vizinhança (IV em Å) de cada átomo N no cluster Cu₂₀

IV	N
4,52	11
4,36	7
4,19	18
4,19	19
4,19	14
4,19	16
4,10	3
4,10	12
4,10	10
4,10	1
4,02	13
3,95	4
3,95	20
3,68	2
3,67	6
3,67	9
3,55	5
3,55	8
3,05	17
3,05	15

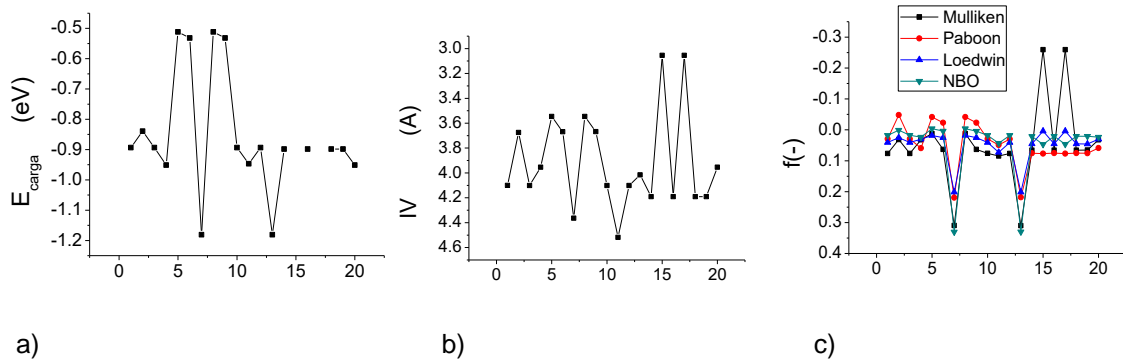


FIGURA 5. 70 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu₂₀

Segundo a Tabela 5.75, são 9 tipos diferentes de átomos onde o etanol pode ser ligado via *top*. O átomo 7 apresenta energia de carga pontual que sobressai no gráfico (a) da Figura 5.70 e no gráfico (b) a tendência continua. No entanto, o átomo 11 tem maior IV. A adsorção é feita nas posições N = 1, 4, 7, 11 e 14.

Os valores de adsorção, apresentados na Tabela 5.76, indicam que a tendência da energia de carga pontual prediz com eficácia a melhor posição para a adsorção do etanol para este sistema.

TABELA 5. 76 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{20}

N	E_{ads}	d_{O-Cu}	%def
1	-0,6617	2,134	0,234
4	-0,6250	2,157	0,242
7	-0,8404	2,086	0,115
11	-0,6077	2,127	0,187
14	-0,6511	2,137	0,191

Cu_{20III}

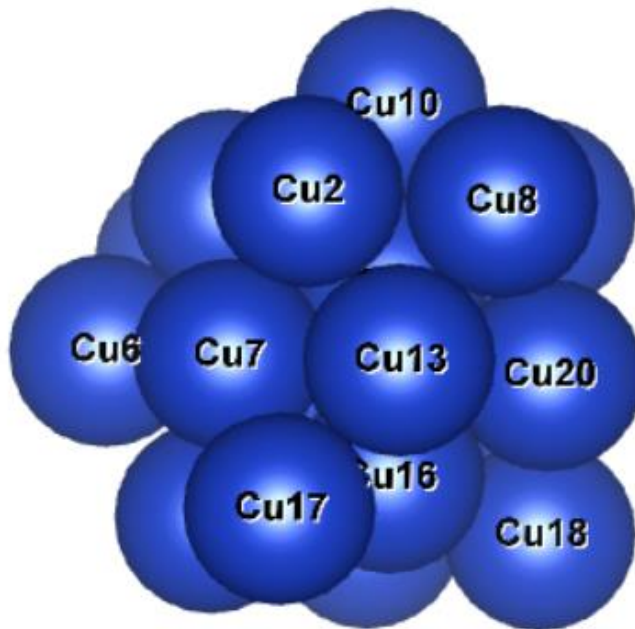
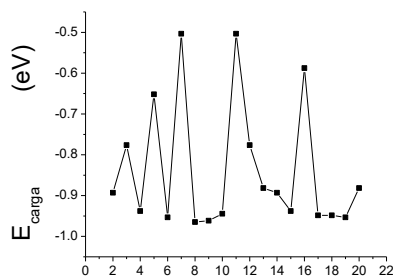


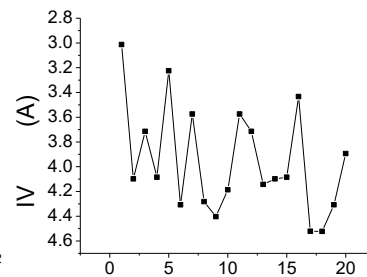
TABELA 5. 77 - índice de vizinhança (I em Å) de cada átomo N no cluster Cu_2

IV	N
4,52	18
4,52	17
4,40	9
4,31	19
4,31	6
4,28	8
4,19	10
4,14	13
4,10	14
4,10	2
4,08	15
4,08	4
3,89	20
3,71	3
3,71	12
3,57	7
3,57	11
3,43	16
3,22	5
3,01	1

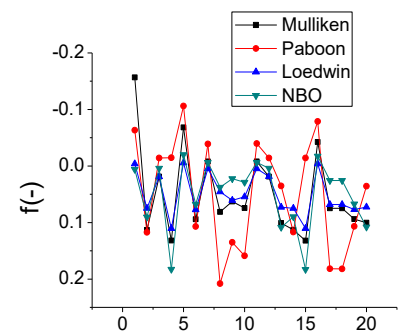
FIGURA 5. 71 - Cluster Cu_{20III} e as posições N de cada átomo no cluster



a)



b)



c)

FIGURA 5. 72 - (a) Energia de carga em eV, (b) Índice de vizinhança em Å e (c) Índice de Fukui eletrofílico em cada posição N do cluster Cu_{20III}

Segundo a Tabela 5.77, são 14 tipos diferentes de átomos no cluster. A Figura 5.72 indica menor energia de carga pontual para os átomos 4,6,8,9,10 e 17, onde é feita a adsorção do etanol. Os resultados apresentados na Tabela 5.78 mostram que para $N = 6$ foi a posição mais favorável de adsorção.

TABELA 5. 78 - Energia de adsorção (E_{ads} em eV) do etanol em cada posição (N) do cluster, distância entre o átomo de oxigênio dos átomos do cluster (d_{O-Cu} em Å) e porcentagem de deformação (%def) do cluster Cu_{20III}

N	E_{ads}	d_{O-Cu}	%def
4	-0,6537	2,133	0,284
6	-0,6562	2,119	0,209
8	-0,6215	2,139	0,164
9	-0,6261	2,129	0,197
10	-0,6215	2,144	0,168
17	-0,6291	2,119	0,168

CONCLUSÃO PARCIAL

Fazendo uso da teoria do funcional da densidade com B3LYP/def-SVP, foram obtidos resultados da adsorção do etanol nos diferentes clusters. Pode-se concluir que os usos da metodologia do ponto de carga junto com o índice de vizinhança constituem conjuntamente uma metodologia confiável para achar o melhor sitio de adsorção no cluster.

Os índices de reatividade de Fukui funcionam para alguns sistemas, principalmente para os sistemas com alta simetria. Por outro lado, a preferência dual de ataque nucleofílico (AN) ou eletrofílico (AE) não foi acertada e, portanto, não é uma metodologia confiável para os sistemas estudados no nível de teoria indicado.

A deformação que o cluster sofre por causa da interação com o etanol, pode influenciar nas metodologias descritas, como foi o caso dos sistemas Cu_{10I} , Cu_{13I} , Cu_{14I} , Cu_{15I} e Au_{16I} , nos quais a porcentagem de deformação foi maior de 1%. Na Figura 5.73, estão os dados de energia de adsorção como função do número de átomos para cada cluster.

Nota-se, segundo o gráfico (a) da Figura 5.73, que para o cluster Au_{16I} , obtém-se uma energia de adsorção mais baixa. Isto pode ocorrer devido à deformação que o cluster sofre, assim como no gráfico (b) para o cluster Cu_{14I} . Na Tabela 5.3, foram indicados os clusters Au_nI como mais estáveis que os sistemas Au_nII , razão pela qual é possível explicar a obtenção de maior energia de adsorção. Igualmente, na Tabela 5.2, os clusters Cu_nII são indicados como mais estáveis e obtiveram energia de adsorção maior que os clusters Cu_nI .

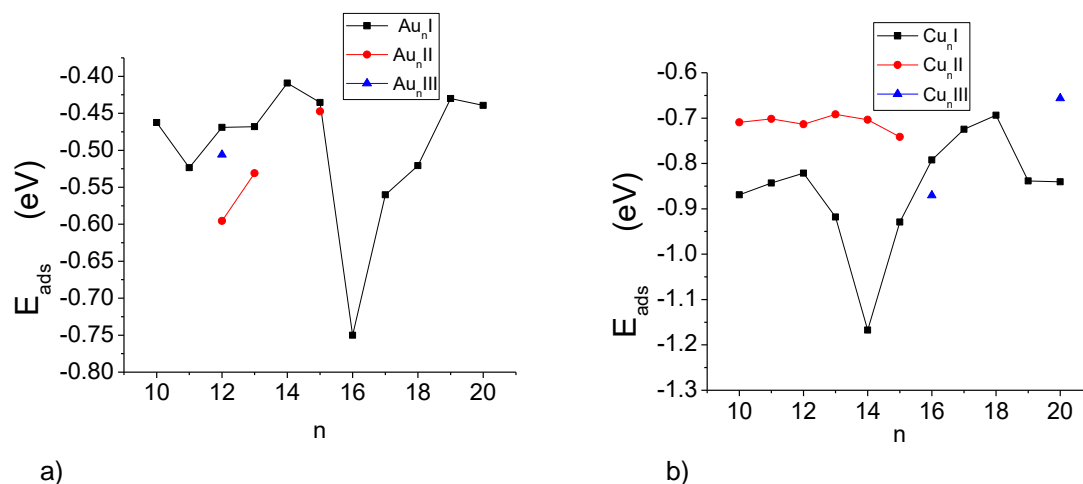


FIGURA 5. 73 - Energia de adsorção em eV como função do número de átomos (N) de (a) clusters de ouro e (b) clusters de cobre

5.3 Refinamento dos clusters

Nas Tabelas 5.79 e 5.80, são apresentados os dados geométricos das médias de índice de vizinhança obtidos das otimizações com as funções base def-SVP e def-TZVPP+D3.

TABELA 5. 79 - Média dos índices de vizinhança (\overline{IV}) com as bases def-SVP e def-TZVPP+D3 e porcentagem de deformação (%def) para os clusters de ouro

n	Au _n I			Au _n II			Au _n III		
	\overline{IV}^{SVP}	$\overline{IV}^{TZVPP+D3}$	%def ^{TZVPP+D3}	\overline{IV}^{SVP}	$\overline{IV}^{TZVPP+D3}$	%def ^{TZVPP+D3}	\overline{IV}^{SVP}	$\overline{IV}^{TZVPP+D3}$	%def ^{TZVPP+D3}
10	4,554	4,5443	0,2091						
11	4,771	4,7601	0,2644						
12	4,886	4,8747	0,2453	5,069	5,111	2,8440	4,218	4,275	2,0150
13	4,261	4,2885	2,595	5,492	5,488	2,509			
14	4,351	4,3769	3,1150						
15	4,646	4,5674	4,7550	4,371	4,419	2,911			
16	4,439	4,4639	5,6650						
17	4,569	4,5741	3,6730						
18	4,745	4,7288	1,4940						
19	4,828	4,8392	0,6461						
20	4,963	4,9754	0,6010						

TABELA 5. 80 - Média dos índices de vizinhança (\overline{IV}) com as bases def-SVP e def-TZVPP+D3 e porcentagem de deformação (%def) para os clusters de cobre

n	Cu _{nI}			Cu _{nII}			Cu _{nIII}		
	\overline{IV}^{SVP}	\overline{IV}^{TZVPP}	%def ^{TZVPP+D3}	\overline{IV}^{SVP}	\overline{IV}^{TZVPP}	%def	\overline{IV}^{SVP}	\overline{IV}^{TZVPP}	%def ^{TZVPP+D3}
10	3,206	3,231	0,7963	3,277	3,29	0,405			
	5	8		3		3			
11	3,384	3,394	0,3297	3,408	3,416	0,278			
	2	4		3	8	9			
12	3,354	3,370	0,5210	3,495	3,501	0,193			
	2	9		7	7	1			
13	3,335	3,453	3,5467	3,560	3,563	0,130			
	1	4		9	9	4			
14	3,537	3,735	7,3565	3,669	3,670	0,145			
	7	4		9	6	2			
15	3,607	3,666	3,6522	3,776	3,773	0,192			
	7	7		8	5	7			
16	3,691	3,690	0,4640				3,753	3,748	0,253
		1					2	1	
17	3,747	3,744	0,2609						
	4								
18	3,814	3,808	0,1410						
	1	8							
19	3,864	3,859	0,1393						
	5	3							
20	3,909	3,901	0,1935				3,958	3,947	0,291
	2	6					2	7	

As deformações maiores de 1% são visualmente diferentes na geometria do cluster, o que pode influenciar nos cálculos de sítios de preferência de adsorção. Certos clusters sofreram distorções na geometria inicial, principalmente os clusters de ouro na região de 12 a 18 átomos e os clusters de cobre Cu_{13I}, Cu_{14I} e Cu_{15I}.

Foram levantadas duas considerações a respeito das causas da distorção da geometria. Primeiro, ocorre a mudança da função base para descrever os orbitais moleculares e, em seguida, é feito o uso da correção por dispersão de vdW. Nas Tabelas 5.79 e 5.80, os clusters de ouro tem maior média de distâncias de ligação, que pode explicar porque os clusters Au_n sofrem mais modificações.

Para analisar a influência da correção D3 Grimme, os sistemas que obtiveram porcentagem de deformação maior a 1 % foram otimizados usando B3LYP/def-TZVPP e B3LYP/def-TZVPP+D3. Os resultados são apresentados na Tabela 5.81.

Dos resultados obtidos apresentados na Tabela 5.81, pode-se observar que o efeito do uso da correção por dispersão D3 Grimme nos clusters de ouro com tamanho de 12 até 18 átomos causa uma maior porcentagem de deformação. Por outro lado, os clusters de cobre deformam com e sem o uso da correção de vdW por igual.

TABELA 5. 81 - Comparação do uso da função base def-TZVPP e a inclusão da correção por dispersão D3 junto com os valores médios de índices de vizinhança (\overline{IV})

Cluster	\overline{IV}^{SVP}	\overline{IV}^{TZVPP}	$\%def^{TZVPP}$	$\overline{IV}^{TZVPP+D3}$	$\%def^{TZVPP+D3}$
Au ₁₂ II	5,0695	5,0463	0,4559	5,1111	2,8440
Au ₁₂ III	4,2182	4,2019	0,3847	4,2753	2,0150
Au ₁₃ I	4,2618	4,2454	0,3857	4,2885	2,595
Au ₁₃ II	5,4928	5,4667	0,4728	5,4885	2,509
Au ₁₄ I	4,3515	4,3343	0,3963	4,3769	3,1150
Au ₁₅ I	4,6464	4,6266	0,4225	4,5674	4,7550
Au ₁₅ II	4,3714	4,3748	1,0452	4,4197	2,911
Au ₁₆ I	4,4397	4,4210	0,4268	4,4639	5,6650
Au ₁₇ I	4,5697	4,5503	0,6176	4,5741	3,6730
Au ₁₈ I	4,7456	4,7252	0,4344	4,7288	1,4940
Cu ₁₃ I	3,3351	3,4611	3,7788	3,4534	3,5467
Cu ₁₄ I	3,5377	3,6006	1,7720	3,7354	7,3565
Cu ₁₅ I	3,6077	3,6896	3,9547	3,6667	3,6522

Devido às deformações dos clusters apresentados na Tabela 5.81, é evidente que uma mudança na geometria resulta em uma mudança nas propriedades do cluster, como por exemplo os sítios de adsorção. Levando em consideração os resultados, não seria coerente fazer uma reotimização dos sistemas deformados com a base def-TZVPP+D3.

5.4 Refinamento das estruturas mais estáveis Etanol-Cluster

Como foi visto na seção anterior, a maior parte dos clusters de ouro não foram considerados para o refinamento devido às mudanças estruturais que o cluster apresenta. Portanto, não são levados em consideração nesta seção, mas, para um estudo futuro, poderiam ser estudados com maior profundidade.

Em seguida, foram escolhidos os sistemas cluster-Etanol com menor energia de adsorção da seção 5.2.1 e reotimizados usando def-TZVPP+D3. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.82

Em todos os casos, a energia de adsorção diminui ao usar a base maior, com exceção do Au₁₂I, que apresenta uma aparente repulsão ao cluster ao etanol. O cluster Au₁₉I obtém a melhor energia de adsorção e sofre maior distorção que os outros clusters.

TABELA 5. 82 - Valores de energias de adsorção em eV, e distancias do oxigênio do etanol ao cluster Dist(M-O) para todos os clusters

sistema	E_{ads}^{SVP}	$Dist_{M-O}^{SVP}$	$E_{ads}^{TZVPP+D3}$	$Dist_{M-O}^{TZVPP+D3}$
Au ₁₀ I-Eth	-0,4623	2,438	-0,4684	2,461
Au ₁₁ I-Eth	-0,5235	2,399	-0,6033	2,438
Au ₁₂ I-Eth	-0,4668	2,434	0,3439	2,473
Au ₁₉ I-Eth	-0,4300	2,467	-0,6960	2,621
Au ₂₀ I-Eth	-0,4394	2,473	-0,4886	2,620
Cu ₁₀ I-Eth	-0,8693	2,081	-0,9249	2,087
Cu ₁₀ II-Eth	-0,7095	2,098	-0,7535	2,134
Cu ₁₁ I-Eth	-0,8431	2,111	-0,9369	2,150
Cu ₁₁ II-Eth	-0,7018	2,104	-0,8205	2,137
Cu ₁₂ I-Eth	-0,8212	2,066	-1,7469	2,172
Cu ₁₂ II-Eth	-0,7137	2,090	-0,8252	2,132
Cu ₁₃ II-Eth	-0,6917	2,099	-0,7880	2,203
Cu ₁₄ II-Eth	-0,7037	2,119	-0,8847	2,167
Cu ₁₅ II-Eth	-0,7413	2,112	-0,9479	2,159
Cu ₁₆ I-Eth	-0,7905	2,093	-0,9321	2,110
Cu ₁₆ III-Eth	-0,8702	2,087	-1,0264	2,110
Cu ₁₇ I-Eth	-0,7245	2,110	-0,8623	2,158
Cu ₁₈ I-Eth	-0,6936	2,110	-0,8077	2,167
Cu ₁₉ I-Eth	-0,8387	2,088	-0,9493	2,107
Cu ₂₀ I-Eth	-0,8404	2,086	-0,9584	2,106
Cu ₂₀ III-Eth	-0,6562	2,119	-0,7700	2,167

6. CONCLUSÕES

Neste estudo foram realizados cálculos de estrutura eletrônica fazendo uso da teoria do funcional da densidade para a adsorção do etanol sobre clusters de ouro e cobre com tamanho de 10 até 20 átomos. Usando metodologias para achar as configurações cluster-Etanol mais estáveis, pode-se concluir que:

- As metodologias de previsão fazendo uso do descritor dual de Fukui foram ineficazes ao ser implementadas nos clusters de ouro e cobre aqui estudados.
- A média das distâncias de ligação interatômicas (IV) foram usadas satisfatoriamente como ferramenta para identificar os diferentes sítios dos clusters.
- As energias obtidas a partir do posicionamento de um ponto de carga foram eficientes para mimetizar a ação da interação do etanol com os clusters sobre estudo. Foi estabelecida uma metodologia com um custo computacional barato e com maior confiabilidade que os índices de reatividade de Fukui.
- O uso do método B3LYP com um maior conjunto de funções base que descrevem as interações de van de Waals descrevem com maior precisão as estruturas e as energias de interação do etanol com os diferentes clusters.

Os cálculos computacionais obtidos com B3LYP/def-SVP foram inicialmente utilizados para descrever os sistemas. Foram encontradas energias de adsorção para o ouro de -0,4091 até -0,7501 eV para os sistemas Au₁₄I-Etanol e Au₁₆I-Etanol, respectivamente. Para os clusters de cobre, foram obtidas energias de adsorção desde -0,6562 até -1,1672 eV para os sistemas Cu₂₀III-Etanol e Cu₁₄I, respectivamente. As deformações que o cluster sofre apresentam um papel importante na adsorção. Pode-se destacar que os sistemas que obtiveram menor energia de adsorção apresentaram grande deformação do cluster.

Vale a pena ressaltar que a adsorção feita em diferentes sítios do cluster gera diferentes deformações. Isso quer dizer que para os sistemas que sofreram grandes deformações, esses resultados de adsorção não vão ter boas correlações com os resultados referentes às metodologias de predição, como por exemplo os sistemas Cu₁₀I, Cu₁₃I, Cu₁₄I, Cu₁₅I e Au₁₆I. Nestes casos, a porcentagem de deformação foi maior que 1 %, que poderia ser evidenciada visualmente.

Ao implementar a mudança de base e o uso da correção por dispersão, foram achadas mudanças na geometria dos clusters, sobretudo nos clusters de ouro na região de 12 até 18 átomos. No entanto, os clusters de cobre Cu₁₀I, Cu₁₃I, Cu₁₄I e Cu₁₅I deformaram igualmente com e sem o uso da correção D3 Grimme.

Para os demais sistemas, que não sofrem maiores alterações na geometria, ao implementar B3LYP/def-TZVPP+D3, obtém-se, além de uma melhora significativa na energia de adsorção, um alongamento das distâncias de ligação do etanol ao cluster.

PERSPECTIVAS FUTURAS:

Após estudar a reatividade dos clusters de ouro e cobre para a adsorção do etanol, este trabalho é o início de uma série de trabalhos posteriores para a implementação de mecanismos de reação do etanol.

As metodologias de índice de vizinhança e pontos de carga podem ser estendidas para clusters bimetálicos de ouro e cobre e também para o estudo da adsorção de dióxido de carbono.

Uma das implementações em catálises usualmente é o uso de clusters suportados sobre óxidos metálicos, uma vez que é conhecido o mecanismo como o etanol adsorve na superfície do cluster.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. IIZUKA, Y.; INOUE, R.; MIURA, T.; MORITA, N.; TOSHIMA, N. & HONMA, T. "chemical environment of Ag atoms contained in AuAg bimetallic catalysts and the generation of the catalytic activity for CO oxidation". *Appl. Catal. A. Gen.*, 483: 63, 2014.
2. NAGY, G.; BENKÓ, T.; BORKÓ, L.; CSAY, T.; HORVÁTH, A. & FREY, K. "bimetallic Au-Ag/SiO₂ catalysts: Comparison in glucose, benzyl alcohol and CO oxidation reactions". *React. Kinet. Mech. Catal.*, 115(1): 45, 2015.
3. BEHRAVESH, E.; KILPIÖ, T.; RUSSO, V.; ERÄNEN, K. & SALMI, T. "experimental and modelling study of partial oxidation of ethanol in a micro-reactor using gold nanoparticles as the catalyst". *Chem. Eng. Sci.* **176**: 421–8, 2018.
4. CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J. & DA SILVA, J. L. F. "evolution of the structural, energetic, and electronic properties of the 3d, 4d, and 5d transition-metal clusters (30 TM_n systems for n = 2-15): A density functional theory investigation". *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(23): 15484, 2017.
5. FA, W.; LUO, C. & DONG, J. "bulk fragment and tubelike structures of Au_N (N=2-26)". *Phys. Rev. B.* 72(20): 1–4, 2005.
6. OSTROWSKI, S.; MAJKOWSKA-PILIP, A.; BILEWICZ A. & DOBROWOLSKI J.C. "on Au_nAt clusters as potential astatine carriers". *RSC. Adv.* 7(57):35854–7, 2017;
7. CALAMINICI, P.; PÉREZ-ROMERO, M.; VÁSQUEZ-PÉREZ, J.M. & KÖSTER, A.M. "on the ground state structure of neutral Cu_n (n=12,14,16,18,20) clusters". *Comput. Theor. Chem.* 1021: 41–8, 2013.
8. BÖYÜKATA, M. & BELCHIOR, J.C. "structural and energetic analysis of copper clusters: MD study of Cu_n (n = 2 -45)". *J. Braz. Chem. Soc.* 19(5): 884–93, 2008.
9. TORMENA, M.,M.,L. & PONTES, R., M. "A DFT/EDA study of ethanol decomposition over Pt, Cu and Rh metal clusters". *Mol. Catal.*, **482**: 110694, 2020.
10. REDINA, E.A.; GREISH, A.A.; MISHIN, I.V.; KAPUSTIN, G.I.; TKACHENKO, O.P. & KIRICHENKO, O. A. "selective oxidation of ethanol to acetaldehyde over Au-Cu catalysts prepared by a redox method". *Catal. Today.* 241(PB):246–54, 2015.
11. ZIBORDI-BESSE, L.; TERESHCHUK, P.; CHAVES, A.S.; & DA SILVA, J.L.F. "ethanol and Water Adsorption on Transition-Metal 13-Atom Clusters: A Density Functional Theory Investigation within van der Waals Corrections". *J. Phys. Chem. A.* 120(24): 4231–40, 2016.
12. GONG, J. & MULLINS, C.B. "selective oxidation of ethanol to acetaldehyde on gold". *J. Am. Chem. Soc.* 130(49):16458–9, 2008.
13. ISHIDA, T.; KOGA, H.; OKUMURA, M. & HARUTA, M. "advances in gold catalysis and understanding the catalytic mechanism". *Chem. Rec.* 16(5): 2278–93, 2016.
14. CHANDRA, A., K. & NGUYEN, M., T. "use of local softness for the interpretation of reaction mechanisms" *Int. J. Mol. Sci.*, 3(4): 310–323, 2002.

15. DOMINGO, L., R.; RÍOS-GUTIÉRREZ, M. & PÉREZ, P. “applications of the conceptual density functional theory indices to organic chemistry reactivity” *Molecules*, 21(6), 2016.
16. MORELL, C.; GRAND, A. & TORO-LABBÉ, A. “new dual descriptor for chemical reactivity,” *J. Phys. Chem. A*. 109(1): 205–212, 2005.
17. CHENG, X.; LI, F. & WANG, C. “density functional theory study of CO oxidation by O₂ on Au_n (n = 11, 13 and 14) clusters as catalysis: From a comparative review” *Comput. Theor. Chem.* 1097: 1–7, 2016.
18. DUTTA, A. & MONDAL, P. “density functional studies on structural, electronic and magnetic properties of Rh_n (n = 9–20) clusters and O–H bond of methanol activation by pure and ruthenium-doped rhodium clusters” *Theor. Chem. Acc.*, 138(1): 1–14, 2019.
19. FARMANZADEH, D. & ABDOLLAHI, T. “a model for the ethylene and acetylene adsorption on the surface of Cu_n (n = 10–15) nanoclusters: A theoretical study” *Appl. Surf. Sci.*, 385: 241–248, 2016.
20. PADILLA-CAMPOS, L. “theoretical investigation of the adsorption of oxygen on small copper clusters,” *J. Mol. Struct. THEOCHEM*. 815(1–3): 63–69, 2007.
21. PADILLA-CAMPOS, L. “theoretical study of the adsorption of carbon monoxide on small copper clusters”. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*. 851(1–3): 15–21, 2008.
22. GAUTAM, S.; DHARAMVIR, K. & GOEL, N. “CO₂ adsorption and activation over medium sized Cu_n (n=7, 13 and 19) clusters: A density functional study”. *Comput. Theor. Chem.* 1009: 8–16, 2013.
23. CAMACHO, R., L.; MONTIEL, E.; JAYANTHI, N.; PANDIYAN, T. & CRUZ, J. “DFT studies of α-diimines adsorption over Fe_n surface (n = 1, 4, 9 and 14) as a model for metal surface coating”. *Chem. Phys. Lett.* 485(1–3): 142–151, 2010.
24. REKHA, T., N. & RAJKUMAR, B., J., M. “nonlinear optical and charge transfer properties of tetracene adsorbed on silver: A DFT approach” *Synth. Met.* 215: 207–215, 2016.
25. KUANG, X.; WANG, X. & LIU, G. “a density functional theory study on the H₂S molecule adsorption onto small gold clusters” *Appl. Surf. Sci.* 257(15): 6546–6553, 2011.
26. ALLISON, T., C. & TONG, Y., J. “application of the condensed Fukui function to predict reactivity in core-shell transition metal nanoparticles” *Electrochim. Acta*. 101: 334–340, 2013.
27. TORRENT-SUCARRAT, M.; DE PROFT, F.; GEERLINGS, P. & AYERS, P., W. “do the local softness and hardness indicate the softest and hardest regions of a molecule?” *Chem. – A. Eur. J.* 14(28): 8652–8660, 2008.
28. ARADHYA, S., V.; FREI, M.; HYBERTSEN, S. & VENKATARAMAN, L. “Van der Waals interactions at metal/organic interfaces at the single-molecule level” *Nat. Mater.* 11(10): 872–876, 2012.

29. YILDIRIM, H.; GREBER, T. & KARA, A. "trends in adsorption characteristics of benzene on transition metal surfaces: Role of surface chemistry and van der Waals interactions" *J. Phys. Chem. C*. 117(40): 20572–20583, 2013.
30. BEZERRA, R.C. Estudo da Adsorção de Álcoois sobre Clusters e Superfícies de Metais de Transição Utilizando a Teoria do Funcional da Densidade. Manaus, Programa de Pós-Graduação em Química – UFAM, 2020. Tese de doutorado, 175 p.
31. BORN, M. & OPPENHEIMER, R. "Zur Quantentheorie der Molekeln". *Ann. Phys.(Leipzig)*, **84**: 457–484, 1927.
32. NOODLEMAN, L.; LOVELL, T.; HAN, W.G.; LIU, T.; TORRES, R.A. & HIMO, F. "density Functional Theory". *Comprehensive Coordination Chemistry II*. **2**: 491–510, 2004.
33. DUARTE, H. A. "Chemical reactivity indexes from density functional theory: Formalism and perspectives," *Quim. Nova*. 24(4): 501–508, 2001.
34. CHU, C.H. & LEUNG, C.W. "the convolution equation of Choquet and Deny on [IN]-groups". *Integr. Equations. Oper. Theory*. 40(4): 391–402, 2001.
35. KOHN, W. & SHAM, L.J. "density Functional and Density Matrix Method Scaling Linearly with the Number of Atoms". *Phys. Rev. Lett.* **76**: 3168, 1996.
36. GRIMME, S. "accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections". *J. Comput. Chem.* 25(12): 1463–73, 2004.
37. 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.* 132(15):154104, 2010.
38. SILVA, A. C. Estudo teórico da interação entre oxigênio molecular e clusters bimetálicos de Au-Cu e Au-Ag. São Luís, programa de pós-graduação em química – UFMA, 2017. Dissertação de mestrado, 92 p.
39. LEE, C.; YANG, W. & PARR, R.G. "development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density". *Phys. Rev. B. – Condens. Matter. Mater. Phys.* 37: 785–9, 1988.
40. MENDEZ, F. & GAZQUEZ, L. "characterize the Reactive Sites of Chemical Species". *Proc. Indian Acad. Chem. Sci.* 106(2): 183–93, 1994.
41. LEVINE, Quantum Chemistry. 4th ed. Prentice Hall: New York, 1991. Cap. 15.
42. ROY, R.K.; KRISHNAMURTI, S.; GEERLINGS, P. & PAL, S. "local softness and hardness based reactivity descriptors for predicting intra- and intermolecular reactivity sequences: Carbonyl compounds". *J. Phys. Chem. A*. 102(21): 3746–55, 1998.
43. FREIRE, R., L.,H.; KIEJNA, A. & DA SILVA, J.L.F. "adsorption of water and ethanol on noble and transition-metal substrates: A density functional investigation within van der Waals corrections". *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18(42): 29526–36, 2016.

44. FREIRE, R.L.H.; GUEDES-SOBRINHO, D.; KIEJNA, A. & DA SILVA, J.L.F. "comparison of the Performance of van der Waals Dispersion Functionals in the Description of Water and Ethanol on Transition Metal Surfaces". *J. Phys. Chem. C.* 122(3): 1577–88, 2018.
45. TERESHCHUK, P & DA SILVA, J.L.F. "ethanol and water adsorption on close-packed 3d, 4d, and 5d transition-metal surfaces: A density functional theory investigation with van der Waals correction". *J. Phys. Chem. C.* 116(46): 24695–705, 2012.
46. FERRANDO, R.; JELLINEK, J. & JOHNSTON, R.L. "nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles". *Chem. Rev.* 108(3): 845–910, 2008.
47. AHLRICHS, R.; BÄR, M.; HÄSER, M.; HORN, H.; KÖLMEL, C. & MARCO, H. "electronic structure calculation on workstation computers: The program system turbomole". *Chem. Phys. Lett.* **162**: 165–9, 1989.
48. PEARSON, J.C.; BRAUER, C.S. & DROUIN, B.J. "the asymmetric top-asymmetric frame internal rotation spectrum of ethyl alcohol". *J. Mol. Spectrosc.* 251(1–2): 394–409, 2008.
49. HARMONY, M.D.; LAURIE, V.W.; KUCZKOWSKI, R.L.; SHWENDEMAN, R.H.; RAMSAY, D.A. & LOVAS, F.J. "molecular structures of gas-phase polyatomic molecules determined by spectroscopic methods". *J. Chem. Phys.* 8(3): 619–721, 1979.
50. FILHO, L. F.; PANSINI, F.N.N. & DE SOUZA F.A.L. "Size and shape effects on the stability, electronic structure, and Raman spectroscopy of (SrO)_n nanoclusters" *Int. J. Quantum Chem.*, 121(12): 1–9, 2021.
51. KABIR, M.; MOOKERJEE, A. & BHATTACHARYA, A.K. "copper clusters: Electronic effect dominates over geometric effect". *Eur. Phys. J. D.* 31(3): 477–85, 2004.