



Simulações computacionais no estudo de nano-aglomerados metálicos e nano-ligas binárias.

Giovanne L. D. P. Mariano*, Edison Z. da Silva.

Resumo

Este projeto visou o estudo de pequenos aglomerados de átomos de metais do grupo 11 da tabela periódica puros ou em ligas do tipo core-shell, com enfoque na estrutura eletrônica, na influência da introdução de outro elemento no aglomerado e na interação destes aglomerados com pequenas moléculas.

Palavras-chave:

Density Functional Theory (DFT), metais, nano-ligas.

Introdução

Ligas binárias metálicas são de extrema relevância na metalurgia e estão presentes em inúmeras aplicações, dentre as quais, se destaca a utilização das propriedades catalíticas dessas estruturas.

O avanço teórico e tecnológico na área de pequenas estruturas permitiram o estudo e a manipulação de materiais em nanoescala, de forma que nano-aglomerados despontam como possíveis candidatos a importantes papéis na ciência e na tecnologia, visto que podem apresentar características muito distintas em relação às estruturas volumétricas construídas a partir dos mesmos elementos químicos, sendo possível, também, selecionar propriedades desejadas de acordo com o número de átomos, a geometria da disposição destes átomos e a composição química destas nano-estruturas.

Este estudo foi desenvolvido sobre as bases da teoria do funcional de densidade (DFT)¹, uma teoria mecânica quântica para a resolução de sistemas de muitos corpos na física da matéria condensada.

Resultados e Discussão

Os cálculos foram efetuados com o pacote Quantum ESPRESSO, um software de cálculo de estrutura eletrônica e modelagem material baseado em DFT na formulação de ondas planas utilizando pseudo-potenciais.

Foram utilizados funcionais de troca e correlação Generalized Gradient Approximation (GGA) na versão Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) em pseudo-potenciais Projector Augmented Wave (PAW) e, para suavizar o decaimento da ocupação eletrônica na energia de Fermi, foi utilizado smearing com função de Fermi-Dirac. Para minimizar a influência de aglomerados vizinhos, foi utilizada a técnica da supercélula. Na procura das estruturas geometricamente mais estáveis foram utilizados cálculos de relaxação iônica pelo método Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) sobre uma estrutura inicial baseada na geometria icosaédrica de 13 átomos², levando em consideração o comprimento de ligação característico do metal em cada caso.

Os objetos de estudo centrais foram aglomerados de 13 átomos, sendo eles: Cu₁₃, Au₁₃, Ag₁₃, Ag₁₂Au e Au₁₂Ag, todos em geometrias icosaédricas. Foi estudada a adsorção de hidrogênio em Cu₁₃³,

investigando as aproximações do tipo top, bridge e hollow.

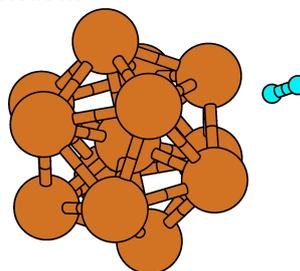


Figura 1. Molécula de hidrogênio no sítio hollow de um aglomerado icosaédrico de Cu₁₃.

Pudemos observar a tendência dos metais do grupo 11, em estrutura icosaédrica, a apresentar momentos magnéticos grandes, devido a simetria da estrutura. A substituição de átomos por outro elemento do mesmo grupo propiciou deslocamento nos picos de densidade de estado, gerando redução do momento magnético no caso de substituição de átomo da camada exterior, devido à quebra da simetria original.

Destacou-se, também, o sítio top como o mais favorável a adsorção de hidrogênio molecular no aglomerado de cobre.

Conclusão

Este projeto permitiu o aprendizado sobre DFT e a aplicação dessa base teórica no estudo de nanopartículas (NP). No estudo dos aglomerados, os resultados indicam-nos como candidatos a catalisadores magnéticos.

As perspectivas futuras seriam analisar sistematicamente a interação de pequenas moléculas com estes aglomerados metálicos, para estudo de catálise.

Agradecimentos

Gostaríamos de agradecer ao CNPq, instituição fomentadora deste projeto, e ao grupo (MC)² do IFGW, que disponibilizou os servidores utilizados nos cálculos.

¹LEE, J. G. *Computational materials science: an introduction*. [S.l.]: Crc Press, 2016.

²DAVEN, D. et al. Structural optimization of lennard-jonnes clusters by a genetic algorithm. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 256, n. 1-2, p. 195-200, 1996.

³HOYT, R. A.; MONTEMORE, M. M.; KAXIRAS, E. Nonadiabatic hydrogen dissociation on copper nanoclusters. *The journal of physical chemistry letters*, ACS Publications, v. 9, n. 18, p. 5339-5343, 2018.