

# Relatório Científico Final

## *Simulações Computacionais No Estudo De Nano-ligas Binárias*

---

**Bolsista:** Giovanne Lucas Dias Pereira Mariano **RA:** 173317

**Orientador:** Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva

**Vigência:** 01/08/2018 - 31/07/2019

12 de agosto de 2019

### Resumo

Neste projeto, foram estudados aglomerados icosaédricos de treze átomos compostos pelos metais cobre, prata e ouro, puros ou em ligas bimetálicas. O enfoque foi na estrutura eletrônica destas estruturas e na interação com moléculas, de modo a obter indicativos sobre as propriedades catalíticas destes aglomerados que são de grande relevância na metalurgia.

Para tanto, foram considerados tópicos recentes da mecânica quântica, da física do estado sólido e da teoria do funcional de densidade.

Os resultados obtidos indicaram que há a possibilidade de alteração da magnetização comum dos aglomerados a partir da formação de ligas bimetálicas com quebra de simetria na disposição geométrica dos elementos químicos, de modo que esta propriedade, que pode ser relevante no processo catalítico, tem grau de liberdade para ser alterada de acordo com as possíveis estruturas.

# 1 INTRODUÇÃO

Dentro das várias ramificações dos estudos em ciências dos materiais, se destacam, dentre os mais antigos e mais aplicados, os metais e as ligas metálicas. Tal importância é derivada da multiplicidade dos âmbitos de suas possíveis aplicações; que vão de simples ferramentas, como uma faca, a dispositivos eletrônicos extremamente elaborados, como um telefone celular de última geração; e da grande carga teórica e de conhecimento científico que pode ser obtido e construído dos estudos de sistemas compostos por estes materiais.

Durante os últimos dois séculos, a teoria e a tecnologia disponíveis para o estudo e a manipulação de materiais, geraram uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos na interação dos materiais com os sistemas nos quais são inseridos, permitindo a obtenção de estruturas mais adequadas para as funções desejadas em cada aplicação e que a procura por estas estruturas seja feita com maior critério científico e metodologias menos baseadas na tentativa e erro, reduzindo custos financeiros e temporais necessários para o avanço tecnológico na área de materiais.

Na área de pequenas estruturas, foi atingida a nanoescala, de forma que nanoaglomerados surgem como aspirantes a importantes papeis, uma vez que podem apresentar características muito distintas em relação às grandes estruturas compostas pelos 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 nanoestruturas.

Neste projeto, o enfoque dos estudos foi sobre a configuração eletrônica de nanoaglomerados formados por metais do grupo 11 da tabela periódica em estruturas icosaédricas de treze átomos, como ilustrado na figura 1.1, com o intuito de obter indicativos sobre as propriedades catalíticas dessas estruturas.

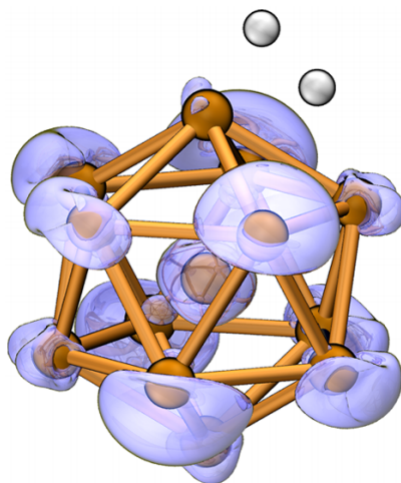


Figura 1.1: Ilustração de um nanoaglomerado de treze átomos de cobre próximo a uma molécula de hidrogênio, retirado do artigo [1].

## 2 METODOLOGIA

Durante o primeiro projeto de iniciação científica do bolsista, o enfoque foi em hidrogênio volumétrico, em diversas redes cristalinas. Para tanto, foram estudados as bases, através da literatura referência, da mecânica quântica [2, 3], da física do estado sólido [4, 5] e obtidos os conhecimentos básicos sobre a teoria do funcional de densidade (Do inglês, *Density Functional Theory* - DFT) e do pacote Quantum ESPRESSO (QE) [6], o principal software livre de cálculo de estrutura eletrônica e modelagem de materiais em nanoescala.

Durante o presente projeto, entretanto, os conhecimentos acerca de DFT, do software QE e de ciências dos materiais foram aprofundados com o auxílio do livro "Computational Materials Science: An Introduction" [7], que foi ministrado em estudo dirigido, por leitura autônoma do aluno e reuniões semanais com o orientador para revisão, esclarecimento de dúvidas e análise do progresso no aprendizado.

Os principais temas estudados a partir desse livro foram os fundamentos dos cálculos de primeiros princípios em mecânica quântica, a teoria do funcional de densidade, o tratamento de sólidos em DFT e exercícios benchmark no QE. O livro apresenta uma abordagem teórica fortemente baseada em apresentar os princípios de cada tema tratado, explorando a fundamentação matemática ao máximo, dentro da limitação do que se é esperado de um aluno de ciências dos materiais, e utiliza de analogias didáticas que facilitam a familiarização do aluno com os conceitos mais abstratos, e apresenta os conteúdos contextualizados por uma abordagem histórica que remonta o desenvolvimento científico na área. Em síntese, através deste estudo, o aluno aprendeu, além do desenvolvimento histórico científico dos cálculos de estrutura eletrônica e métodos pioneiros na área, muito sobre a teoria do funcional de densidade.

A teoria do funcional de densidade, em sua gênese tinha a pretensão de transformar o problema de muitos corpos que, até então tinha a melhor solução no método de Hartree-Fock (HF), apresentava-se como um problema computacional de dimensionalidade  $3n$ , onde  $n$  representa o número de elétrons do sistema, em um problema computacional com  $n$  problemas tridimensionais separados. Ou seja, o salto de eficiência computacional em DFT surge como uma solução que viabiliza o estudo de sistemas grandes, como sólidos, através de cálculos de estrutura eletrônica. Realidade, essa, que só existia para pequenos sistemas até então. Para tanto, em DFT, a solução adotada é descrever as propriedades de qualquer sistema como funcional espacialmente dependente da densidade eletrônica, uma propriedade observável.

A teoria do funcional de densidade é fundamentada pelos teoremas de Hohenberg-Kohn. Uma das consequências mais interessantes destes teoremas é que, no estado fundamental, a densidade eletrônica, sozinha, é suficiente para determinar o potencial externo - aqui, "externo" se refere ao potencial originário dos núcleos atômicos, já que, em DFT, o sistema é observado pela perspectiva dos elétrons - e vice-versa, de maneira que há uma relação de unicidade entre uma densidade eletrônica e todas as propriedades do sistema. Outra consequência muito importante é que o estado fundamental de qualquer sistema pode ser alcançado aplicando o princípio variacional da energia do sistema com relação à função

densidade eletrônica. Ou seja, a densidade que minimiza a energia do sistema é a densidade eletrônica fundamental.

Levando em consideração todos os termos de energia envolvidos no problema de muitos corpos, a energia de um sistema pode ser escrita, como funcional da densidade eletrônica, como:

$$E[\rho(\vec{r})] = E_{kin}^{non}[\phi(\vec{r})] + E_{eff}[\rho(\vec{r})] \quad (2.1)$$

Na equação 2.1, o primeiro termo é a energia cinética dos elétrons, supondo um sistema não interagente, como funcional de orbitais de Kohn e Sham (KS) e o segundo termo é a energia efetiva do sistema, que leva em consideração os termos de energia externa, energia de Hartree e energias de troca e correlação.

A partir desta equação, que sumariza o esquema de Kohn e Sham, DFT pode ser utilizada para construir um método de abordagem variacional iterativa auto-consistente a ser aplicada computacionalmente. Ou seja, a partir desta base, é possível construir algoritmos que decidem o estado fundamental de um sistema dentro de um intervalo de confiabilidade, em unidades de energia, através de ciclos de cálculos que determinam se a energia está suficientemente próxima à do estado fundamental. Este método é esquematizado na figura 2.1.

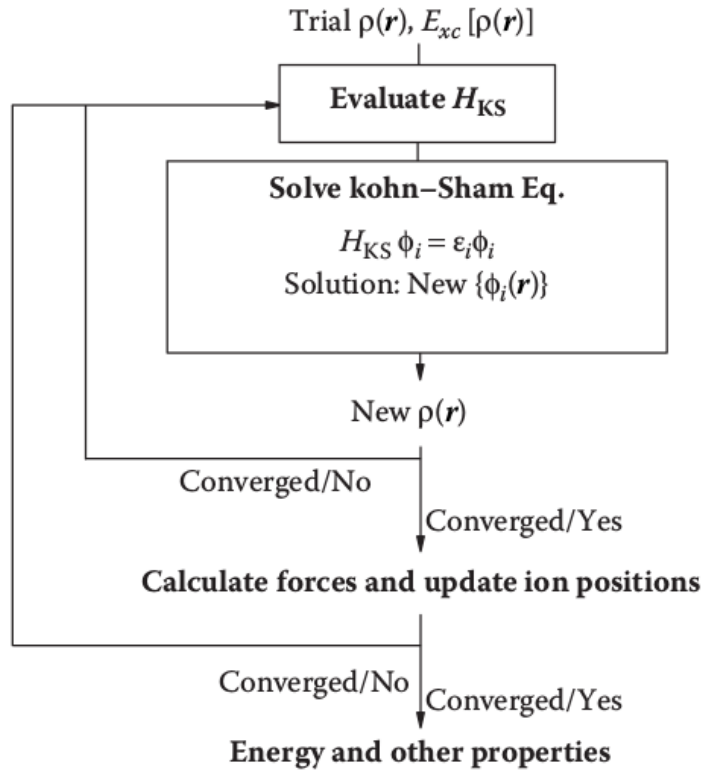


Figura 2.1: Ilustração esquemática de um procedimento típico de DFT pelo método iterativo auto-consistente, retirada do livro "Computational Materials Science" [7].

Foi aprendido, também, o método Nudged Elastic Band Method (NEB)[8] para encontrar os caminhos de mínima energia em transições de reações químicas. O método foi estudado através do artigo citado acima, de forma que o bolsista teve a oportunidade de considerar o problema de se encontrar o caminho de mínima energia (Do inglês, *Minimum Energy Path* - MEP), aprender o conceito dos métodos de cadeia de estados e, finalmente, compreender o método NEB.

Após o estabelecimento da base teórica, dos métodos e dos softwares a serem utilizados, o bolsista estudou, em estudo dirigido pelo orientador, os artigos mais relevantes a cerca dos sistemas foco deste projeto: aglomerados formados por metais, especialmente cobre, prata e ouro, e adsorção de pequenas moléculas. Esta pesquisa na literatura propiciou uma ampla visão da área pesquisada, permitindo ao aluno situar-se com relação às diversas abordagens a cerca do tema e adquirir familiaridade com os mais notórios resultados acadêmicos de grupos de pesquisa ao redor do mundo.

O artigo "Nonadiabatic Hydrogen Dissociation on Copper Nanoclusters"[1] trata o problema da dissociação adiabática de hidrogênio molecular em nanoaglomerados icosaédricos de treze átomos de cobre. São avaliadas duas principais características: a energia cinética de dissociação do hidrogênio e a seletividade catalítica do nanoaglomerado. Os resultados obtidos pelos autores indicam que o momento magnético dos aglomerados influencia muito na energia cinética de dissociação e sugerem estratégias para se obter as estruturas com momentos magnéticos mais favoráveis, cumprindo assim, o objetivo inicial de adquirir indicativos sobre o melhoramento das perspectivas catalíticas desses aglomerados de cobre. Este artigo foi de grande relevância para o bolsista notar a importância de considerar os efeitos de magnetização de spin nos cálculos de estrutura eletrônica e contribuiu, também, com uma das estruturas estudadas, fornecendo referência para comparação de resultados, tanto com a magnetização preferida da estrutura como com um esquema da densidade de estados projetada do material, para a avaliação da estrutura eletrônica obtida.

Por outro lado, as estruturas geométricas mais estáveis para determinados números de átomos em nanoaglomerados, apesar de muito estudadas não são triviais. Uma abordagem muito interessante da literatura foi a utilização de um algoritmo genético que utiliza a combinação de aglomerados menores na formação de aglomerados do tamanho desejado, analisando a energia total através da utilização do potencial de Lennard-Jones para os átomos. Dessa forma, além do método, no artigo, "Structural optimization of Lennard-Jones clusters by a genetic algorithm"[9], o único nesta lista que não aborda DFT, são apresentadas resultados que indicam importantes estruturas geométricas mais prováveis para nanoaglomerados. Dentre estas estruturas, está a icosaédrica de treze átomos, utilizada em todo o trabalho aqui desenvolvido

Adicionalmente, o artigo "Effect of Alloying on the Optical Properties of Ag–Au Nanoparticles "[10] exibe uma minuciosa análise dos efeitos causados por criar clusteres formados por ligas metálicas entre ouro e prata, ao invés de utilizar apenas um destes, nas propriedades óticas do sistema. Este artigo contribuiu com a construção de uma familiaridade no estudo de ligas bimetálicas e com uma metodologia de análise de resultados.

O artigo "s-Electron Ferromagnetism in Gold and Silver Nanoclusters"[11] mostra um estudo das propriedades magnéticas de clusteres de ouro e prata, de modo que contribuiu com uma maneira de analisar os resultados dos cálculos em DFT com polarização de spin, fomentando uma intuição com relação aos sistemas estudados.

Uma abordagem distinta é veiculada pelo artigo "Structures of 13-atom clusters of fcc transition metals by *ab initio* and semiempirical calculations"[12], que investiga as estruturas geométricas e os momentos magnéticos mais prováveis em clusteres de 13 átomos através de cálculos *ab initio* e semi-empíricos. Este artigo contribuiu com uma formação crítica com relação aos métodos utilizados, permitindo ao bolsista compreender os motivos das divergências entre alguns resultados entre métodos diferentes e a confiabilidade de resultados concordantes em duas abordagens dispares.

Para a familiarização com os conceitos relativos à adsorção de moléculas e as aplicações do método NEB, foram estudadas as seções de "Detalhes Computacionais" e "Estudo da Adsorção da Molécula de Água sobre a Superfície Fe(100)" da dissertação de mestrado "Estudo da adsorção de água sobre a superfície de grafeno e a face (100) da superfície de ferro via teoria do funcional da densidade"[13]. A partir desta análise, foi possível assimilar como são investigadas a estrutura e os estados eletrônicos dentro da teoria do funcional de densidade e adsorção de pequenas moléculas através da análise dos sítios de aproximação e do método NEB.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram efetuados cálculos de estrutura eletrônica por DFT, através do pacote Quantum Espresso. A abordagem de super-célula foi aplicada, a fim de minimizar as interações entre átomos de aglomerados vizinhos, dada a periodicidade da natureza do cálculo. Os funcionais de troca e correlação utilizados foram Generalized Gradient Approximation (GGA) [14] na versão Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) em pseudo-potenciais Projector Augmented Wave (PAW) [15] na formulação Kresse-Joubert. E, para suavizar o decaimento da ocupação na energia de Fermi, foi utilizado smearing com função de Fermi-Dirac.

Em todos os cálculos, a supercélula utilizada foi cúbica de lado 41.6 raios de Bohr. Foram feitos testes de convergência de energia de corte, pontos-k antes de efetuar os demais cálculos e grau de smearing, para garantir que o sistema seja bem descrito por ondas planas suficientes, pontos suficientes no espaço recíproco para o cálculo das propriedades desejadas e grau de precisão no decaimento de ocupação suficiente para descrever a magnetização das estruturas em foco.

As estruturas geométricas utilizadas foram obtidas por cálculos de relaxação iônica pelo método Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [16] aplicado em uma estrutura inicial baseada na geometria icosaédrica de treze átomos, levando em consideração o comprimento de ligação característico dos átomos em cada caso.

### 3.1 COBRE

Os resultados obtidos para a estrutura eletrônica do aglomerado de cobre são apresentados, em forma de densidade de estados projetada, nas figuras 3.1 e 3.2. Estes resultados vão de acordo com os indicados no artigo [1].

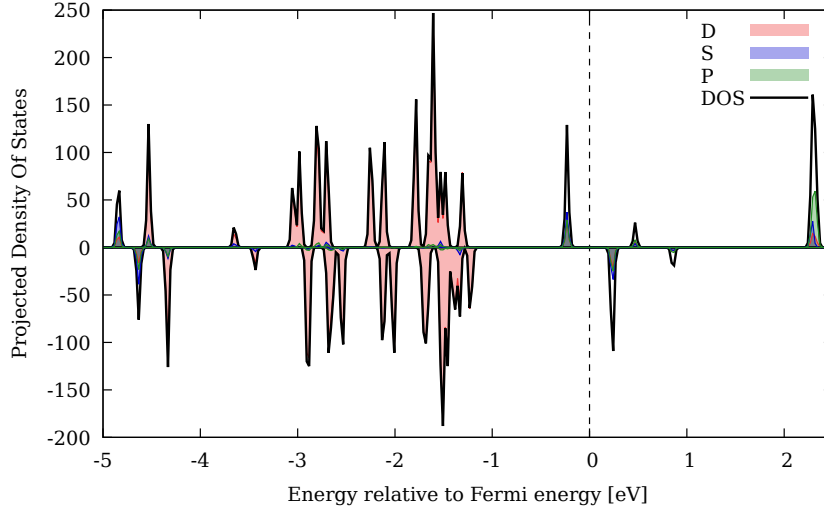


Figura 3.1: Gráfico de densidade de estados projetada sobre os orbitais s, p e d para o aglomerado icosaédrico de treze átomos de cobre.

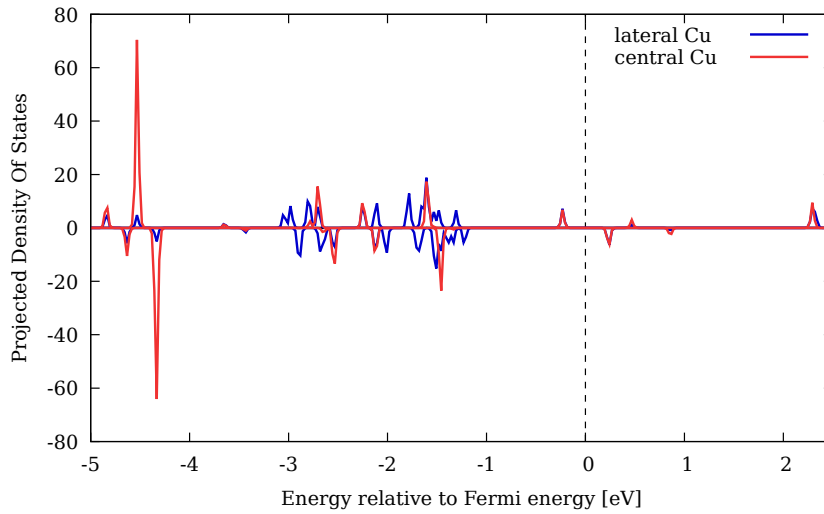


Figura 3.2: Gráfico de densidade de estados projetada sobre um átomo lateral e o átomo central para o aglomerado icosaédrico de treze átomos de cobre.

É possível notar que a magnetização total obtida de  $5 \mu_B$  é devida às ocupações de spin up e down ficarem divididas pela energia de Fermi, ou seja, existirem mais elétrons com spin up do que elétrons com spin down.

### 3.2 PRATA

Os resultados obtidos para a estrutura eletrônica do aglomerado de prata são apresentados, em forma de densidade de estados projetada, nas figuras 3.3 e 3.4.

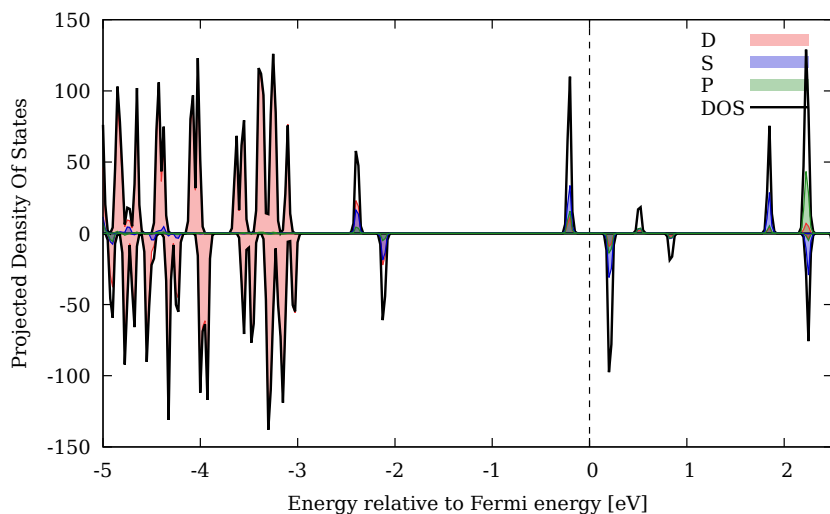


Figura 3.3: Gráfico de densidade de estados projetada sobre os orbitais s, p e d para o aglomerado icosaédrico de treze átomos de prata.

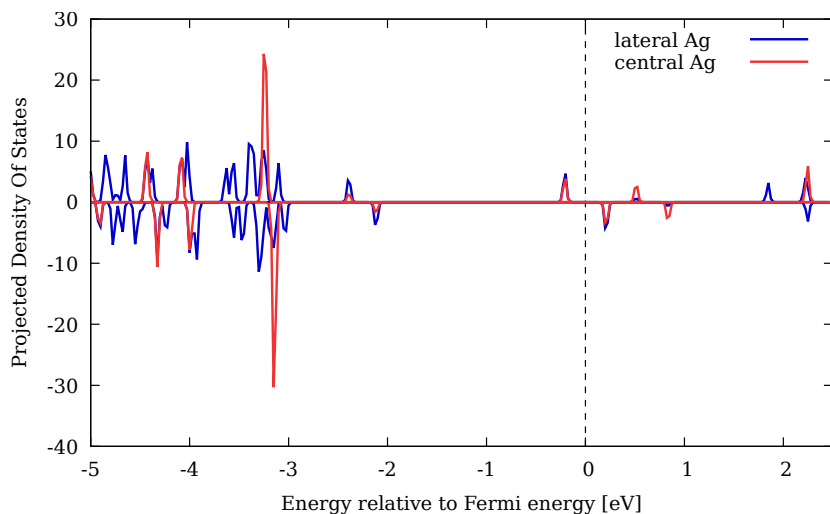


Figura 3.4: Gráfico de densidade de estados projetada sobre um átomo lateral e o átomo central para o aglomerado icosaédrico de treze átomos de prata.

O mesmo fenômeno de separação de picos de ocupação com spin up e spin down pela energia de Fermi que ocorre no caso do cobre pode ser observado na prata, de forma que também obtemos uma magnetização de spin total de  $\mu_B$  neste caso. Este é o resultado



esperado, visto que as três estruturas (cobre, prata e ouro) possuem o mesmo número de elétrons de valência e mesma geometria.

Outro fator interessante que se destaca na figura 3.4 é a influência majoritária do átomo central nos picos de ocupação entre  $-4\text{ eV}$  e  $-5\text{ eV}$  relativos à energia de Fermi, bem como o posicionamento dos quatro picos de ocupação de spin up e spin down próximos ao zero, pois estas duas características serão de extrema relevância nas propriedades eletrônicas das ligas de prata e ouro a serem discutidas mais adiante.

### 3.3 OURO

O último aglomerado metálico puro estudado foi o ouro, cujas densidades de estados projetadas sobre os orbitais e sobre átomos central e lateral são exibidas nas figuras 3.5 e 3.6.

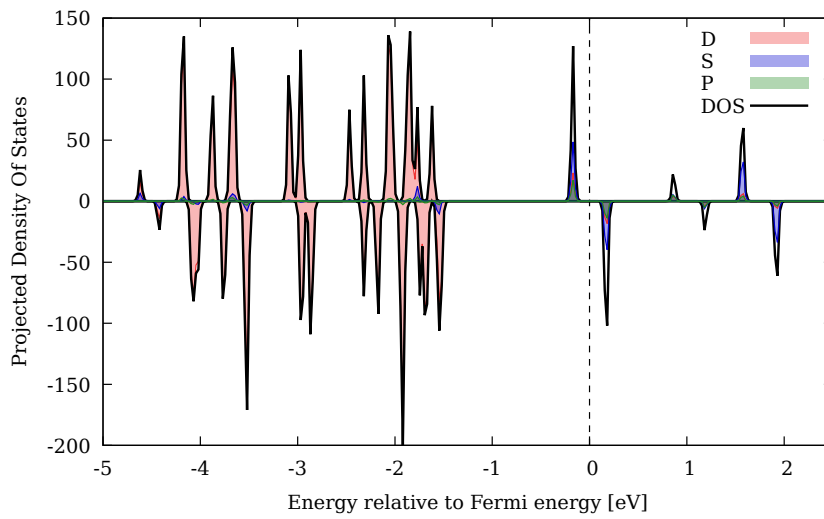


Figura 3.5: Gráfico de densidade de estados projetada sobre os orbitais s, p e d para o aglomerado icosaédrico de treze átomos de ouro.

Estes resultados mostram, assim como no caso dos metais anteriores, que mais níveis de spin up são ocupados em relação aos níveis de spin down, gerando uma magnetização de  $5\mu_B$ , produzida pela simetria e finitude da geometria dos aglomerados.

É importante destacar, também, que o maior pico de densidade de estados ocorre próximo à energia  $-2\text{ eV}$ . Este fator será extremamente relevante para decisão do caráter das ligas bimetálicas entre ouro e prata a serem discutidas a seguir.

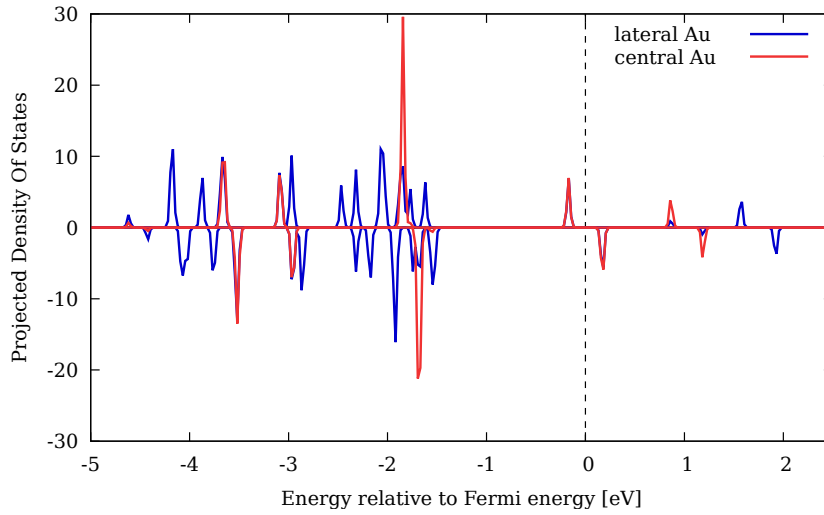


Figura 3.6: Gráfico de densidade de estados projetada sobre um átomo lateral e o átomo central para o aglomerado icosaédrico de treze átomos de ouro.

### 3.4 LIGAS DE OURO E PRATA

Foram feitas simulações sobre ligas bimetálicas de ouro e prata em geometria icosaédrica de treze átomos. Na figura 3.7 pode-se observar a disposição geométrica dos átomos quando não há quebra de simetria e quando há, respectivamente.

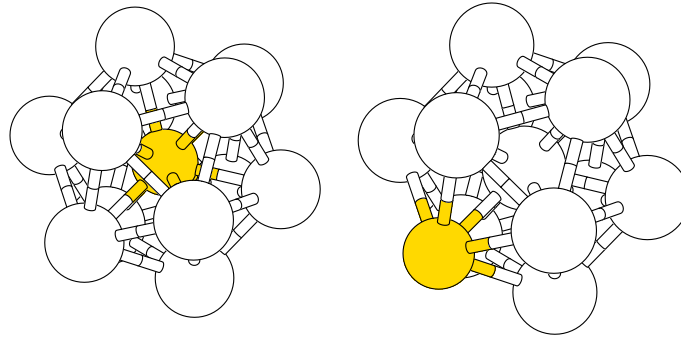


Figura 3.7: Resultado gráfico da otimização geométrica para os aglomerados  $Ag_{12}Au_{1C}$  e  $Ag_{12}Au_{1L}$ , respectivamente.

Na tabela a seguir, são apresentados os valores de magnetização total para cada um dos aglomerados estudados neste trabalho. É possível notar que a magnetização característica para os aglomerados icosaédricos de treze átomos de metais do grupo 11 da tabela periódica é de  $5 \mu_B$ , porém esta tendência é devida, também, à simetria da distribuição eletrônica, de forma que a quebra da simetria pela formação de ligas por substituição na camada exterior ocasiona alteração na magnetização.

Tabela 3.1: Valores de magnetização total para todos os aglomerados estudados.

Aglomerado	Magnetização ( $\mu_B$ )
$Cu_{13}$	5.00
$Ag_{13}$	5.00
$Au_{13}$	5.00
$Ag_{12}Au_{1C}$	5.00
$Ag_{12}Au_{1L}$	4.97
$Au_{12}Ag_{1C}$	5.00
$Au_{12}Ag_{1L}$	4.73

### 3.4.1 $Ag_{12}Au_{1C}$

A primeira liga investigada foi o aglomerado icosaédrico com um átomo de ouro central (indicado pelo subíndice C) e doze átomos de prata ao redor, formando uma estrutura core-shell. Com esta liga, bem como no caso do  $Au_{12}Ag_{1C}$ , pretende-se avaliar a influência de efetuar a liga metálica sem quebrar a simetria natural que os aglomerados icosaédricos apresentam, pois todos os átomos exteriores serão do mesmo elemento.

Na figura 3.7, no aglomerado à esquerda, pode-se observar a disposição geométrica dos átomos, de maneira que fica evidente o efeito de liga sem a quebra da simetria espacial no aglomerado.

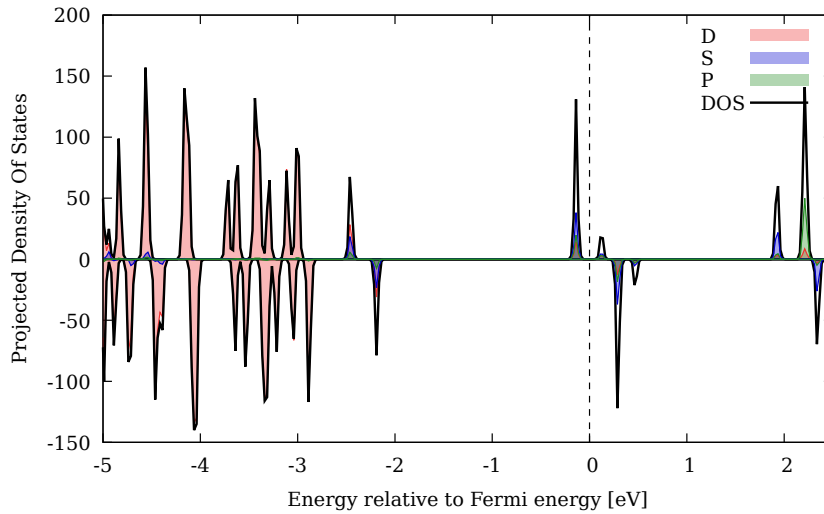


Figura 3.8: Gráfico de densidade de estados projetada sobre os orbitais s, p e d para o aglomerado icosaédrico  $Ag_{12}Au_{1C}$ .

Ao comparar-se a figura 3.4 com a figura 3.9, pode-se notar que o maior pico de ocupação do átomo central, no segundo caso, fica por volta de  $-3 \text{ eV}$ , seguindo a tendência exibida no aglomerado de prata e não no de ouro, apesar de o átomo central ser de ouro, sem, entretanto, alterar o formato característico do átomo central de ouro apresentado na

figura 3.6. Assim, se torna possível inferir que há uma translação dos picos de densidade de estados do átomo de ouro para o negativo, de forma que a sobreposição da densidade de estados do átomo central com os átomos laterais apresenta um caráter diferente dos dois aglomerados puros tratados anteriormente, apresentando um segundo pico de ocupação de spin up logo após a energia de Fermi, seguido por dois picos de ocupação de spin down. Este resultado indica a tendência das ligas propiciarem uma alteração na magnetização do aglomerado. Entretanto, no estado fundamental, esta liga continua apresentando magnetização de  $5 \mu_B$ , devido à manutenção da simetria.

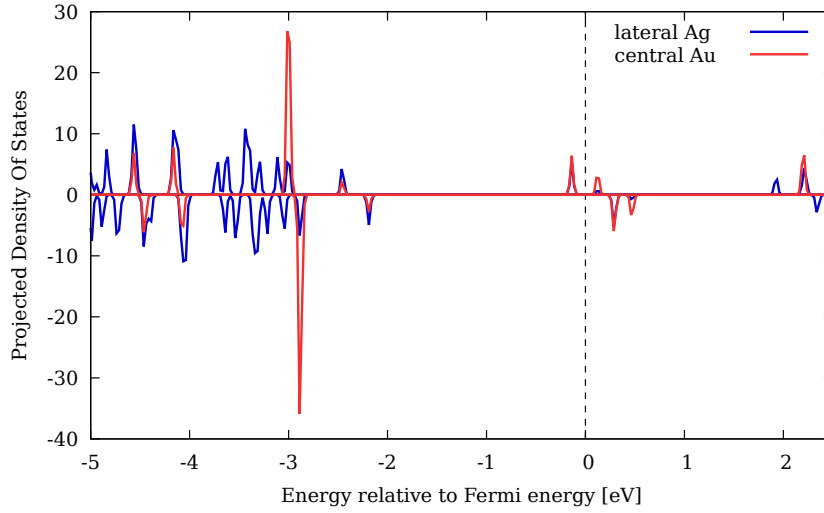


Figura 3.9: Gráfico de densidade de estados projetada sobre um átomo lateral de prata e o átomo central de ouro para o aglomerado icosaédrico  $Ag_{12}Au_{1C}$ .

#### 3.4.2 $Ag_{12}Au_{1L}$

A liga bimetálica com doze átomos de prata, incluindo o átomo central, e um átomo de ouro lateral foi o primeiro caso de quebra de simetria em relação à disposição geométrica dos elementos estudado.

É possível notar que, neste caso, a sobreposição de picos de DOS entre  $-4 \text{ eV}$  e  $-2 \text{ eV}$  não é estritamente comandada pelo caráter do aglomerado composto pelo elemento químico em maior disposição, sendo o pico devido ao átomo lateral de ouro deslocado para o positivo, a favor do comportamento do aglomerado de ouro puro. Próximo à energia de Fermi, há uma sobreposição de picos de ocupação de spin up e down, de modo que há uma pequena parte do pico de spin down previamente à energia de Fermi. Esta mudança no comportamento padrão dos aglomerados icosaédricos estudados propiciou uma magnetização de  $4.97 \mu_B$ , confirmando a possibilidade de alteração da magnetização dos aglomerados pela formação de ligas metálicas.

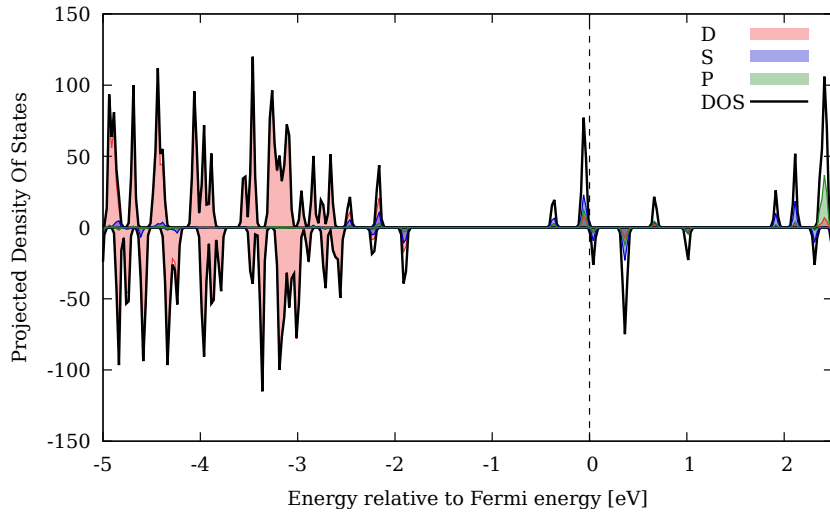


Figura 3.10: Gráfico de densidade de estados projetada sobre os orbitais s, p e d para o aglomerado icosaédrico  $Ag_{12}Au_{1L}$ .

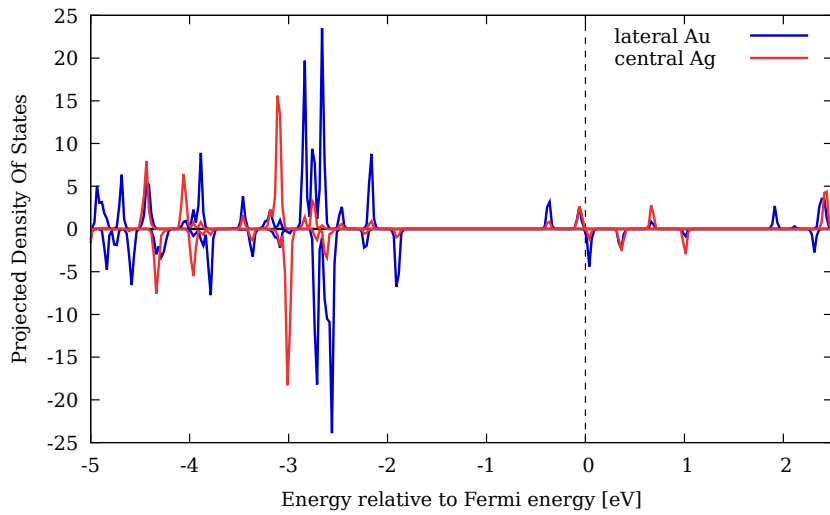


Figura 3.11: Gráfico de densidade de estados projetada sobre o átomo lateral de prata e o átomo central de ouro para o aglomerado icosaédrico  $Ag_{12}Au_{1L}$ .

### 3.4.3 $Au_{12}Ag_{1C}$

O segundo estudo de aglomerados em liga sem quebra de simetria é feito sobre um átomo central de prata cercado de doze átomos de ouro.

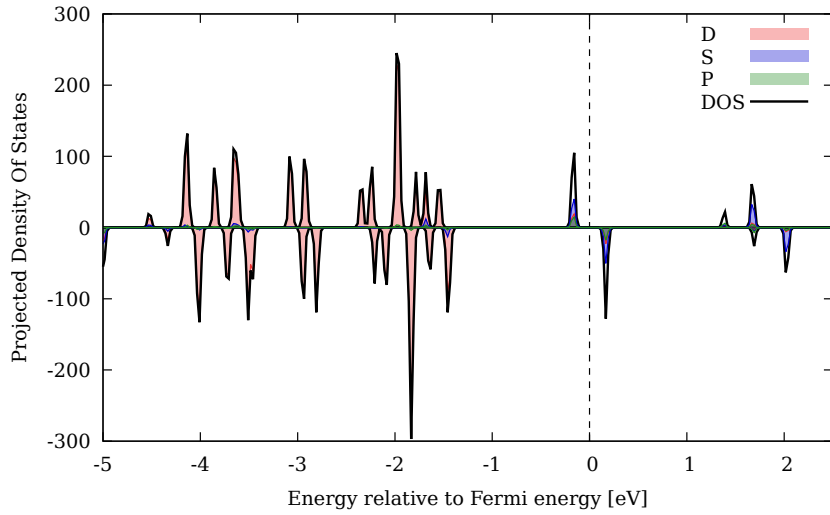


Figura 3.12: Gráfico de densidade de estados projetada sobre os orbitais s, p e d para o aglomerado icosaédrico  $Au_{12}Ag_1C$ .

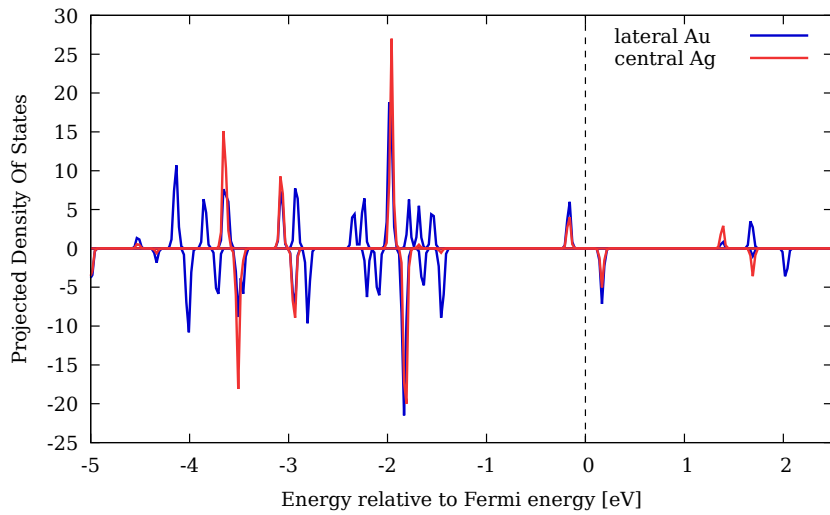


Figura 3.13: Gráfico de densidade de estados projetada sobre um átomo lateral de ouro e o átomo central de prata para o aglomerado icosaédrico  $Au_{12}Ag_1C$ .

Neste caso, observa-se novamente a influência ditatorial dos átomos de casca (laterais), agindo para a manutenção dos picos de densidade de estados por volta de  $-2 \text{ eV}$ , como no caso do ouro puro. Este efeito gera um deslocamento para o positivo dos picos de ocupação do átomo de prata central, de modo que a sobreposição dos átomos laterais com o central forma um padrão de picos de DOS diferente dos casos puros. Nesta liga, entretanto, a alteração no padrão de picos de ocupação de spin up e down consecutivos fica longe da energia de Fermi, por volta de  $1.7 \text{ eV}$ , não alterando o comportamento magnético da estrutura mesmo um pouco acima do estado fundamental.

### 3.4.4 $Au_{12}Ag_{1L}$

A última liga estudada foi o aglomerado com doze átomos de ouro, incluindo o central, e um átomo lateral de prata, de forma que há quebra de simetria no aglomerado.

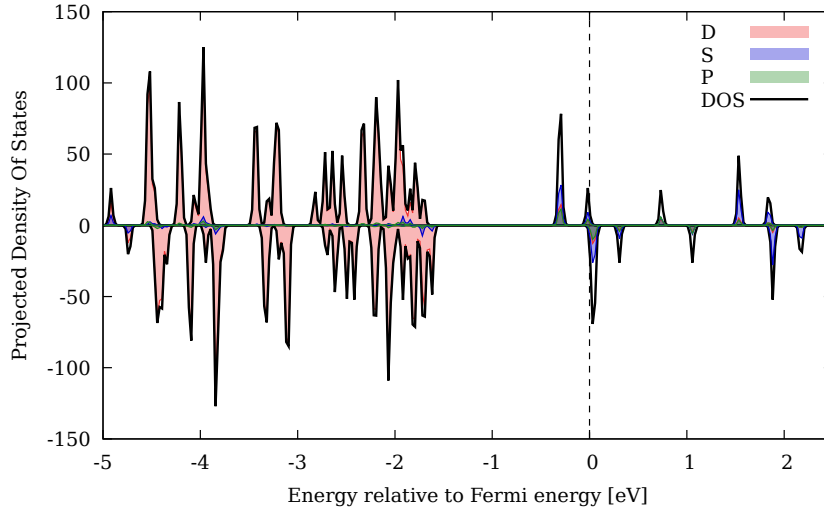


Figura 3.14: Gráfico de densidade de estados projetada sobre os orbitais s, p e d para o aglomerado icosaédrico  $Au_{12}Ag_{1L}$ .

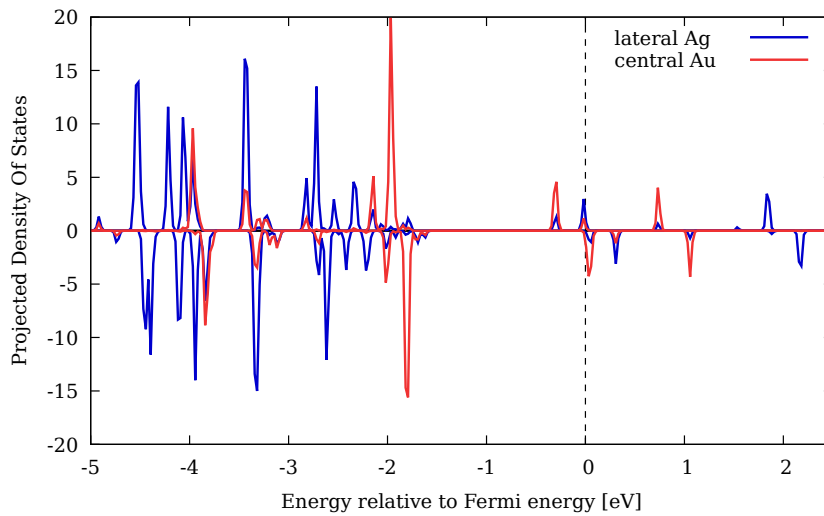


Figura 3.15: Gráfico de densidade de estados projetada sobre o átomo lateral de prata e o átomo central de ouro para o aglomerado icosaédrico  $Au_{12}Ag_{1L}$ .

Como nos casos anteriores, o maior pico de ocupação do átomo central ocorre de acordo com o comportamento do aglomerado puro relativo ao elemento em maior quantidade, sendo o átomo central de ouro, como a maioria. Há, neste caso, uma translação da DOS

do átomo lateral de prata diferente para os spins up e down, de forma que a sobreposição próxima à energia de Fermi apresenta dois picos up consecutivos e um pico down que sobrepõe-se ao segundo pico up. Esta combinação gera uma redução da magnetização da estrutura para  $4.73 \mu_B$ , pois há um pico de ocupação de spin down antes da energia de Fermi. Dessa forma, pode-se concluir que a mudança na magnetização dos aglomerados icosaédricos de treze átomos em ligas bimetálicas se deve à quebra de simetria da distribuição dos átomos segundo os elementos químicos da sua composição.

### 3.5 ADSORÇÃO DE HIDROGÊNIO EM COBRE

O segundo problema de grande interesse estudado foi a adsorção de hidrogênio molecular no aglomerado de cobre.

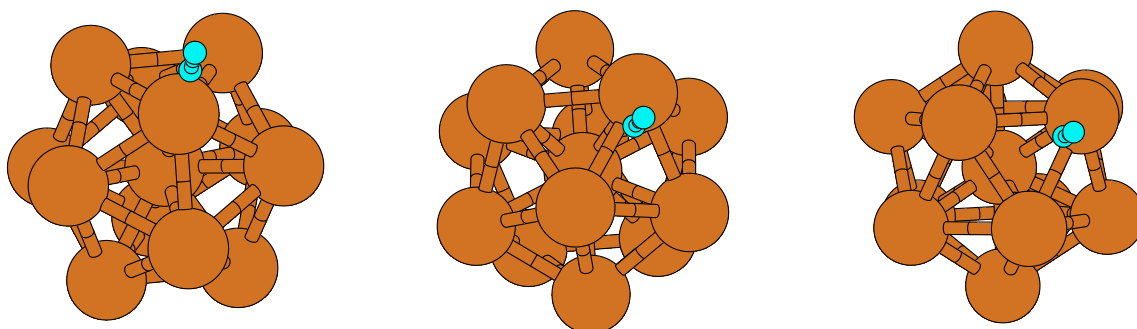


Figura 3.16: Resultado gráfico da otimização geométrica para a aproximação entre hidrogênio molecular e o aglomerado icosaédrico de treze átomos de cobre através dos sítios de aproximação top, bridge e hollow, respectivamente.

A análise foi feita comparando os três principais sítios de aproximação entre estas nanopartículas: top, onde o átomo de hidrogênio mais próximo ao aglomerado está acima de um único átomo, de modo que a orientação da molécula é paralela à reta que passa pelo átomo central do aglomerado e o átomo mais próximo; bridge, no qual a molécula é posicionada entre e acima dos dois átomos mais próximos, de modo que a orientação da molécula é perpendicular à reta que liga estes dois átomos mais próximos; e hollow, cuja orientação da molécula é perpendicular ao plano que passa pelos três átomos mais próximos e a projeção da molécula neste plano coincide com o baricentro do triângulo cujos vértices são estes três átomos.

Foi feita uma relaxação iônica pelo método de BFGS com posições iniciais relativas aos sítios e uma distância de  $4.16 a_0$  (aproximadamente  $2.20 \text{ \AA}$ ) entre o átomo de hidrogênio mais próximo ao aglomerado e o aglomerado. Os resultados para as distâncias e para as energias totais finais são apresentados na tabela a seguir.



Tabela 3.2: Valores de energia total, distancia média aos átomos mais próximos e distância ao aglomerado - definida como a distância: ao átomo mais próximo no caso top, à reta que liga os dois átomos mais próximos no caso bridge e ao plano que contém os três átomos mais próximos no caso hollow - para os sítios de aproximação top, bridge e hollow.

Sítio	Energia total (Ry)	Distância média (Å)	Distância ao aglomerado (Å)
top	-2771.376	1.958	1.958
bridge	-2771.372	2.584	2.229
hollow	-2771.373	3.439	3.108

A análise da energia total permite indicar que todas as aproximações levam a uma redução na energia total, visto que a soma das energias do aglomerado de cobre e da molécula de hidrogênio é -2771.365 Ry. Dessa forma, podemos concluir, também, que a aproximação através do sítio top é a que minimiza a energia total, ou seja, é a mais provável.

As distâncias obtidas permitem observar que, para alcançar a minimização da energia no sistema, houve uma aproximação no caso top e um afastamento nos demais casos e todas as distâncias em questão são suficientemente pequenas para que as interações entre o aglomerado e a molécula sejam importantes, visto que o sítio hollow apresenta distâncias maiores do que o sítio bridge e menor energia total.

## 4 CONCLUSÕES

Este projeto permitiu ao bolsista aprender uma grande coleção de tópicos recentes da física da matéria condensada, de forma que foi construída uma base teórica, metodológica e prática no estudo de estruturas eletrônicas.

Os resultados obtidos nos cálculos indicaram a tendência dos metais do grupo 11 da tabela periódica, em estrutura icosaédrica de treze átomos, a apresentar momentos magnéticos grandes, devido a simetria e ao tamanho finito da estrutura. A magnetização comum para os aglomerados puros é de  $5 \mu_B$ . Esta magnetização é mantida nas ligas bimetálicas do tipo core-shell, pois é mantida a simetria.

A formação de ligas bimetálicas com adição na camada exterior quebra a simetria, propiciando deslocamento nos picos de densidade de estado, gerando redução do momento magnético no caso de substituição de átomo da camada exterior, devido à esta quebra da simetria original da distribuição geométrica dos metais utilizados em cada liga. A liga  $Ag_{12}Au_{1L}$  apresentou uma pequena queda da magnetização para  $4.97 \mu_B$ , enquanto a liga  $Au_{12}Ag_{1L}$  apresentou uma queda mais significativa, para  $4.73 \mu_B$ .

Na análise da adsorção de hidrogênio molecular em aglomerados de cobre, todos os sítios demonstraram estabilidade energética, sendo top o mais favorável e bridge o menos favorável, de modo que o sítio hollow, apesar de apresentar a maior distância entre o aglomerado e a molécula, exibiu menor energia total do que o sítio bridge. O estudo dessa

adsorção pelo método NEB pode trazer informações ainda mais relevantes e se apresenta como perspectiva de continuação do projeto, pois seria possível obter o o caminho de energia mínima associado ao processo da dissociação da molécula de hidrogênio no aglomerado.

## 5 PERSPECTIVAS DE CONTINUIDADE OU DESDOBRAMENTO DO TRABALHO

As perspectivas futuras são de efetuar uma análise da estrutura eletrônica de aglomerados icosaédricos de 55 átomos dos mesmos metais, analisando os casos de ligas core-shell possíveis (existem três camadas nesse caso, possibilitando um maior número de combinações sem quebra de simetria), com a finalidade de investigar a influência do tamanho do aglomerado nas propriedades eletrônicas e na magnetização.

Por outro lado, uma análise extensiva da adsorção de pequenas moléculas, como  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  e  $O_2$  que são bastante importantes em inúmeras reações químicas de interesse prático, nos aglomerados já estudados também se mostra promissora. Desse modo, seria interessante o prosseguimento dos estudos sobre o método NEB, para que seja feita a relaxação iônica dessas pequenas moléculas em cada uma das aproximações possíveis para todos os aglomerados e, posteriormente, encontrados os caminhos de mínima energia das adsorções em questão. Com os resultados em mãos, seria possível estabelecer muito mais detalhadamente as propriedades catalíticas de cada um dos aglomerados, as relações de magnético dependência de tais propriedades, a influência de fazer ligas metálicas e a manutenção ou quebra da simetria.

## 6 MATÉRIA ENCAMINHADA PARA PUBLICAÇÃO

No período final do desenvolvimento deste projeto, foi desenvolvido um resumo disparador para o XXVII Congresso de Iniciação Científica Unicamp que será publicado eletronicamente no site do evento e no Portal de Periódicos Eletrônicos Científicos da Unicamp e receberá um registro DOI sendo permitido ao evento colocá-lo sob uma licença Creative Commons Attribution License, que permite livremente a outros acessar, usar e compartilhar o trabalho com o devido crédito de autoria.

## REFERÊNCIAS

- [1] HOYT, 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.
- [2] EISBERG, R.; RESNICK, R. *Física quântica*. [S.l.: s.n.], 1979.

- [3] MERZBACHER, E. *Quantum Mechanics*. University of North Carolina, Chapel Hill: John Wiley & Sons, 1970.
- [4] ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Física do estado sólido*. [S.l.]: Cengage Learning, 2011.
- [5] KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. New York, NY: John Wiley & Sons, 1956.
- [6] GIANNOZZI, P. et al. Quantum espresso: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of physics: Condensed matter*, IOP Publishing, v. 21, n. 39, p. 395502, 2009.
- [7] LEE, J. G. *Computational materials science: an introduction*. [S.l.]: Crc Press, 2016.
- [8] JÓNSSON, H.; MILLS, G.; JACOBSEN, K. W. Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. Citeseer, 1998.
- [9] DAVEN, D. et al. Structural optimization of lennard-jones clusters by a genetic algorithm. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 256, n. 1-2, p. 195–200, 1996.
- [10] LOZANO, X. L.; MOTTET, C.; WEISSKER, H.-C. Effect of alloying on the optical properties of ag–au nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 117, n. 6, p. 3062–3068, 2013.
- [11] LUO, W.; PENNYCOOK, S. J.; PANTELIDES, S. T. s-electron ferromagnetism in gold and silver nanoclusters. *Nano letters*, ACS Publications, v. 7, n. 10, p. 3134–3137, 2007.
- [12] LONGO, R.; GALLEGO, L. Structures of 13-atom clusters of fcc transition metals by ab initio and semiempirical calculations. *Physical Review B*, APS, v. 74, n. 19, p. 193409, 2006.
- [13] FREITAS, R. R. Q. Estudo da adsorção de água sobre a superfície de grafeno e a face (100) da superfície de ferro via teoria do funcional da densidade. Universidade Federal da Bahia. Disponível em: <<http://tiny.cc/yw6xaz>>.
- [14] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, APS, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- [15] KRESSE, G.; JOUBERT, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, APS, v. 59, n. 3, p. 1758, 1999.
- [16] HEAD, J. D.; ZERNER, M. C. A broyden-fletcher-goldfarb-shanno optimization procedure for molecular geometries. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 122, n. 3, p. 264–270, 1985.

## 7 OUTRAS ATIVIDADES DE INTERESSE UNIVERSITÁRIO

O bolsista participou do Curso de Verão 2019 do Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) da Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) com o tema “A Física Computacional”. Curso no qual teve a oportunidade de conhecer melhor o instituto, alguns de seus pesquisadores e as diversas áreas pesquisadas na Unicamp a cerca do tema. O bolsista pode, também, participar de diversas palestras e minicursos, dentre os quais se destacam, para propósito deste projeto, os minicursos de “Molecular dynamics: principles, applicati-

ons and limitations" pelo professor Dr. Maurice de Koning, de "Modelagem Multiescala de Nanomateriais" pelo professor Dr. Douglas Galvão, de "Dinâmica Molecular Clássica" pelo professor Dr. Alexandre da Fonseca e de "Computação de alto desempenho" pelo professor Fábio Andrijauskas; e as palestras sobre "Modelagem Computacional de Materiais através de Primeiros Princípios da Mecânica Quântica" pelo professor Dr. Alex Antonelli, sobre "Tratamento variacional do poço infinito de potencial com o método de Monte Carlo" pelo professor Dr. Silvio Vitiello, sobre "O Arco Iris e a Física das Nanopartículas de Prata" pelo professor Dr. Edison da Silva e sobre "Computação de alto desempenho no LHC" pelo professor Dr. Jun Takahashi.

## 8 APOIO E AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer o apoio do CNPq, instituição fomentadora, sem a qual este projeto não seria possível. Também gostaríamos de agradecer ao grupo  $(MC)^2$  do IFGW que disponibilizou os servidores nos quais foram desenvolvidos os cálculos e ao Centro de Computação John David Rogers (CCJDR) que auxiliou na utilização dos computadores. Por último, agradecemos aos pesquisadores Douglas Henrique Pereira e Manoel Barrionuevo, do Instituto de Química da Unicamp, pelo apoio didático e perspectivo no projeto.