

ESTUDO DE NANOCUSTERS DE COBRE DE 2 A 15 ÁTOMOS

IURI LOURENÇO PESSANHA¹; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI²

¹Universidade Federal de Pelotas – iuri.lourenco@ufpel.edu.br

²Universidade Federal de Pelotas – mauricio.piotrowski@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

A Mecânica Quântica, como é chamada a teoria que descreve as propriedades da natureza na escala atômica e subatômica (FEYNMAN; LEIGHTON; SANDS, 1989), nasce de uma necessidade de entender experimentos e observações que tinham resultados não compatíveis com a mecânica clássica, como o problema da radiação de corpo negro (PLANCK, 1900) e o efeito fotoelétrico (EINSTEIN, 1905).

Um dos campos em que a Mecânica Quântica é fundamental é a nanociência, a área do conhecimento que trata das propriedades fundamentais dos materiais quando estes apresentam dimensões de até 100 nanômetros. Uma das estruturas estudadas na nanociência é o *nanocluster*, que são agregados de átomos que apresentam algumas propriedades diferentes de moléculas, como ângulos e comprimentos de ligação (PIOTROWSKI, 2012). Dessa forma, os *nanoclusters* acabam sendo objetos de estudo intermediários entre átomos/moléculas e sistemas cristalinos, apresentando propriedades novas e/ou intensificadas em relação à suas contrapartidas (BALETTI, 2019).

A forma que temos de estudar essas estruturas é usando uma técnica computacional avançada para investigar sistemas quânticos complexos chamada de Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) (HOHENBERG; KOHN, 1964).

Uma vez verificada a possibilidade de se estudar esses sistemas pela simulação computacional, abre-se um leque de estudos de grande interesse sobre o tema. Podemos citar questões relacionadas à estabilidade desses sistemas, seja em fase gasosa ou em ambientes com ligantes, a interação de *nanoclusters* com espécies moleculares, seja no quesito da adsorção molecular ou em termos de ativação e reações químicas, a variação de propriedades dos *nanoclusters* via mudança na carga ou composição, dentre outros tópicos relevantes possíveis (SOLER et al., 2000; PIOTROWSKI, 2012). Em nosso estudo particularmente estaremos interessados em *nanoclusters* de cobre, já que esse elemento apresenta-se como uma opção abundante e, portanto, barata, de matéria-prima para nossos *clusters*.

Dessa forma, no presente trabalho buscaremos elucidar o problema de pesquisa associado ao estudo computacional de *nanoclusters* de cobre, escolhendo para isso o tamanho de *nanoclusters* dominados pela Mecânica Quântica (2 a 15 átomos), onde buscaremos estudar as principais propriedades físicas e químicas.

2. METODOLOGIA

Baseados em princípios físicos e no conhecimento já existente na literatura (CHAVES et al., 2015; CHAVES; PIOTROWSKI; DA SILVA, 2017; ZHAO et al., 2015) montamos manualmente estruturas no modelo *ball-and-stick* de *clusters* de cobre de dois a quinze átomos, para isso usaremos o programa de edição molecular Avogadro¹. Além de construirmos cada estrutura individualmente no Avogadro, realizamos uma pré-otimização por ele oferecida, que consiste no uso de potenciais clássicos, servindo assim somente para ajustar as distâncias de ligação e compor as estruturas iniciais de cálculo. Uma vez finalizado o conjunto estrutural inicial,

¹ Disponível em <https://avogadro.cc>

utilizamos o pacote computacional *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP²), o qual realiza otimização local eficiente, levando em conta efeitos quânticos não contabilizados pela pré-otimização do Avogadro.

O VASP é um pacote computacional para modelagem de materiais em escala atômica permitindo, por exemplo, cálculos de estrutura eletrônica e dinâmica molecular dentro da mecânica quântica. O VASP calcula uma solução aproximada para a equação de Schroedinger de muitos corpos usando DFT. No VASP, quantidades centrais, como os orbitais de um elétron, a densidade de carga eletrônica e o potencial local são expressos em conjuntos de bases de ondas planas. As interações entre os elétrons e íons são descritas usando o método do projetor de ondas aumentadas (PAW, do inglês *Projected Augmented Wave*).

Após o cálculo de otimização estrutural dos *nanoclusters* de cobre com o VASP, analisamos as configurações de mais baixa energia para os tamanhos de estudo, dois a quinze átomos. A Figura 1 mostra as estruturas mais estáveis resultantes dos nossos cálculos com DFT para os *clusters* de cobre de 2 a 15 átomos obtidas pelo VASP. As configurações de mais baixa energia não são as únicas obtidas em situação experimental, mas são as mais prováveis. Realizaremos uma análise das propriedades energéticas (como energia relativa e energia de ligação), estruturais (como comprimento médio de ligação e número de coordenação), magnéticas (como momento magnético total) e vibracionais (como os modos de vibração) e comparamos todas as propriedades obtidas com os valores disponíveis e reportados na literatura.

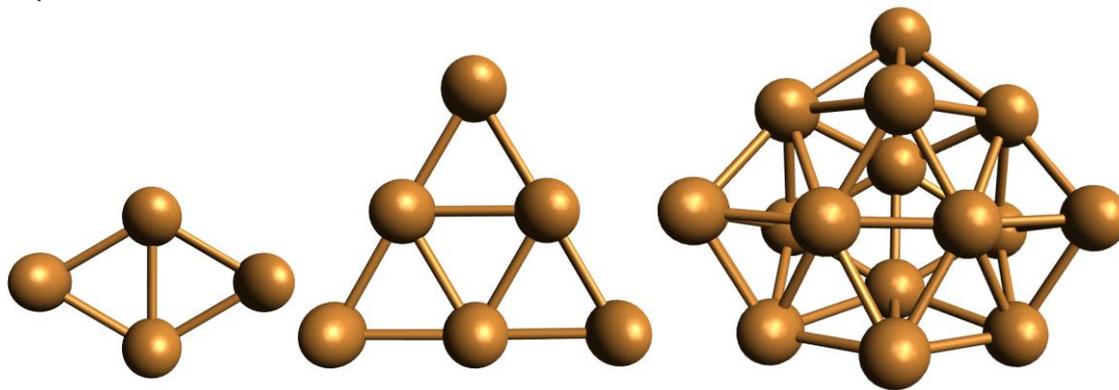


Figura 1: *Nanoclusters* de cobre com quatro, seis e quinze átomos respectivamente.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após as otimizações quantum-mecânicas, obtivemos as estruturas mais estáveis, como mostradas na Figura 1, em acordo com a literatura (CHAVES et al. 2017). As configurações de mais baixa energia para os *nanoclusters* de cobre apresentaram valores positivos e reais para as frequências vibracionais, o que confirma o fato de serem configurações de mínimos locais. Na Figura 2 abaixo, ilustramos as propriedades como: energias de ligação E_b , número de coordenação efetivo ECN, e os comprimentos de ligação médio d_{av} , e a função estabilidade $\Delta^2(Cu_n)$:

² Disponível em <https://www.vasp.at>

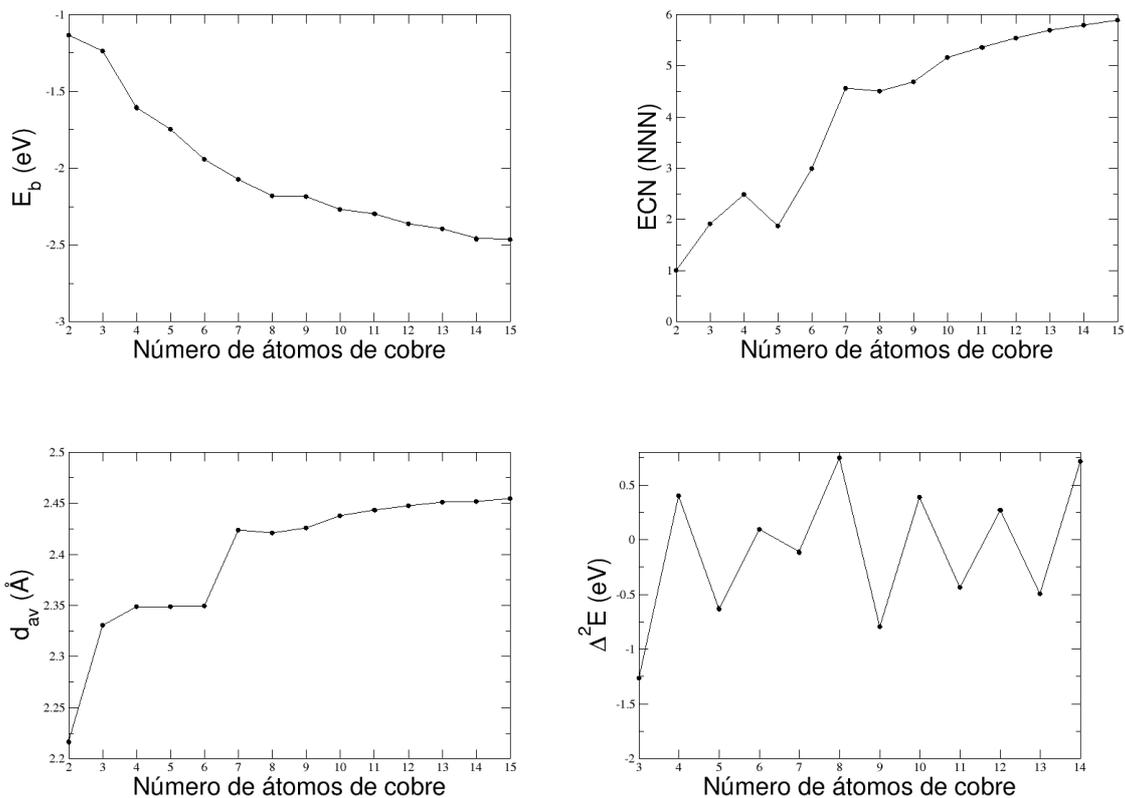


Figura 2: Gráficos de propriedades dos clusters de cobre de 2 a 15 átomos.

Através da Figura 2, observamos que a energia de ligação, a qual fornece informações sobre a estabilidade dos sistemas (ganho energético pela formação dos nanoclusters), aumenta em magnitude com o aumento do número de átomos. Tal tendência está em total concordância com o fato de que a energia de ligação dos nanoclusters aumenta em módulo com o tamanho do sistema até culminar na energia de coesão do respectivo sistema cristalino. Os comprimentos de ligação, em média, também aumentam com o número de átomos no sistema, fato que é uma característica que se correlaciona ao aumento do número de coordenação com o aumento do tamanho dos nanoclusters. Algumas poucas exceções são obtidas devido às variações ocorridas no padrão de crescimento dos nanoclusters de cobre (ver Figura 1). Por fim, observamos que a função estabilidade, dada pela expressão abaixo:

$$\Delta^2(Cu_n) = E_t^{Cu_{n-1}} + E_t^{Cu_{n+1}} - 2E_t^{Cu_n},$$

fornece um indicativo dos tamanhos de nanoclusters de cobre mais estáveis. Dado o fato dessa expressão comparar energeticamente os tamanhos vizinhos, podemos concluir que os picos mostrados no gráfico da função estabilidade nos fornecem que os clusters com número de átomos pares, de 4 a 14, são os tamanhos mais estáveis.

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho realizamos cálculos computacionais de primeiros princípios para *nanoclusters* de cobre de 2 a 15 átomos via DFT. Além da obtenção das estruturas mais estáveis, verificamos as principais propriedades que caracterizam esses sistemas energeticamente, estruturalmente e vibracionalmente. Constatamos que as estruturas obtidas eram mesmo mínimos locais de energia na superfície de energia potencial e obtivemos as tendências para a energia de ligação,

comprimento médio de ligação e número de coordenação em função do número de átomos do sistema. Através da função estabilidade obtivemos os tamanhos de *nano-clusters* mais estáveis dentro do conjunto estudado. Tais tamanhos serão usados na próxima etapa do projeto, o qual consistirá em realizar a substituição de um único átomo de cobre em cada cluster por um átomo de platina. Buscaremos com isso estudar todas as configurações composicionais não equivalentes, de maneira a formarmos um cluster bimetalico com acentuada atividade para aplicações catalíticas, dada essa combinação com átomos de platina (mais ativos quimicamente).

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALETTI, F. Structural properties of sub-nanometer metallic clusters. **J. Phys. Condens. Matter**, IOP Publishing, v. 31, n. 11, p. 113001, mar. 2019.

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.**, v. 19, p. 15484–15502, 2017.

CHAVES, A. S. et al. Theoretical investigation of the adsorption properties of CO, NO, and OH on monometallic and bimetallic 13-atom clusters: The example of Cu_{13} , Pt_7Cu_6 , and Pt_{13} . **J. Phys. Chem. A**, American Chemical Society (ACS), v. 119, n. 47, p. 11565–11573, nov. 2015.

EINSTEIN, A. Über einen die erzeugung und verwandlung des liches betreffenden heuristischen gesichtspunkt. **Ann. Phys.**, Wiley, v. 322, n. 6, p. 132–148, 1905.

FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R.; SANDS, M. **The Feynman lectures on physics**. Upper Saddle River, NJ: Pearson, 1989.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 136, p. B864–B871, nov. 1964.

PIOTROWSKI, M. J. **Propriedades estruturais e eletrônicas de partículas de 13 e 55 átomos de metais de transição**. 2012. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Santa Maria, 2012.

PLANCK, M. Ueber irreversible strahlungsvorgänge. **Ann. Phys.**, Wiley, v. 306, n. 1, p. 69–122, 1900.

SOLER, J. M. et al. Metallic bonding and cluster structure. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 61, p. 5771–5780, Feb 2000.

ZHAO, S. et al. Density functional study of molecular hydrogen adsorption on small gold–copper binary clusters. **J. Cluster Sci.**, Springer Science and Business Media LLC, v. 26, n. 2, p. 491–503, mar. 2015.