

ESTUDO DE NANOCLUSTERS BIMETÁLICOS DE $Ti_{12}MT$ VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

JOÃO MARCOS T. PALHETA¹; JADE L. FERNANDES²; KRYE E. A. BATISTA³;
MAURÍCIO J. PIOTROWSKI⁴

¹Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – joaopalheta@outlook.com.br

²Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – fernandes.l.jade@gmail.com

³Secretaria de Estado de Educação e Desporto (SEDUC-AM) – keabatista@gmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Nanoclusters (NCs) são aglomerados atômicos de tamanho nanométrico que podem ser formados por uma única espécie química ou por diferentes elementos químicos, podendo conter de poucas unidades até milhares de componentes (FERRANDO; *et al.*, 2008). O interesse pelo estudo da física e química de NCs, especialmente os de metais de transição (MT), reside no fato desses sistemas formarem uma nova categoria de materiais com propriedades distintas daquelas observadas pelos seus constituintes atômicos e por seus respectivos sistemas cristalinos (*bulk*) (ALONSO, 2000). Assim, em termos de aplicações esses sistemas possuem grande potencial como, por exemplo, em catalisadores para reações químicas, como a de oxidação do monóxido de carbono ou, no caso de NCs de óxidos metálicos, como catalisadores para a reação de separação da água (FERNANDO; *et al.*, 2015).

Diferentemente de moléculas, NCs de MT não possuem tamanhos e composições fixos, podendo conter um número de constituintes específico (número mágico) e, para um dado tamanho determinado, podendo apresentar uma variedade de diferentes geometrias. Consequentemente, a determinação das estruturas mais estáveis é uma tarefa complexa de ser realizada, já que esses sistemas podem apresentar diferentes composições e infundáveis arranjos morfológicos, sendo possuidores de uma superfície de energia potencial (configuracional) com inúmeros mínimos locais possíveis (BALETTI & FERRANDO, 2005).

Os NCs formados por dois MT distintos são denominados de nanoligas metálicas ou NCs bimetálicos, sendo sistemas mais complexos do que os NCs monometálicos (de um único metal), dado o surgimento de mais graus de liberdade e, por conseguinte, de um maior número de isômeros (FERRANDO; *et al.*, 2008). Assim, além da grande diversidade estrutural típica dos NCs, a formação de NCs bimetálicos traz à tona a possibilidade de formação de isômeros composicionais e resultantes de permutação entre os átomos de diferentes elementos. Por outro lado, a combinação de dois MT diferentes em um mesmo NC viabiliza o surgimento de novas propriedades ou aprimoramento de características desejadas, o que resulta em uma gama ainda maior de aplicações (FERNANDO; *et al.*, 2015).

No presente trabalho abordaremos NCs bimetálicos com 13 átomos (um dos números mágicos de grande estabilidade na formação dos NCs) na geometria icosaédrica (ICO). O NC ICO possui alta simetria (I_h) sendo composto por um átomo central rodeado por doze átomos equidistantes no seu entorno, constituindo uma estrutura quase esférica, dentro de um modelo de fechamento de camadas atômicas (átomo central completamente protegido por doze átomos externos). Apresentaremos um estudo inicial baseado na composição $Ti_{12}MT$, ou

seja, 12 átomos de Ti e um átomo de MT da série 3d (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn). Como o NC ICO possui apenas dois átomos não equivalentes (o átomo central e qualquer um dos doze átomos da superfície) consideraremos dois tipos configuracionais: $Ti_{12}MT^{in}$ e $Ti_{12}MT^{out}$, onde o MT é substituído pelo átomo central (*in*) ou por um átomo externo da superfície (*out*). Focaremos na análise de propriedades como a energia relativa total, energia de ligação (E_b), comprimento médio de ligação (d_{av}), número de coordenação efetivo (ECN) e momento magnético total (m_T).

2. METODOLOGIA

A metodologia empregada em nosso trabalho consistiu em cálculos quantum-mecânicos para o estudo atomístico dos NCs bimetálicos, a qual é baseada em cálculos de primeiros princípios regidos pela Teoria do Funcional da Densidade – DFT (HOHENBERG & KOHN, 1964 e KOHN & SHAM, 1965), fazendo uso dos funcionais de troca e correlação PBE (PERDEW, *et al.*, 1996). Empregamos a simulação computacional conforme implementada no pacote computacional *Vienna Ab-initio Simulation Package* – VASP (KRESSE *et al.*, 1993 e 1996).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma vez determinados os parâmetros computacionais, a partir de testes de convergência e comparações com a literatura, realizou-se o estudo da estabilidade e de propriedades energética (E_b), estruturais (d_{av} e ECN) e magnética (m_T) dos NCs bimetálicos. Cabe ressaltar que o NC Ti_{13} possui como estrutura mais estável a configuração ICO (PIOTROWSKI; *et al.*, 2010), que está em concordância com nossos resultados. Na Figura 1 são apresentadas as estruturas obtidas para as configurações $Ti_{12}MT^{in}$ e $Ti_{12}MT^{out}$, as quais se mantêm na configuração icosaédrica após os cálculos de otimização estrutural, apresentando pequenas distorções estruturais, especialmente para o caso das configurações $Ti_{12}MT^{out}$.

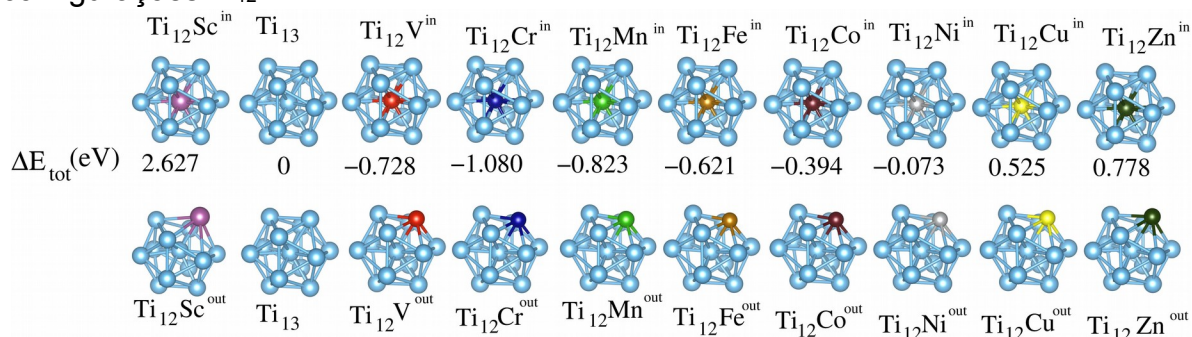


Figura 1: Nanoclusters $Ti_{12}MT^{in}$ e $Ti_{12}MT^{out}$ (MT = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn) juntamente com a energia relativa total entre os dois tipos de configurações.

Na Figura 1 apresenta-se também a energia relativa entre os sistemas $Ti_{12}MT^{in}$ e $Ti_{12}MT^{out}$ (energia total $Ti_{12}MT^{in}$ menos a energia total $Ti_{12}MT^{out}$) evidenciando assim quais as composições mais estáveis entre os dois casos. Para MT de V a Ni temos a preferência pela configuração $Ti_{12}MT^{in}$, que também poderíamos denominar de *core-shell* (caroço-casca), já que temos o elemento

central formado por MT (caroço) protegido por uma camada de Ti_{12} (casca). Os MT do início (Sc) e final (Cu e Zn) da série 3d preferem energeticamente a configuração $Ti_{12}MT^{out}$.

Para aprofundar o entendimento sobre os NCs bimetálicos $Ti_{12}MT$, assim como para analisar as diferenças encontradas quando os átomos de MT estão na parte interna ou externa, realizamos o estudo de algumas propriedades de interesse, como: E_b , d_{av} , ECN e m_T em função do preenchimento da camada 3d dos MT (número atômico), conforme apresentado na Figura 2. A energia de ligação possibilita verificarmos quão estável é a formação dos NCs bimetálicos em relação aos seus constituintes atômicos isolados, sendo representada por valores negativos. Observamos pela Figura 2 que todos os sistemas estudados são estáveis na configuração de NCs, com especial destaque para a maior estabilidade nos casos de $Ti_{12}V$, $Ti_{12}Fe$, $Ti_{12}Co$ e $Ti_{12}Ni$. Os resultados para E_b também reforçam a maior (menor) estabilidade das configurações com o MT na região interna de V a Ni (Sc, Cu e Zn).

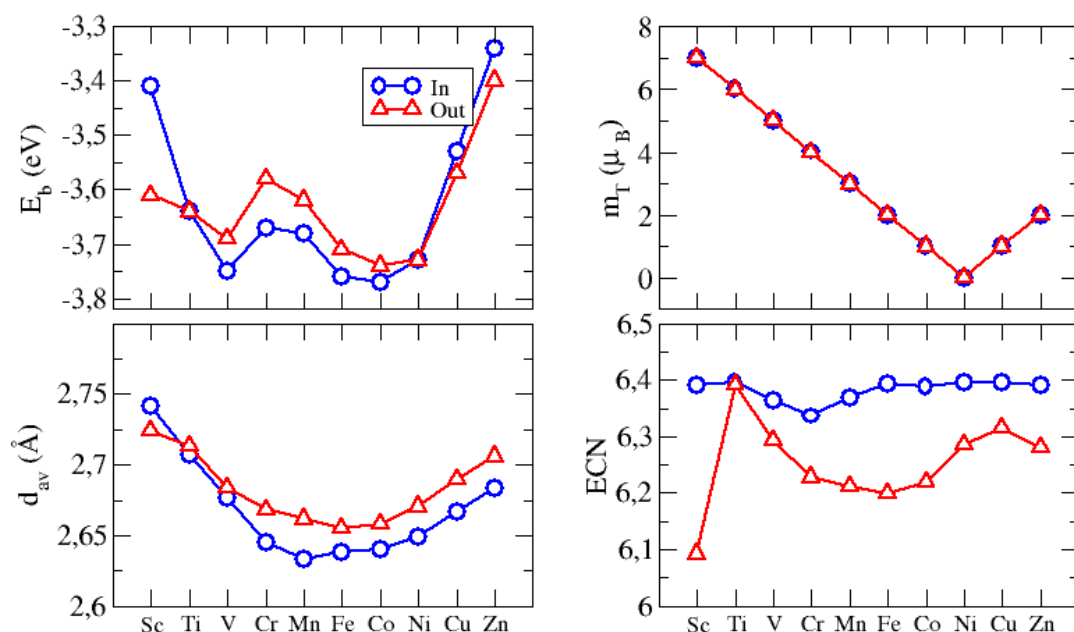


Figura 2: Energia de ligação (E_b), momento magnético total (m_T), comprimento médio de ligação (d_{av}) e número de coordenação efetivo (ECN) em função do preenchimento da camada 3d (número atômico).

A energia de ligação tem uma tendência que é regida pelo preenchimento eletrônico da camada 3d, seguindo a ocupação dos níveis ligante e anti-ligante, com algumas distorções para os elementos magnéticos do meio da série, como reportado anteriormente na literatura (PIOTROWSKI; *et al.*, 2010). O comportamento observado pela energia de ligação é confirmado pela tendência observada para o d_{av} , que consiste em uma curva quase-parabólica. Assim, a medida que a camada 3d é preenchida temos a ocupação dos estados ligantes (caráter atrativo), o que faz o d_{av} diminuir (e a E_b se intensificar). A partir da ocupação da metade da camada 3d, começa a ocorrer a ocupação dos estados anti-ligantes (caráter repulsivo), o que reflete no aumento do d_{av} (diminuição da magnitude de E_b).

Com exceção de MT = Sc e Ti, observamos que o MT na região central (*in*) leva a uma contração no comprimento médio de ligação dos NCs bimetálicos

Ti₁₂MT. Tal fato assegura uma maior estabilização do modelo estrutural ICO para Ti₁₂MTⁱⁿ, como evidenciado pelo ECN, já que minimiza a ocorrência de distorções estruturais. Enquanto que para Ti₁₂MT^{out} observamos uma maior fuga do valor de ECN que seria esperado para o ICO ideal, ou seja, ~6,46 (PIOTROWSKI; *et al.*, 2010). No caso do momento magnético total, observamos que a posição do MT (dentro ou fora) não afeta os valores obtidos, deixando claro que o momento magnético é governado pela estrutura eletrônica presente na combinação de Ti₁₂ com diferentes MT.

4. CONCLUSÕES

O presente trabalho ainda está em sua fase inicial, mas já possibilitou verificarmos o enorme potencial de estudo dos NCs bimetálicos. Mais especificamente, nesse trabalho estudamos as nanoligas baseadas em Ti levando em conta o modelo icosaédrico de 13 átomos, focando na composição Ti₁₂MT, com MT sendo os elementos da camada 3d, substituídos dentro e fora do NC. Verificamos a estabilidade do sistema e constatamos que as configurações caroço-casca são preferidas para MT = V – Ni, enquanto que isso não ocorre para MT = Sc, Cu e Zn. Também focamos no estudo de propriedades energéticas, estruturais e magnéticas, as quais foram estudadas em função da ocupação da camada 3d. Pretendemos em um futuro próximo expandir esse estudo para sistemas que envolvam elementos 4d e 5d da tabela periódica, de maneira que possamos ampliar nosso entendimento e ter um visão completa da formação de NCs do tipo caroço-casca para os 30 MT da tabela periódica.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALONSO, J. A. Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters. **Chem. Rev.**, v. 100, p. 637-677, 2000.
- BALETTI, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Rev. Mod. Phys.**, v. 77, p. 371-423, 2005.
- FERRANDO, R. *et al.* Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. **Chem. Rev.**, v. 108, p. 845-910, 2008.
- FERNANDO, A. *et al.* Quantum Mechanical Studies of Large Metal, Metal Oxide, and Metal Chalcogenide Nanoparticles and Clusters. **Chem. Rev.**, v. 115, p. 6112-6216, 2015.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 864, p. 136, 1964.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev. A**, v. 40, p. 11331, 1965.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865, 1996.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio Molecular Dynamics for Open-shell Transition Metals. **Phys. Rev. B**, v. 48, p. 13115, 1993.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient Iterative Schemes for Ab initio Total-energy Calculations using a Plane-wave Basis Set. **Phys. Rev. B**, v. 54, p. 11169, 1996.
- PIOTROWSKI, M. J. *et al.* Density Functional Theory Investigation of 3d, 4d, and 5d 13-atom Metal Clusters. **Phys. Rev. B**, v. 81, p. 155446, 2010.