



UMA INTRODUÇÃO AO ESTUDO DA INTERAÇÃO DE MATERIAIS BIDIMENSIONAIS COM NANOCLUSTERS METÁLICOS

WESLEY O. MORAIS¹; **JOÃO P. C. FELIX²**; **MAURÍCIO J. PIOTROWSKI³**

¹*Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – wesleyom11@gmail.com*

²*Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – joao.felix@ufpel.edu.br*

³*Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

Os nanoclusters (NCs), aglomerados com poucos até milhares de átomos de tamanhos situados nas escalas subnano e nanométrica, despertam grande interesse e são objetos de intensa investigação devido às promissoras propriedades eletrônicas, ópticas, magnéticas e catalíticas (TOSHIMA; YONEZAWA, 1998). Os NCs fazem parte de um grupo de materiais que ocupa uma posição de destaque dentro da física e da química, já que possuem características que estão entre átomos (e moléculas) e sistemas cristalinos (ALONSO, 2000; BALETTO; FERRANDO, 2005). Existe uma miríade de NCs, no entanto, nos concentraremos nos NCs de metais de transição (MTs), uma vez que apresentam um vasto espectro de aplicações em ciências dos materiais, principalmente em aplicações envolvendo catálise química (MOREIRA; CASTRO, 2014; CASTLEMAN; PURU, 2006).

Os materiais bidimensionais (2D) são aqueles formados por uma única camada de átomos como, por exemplo, o grafeno, o borofeno e o nitreto de boro hexagonal (h-BN) (ZENG, et al., 2018). Apesar do conhecimento a respeito desses materiais isolados e de suas possíveis aplicações que são fascinantes, ainda é necessário um estudo mais aprofundado da interação dos materiais 2D com os NCs metálicos, uma vez que, é um estudo auspicioso mas pouco explorado. A combinação de NCs e materiais 2D gera sistemas funcionalizados e viabiliza a sinergia entre as propriedades de ambos, o que pode intensificar as mesmas ou até resultar em características inéditas.

O grafeno e materiais semelhantes podem servir de suportes pouco interativos para os NCs metálicos, oferecendo-lhes sustentação e auxiliando na estabilização dos mesmos (WENG, et al., 2016; LIU, et al., 2015). Os sistemas funcionalizados possuem aplicações em nanodispositivos eletrônicos, catálise heterogênea, sensores e em células de combustível (WENG, Q, et al., 2016; LIU, et al., 2015; KAMAT, 2009). Portanto, é de grande relevância buscar o entendimento das alterações que podem ocorrer nas propriedades dos NCs e dos materiais 2D. Algumas perguntas necessitam de respostas como, por exemplo, quais são as mudanças que ocorrem nas propriedades eletrônicas e estruturais dos materiais bidimensionais? Quais as alterações na estabilidade, na estrutura eletrônica e na atividade catalítica dos NCs de MTs?

Para solucionar essas questões, vamos realizar um estudo teórico via simulação computacional. Nesse trabalho, especificamente, vamos estudar inicialmente um NC de MT e um material bidimensional, neste caso, buscaremos entender a interação de clusters de Rh com 8 átomos (geometria aberta versus fechada) com o grafeno. A investigação é feita comparando as propriedades apresentadas pelo Rh₈ e grafeno isolados e com o sistema híbrido (funcionalizado).



2. METODOLOGIA

O estudo foi realizado através de cálculos de primeiros princípios com base na teoria do funcional da densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965), que é um método largamente estudado e aplicado em diversas áreas para a investigação de novos materiais. No desenvolvimento de cálculos e análises utilizamos simulação computacional considerando algumas aproximações, que dentro da DFT, levam em conta os funcionais de troca e correlação PBE (PERDEW, *et al.*, 1996) e correções de van der Waals (vdW), conforme implementado em um dos melhores códigos computacionais existentes chamado *Vienna Ab-initio Simulation Package* – VASP (KRESSE *et al.*, 1993 e 1996).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O trabalho de Xia, *et al.* (2021) apresenta um estudo sobre a síntese de catalisadores de apenas um único átomo (Ir, Pt e Ni), resultado da interação de átomos de MTs sobre suportes de grafeno. Os suportes de grafeno geram pontos de ancoragem para os MTs com densidades significativas desses átomos, suprindo problemas de desempenho catalítico devido à baixa densidade de átomos de MTs em catalisadores. Um sistema como esse, com Ni, aumentou a atividade catalítica na redução eletroquímica de CO₂ para CO. Similarmente, observa-se a intensificação das propriedades eletrocatalisador na reação de oxidação de metanol, sendo resultado da adsorção de NCs de Pt sobre grafeno.

Motivados por esses trabalhos, realizamos o estudo da interação de NCs de Rh sobre o grafeno, para evidenciar as características que surgem quando esses sistemas são combinados. Sendo assim, analisamos o cluster de Rh₈ aberto (menor coordenação) e fechado (maior coordenação) em suspensão (fase gasosa) e adsorvido em grafeno (Figura 1). Uma discussão sobre o Rh_n ($n = 2 - 15$) foi publicado por (DA SILVA, *et al.*, 2012), permitindo que constatássemos sua importância em catálise e algumas propriedades como a energia relativa total e o momento magnético total do sistema isolado, sendo alvo do nosso estudo o Rh₈.

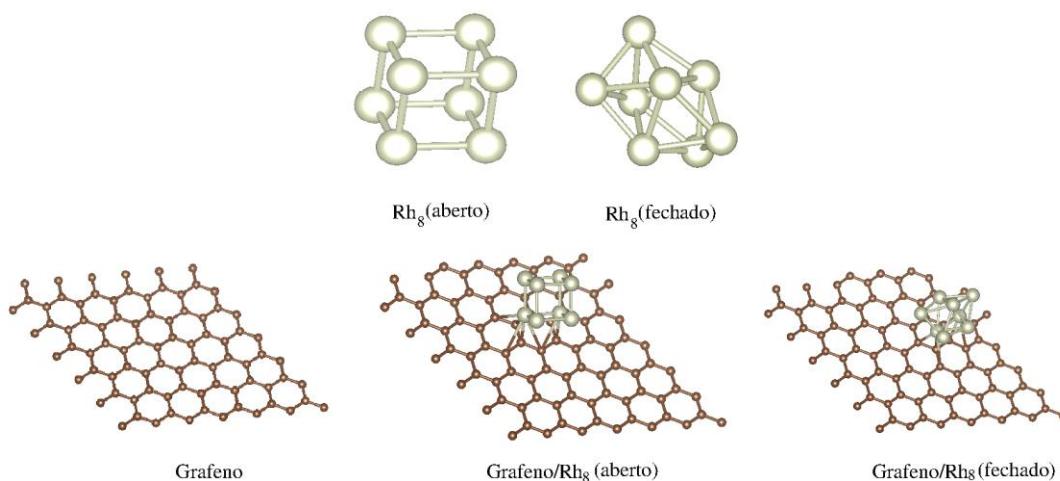


Figura 1: Sistemas representativos dos NCs de Rh₈ aberto e fechado em suspensão (fase gasosa), grafeno isolado e NCs adsorvidos sobre o grafeno.



Na Figura 1 são apresentados os sistemas isolados e adsorvidos, enquanto os resultados das propriedades estruturais, energéticas e magnéticas são apresentados na Tabela 1 para Rh₈ aberto e fechado em suspensão, grafeno isolado e NCs adsorvidos sobre o grafeno. As propriedades estudadas foram a energia relativa total (ΔE_{tot}), energia de adsorção (E_{ad}), momento magnético total (m_{tot}), comprimento médio de ligação (d_{av}) e número de coordenação efetivo (ECN). Analisando o Rh₈ em suspensão, verificamos que o sistema aberto tem uma estabilidade maior do que o NC fechado, sendo 1,288 eV mais estável. No entanto, quando adsorvidos sobre o grafeno essa energia relativa diminuiu, e o Rh₈ aberto passou a ser apenas 0,288 eV mais estável que o NC fechado.

Tabela 1: Energia relativa total, ΔE_{tot} ; momento magnético total, m_{tot} ; comprimento médio de ligação, d_{av} (grafeno e Rh₈); número de coordenação efetivo, ECN (grafeno e Rh₈); energia de adsorção, E_{ad} ; e distância média entre Rh₈ e o grafeno, $d_{Rh-graf}$.

Rh ₈	ΔE_{tot} (eV)	m_{tot} (μ_B)	d_{av} (Å)	ECN				
Aberto	0,000	12,000	2,385	3,000				
Fechado	1,288	8,000	2,540	4,527				
Grafeno	-	0,000	1,421	3,000				
Rh ₈ /Grafeno	ΔE_{tot} (eV)	E_{ad} (eV)	m_{tot} (μ_B)	d_{av} Rh ₈ (Å)	d_{av} Graf. (Å)	$d_{Rh-graf}$ (Å)	ECN Rh ₈	ECN Graf.
Aberto	0,000	-1,812	0,000	2,392	1,425	2,629	2,996	2,999
Fechado	0,288	-2,812	6,000	2,546	1,425	2,493	4,478	2,999

O momento magnético para o Rh₈ aberto é superior em comparação com o Rh₈ fechado. Quando o cluster é adsorvido ocorre uma inversão e o momento magnético total é maior para Rh₈ fechado. Encontramos também que a energia de adsorção é maior em magnitude quando o Rh₈ tem configuração fechada, o que está relacionado com a maior estabilidade do NC aberto quando isolado em fase gasosa. A maior interação do NC fechado com o grafeno também fica evidenciada pela maior proximidade do NC em relação ao grafeno (ver $d_{Rh-graf}$).

Em relação às propriedades estruturais, verificamos que em fase gasosa o NC aberto (fechado) tem menor (maior) coordenação e, consequentemente, menor (maior) comprimento médio de ligação. Tal fato está de acordo com o esperado, pois temos o mesmo número de elétrons sendo compartilhados nas ligações químicas por menos (mais) átomos no caso do NC aberto (fechado), logo, a ligação é mais (menos) intensa, o que reflete em um menor (maior) d_{av} . Após a adsorção sobre o grafeno, ocorrem pequenas variações nas propriedades estruturais dos NCs, evidenciando leves distorções devido à interação. Da mesma forma, no caso do grafeno, que sofre pequenas distorções estruturais.

4. CONCLUSÕES

No presente trabalho realizamos o estudo inicial sobre a interação de NCs metálicos com grafeno via DFT-PBE com correções de vdW. Estudamos algumas propriedades que viabilizam entender aspectos relacionados à estabilidade e às principais propriedades estruturais, energéticas e magnéticas do grafeno e Rh₈.



em suspensão (aberto e fechado), como também o estudo e comparação dos sistemas isolados com o Rh₈ adsorvido sobre o grafeno. Verificamos que a maior estabilidade da estrutura aberta quando isolado é diminuída quando o sistema está depositado no grafeno, o que está relacionado a mais intensa interação do NC fechado com o suporte. Verificamos que ambos os sistemas sofrem pequenas distorções estruturais após a interação, enquanto o momento magnético total apresenta grandes alterações devido à adsorção. Pretendemos ampliar o estudo de ambos os sistemas: NCs de MTs e materiais bidimensionais, de maneira a poder contribuir nessa área tão promissora da nanociência.

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.
- CASTLEMAN Jr, A. W.; PURU, J. Clusters: A bridge across the disciplines of environment, materials science, and biology. **Proc. Natl. Acad. Sci. USA**, v. 103, p. 10554-10559, 2006.
- DA SILVA, J. L. F., et al. Hybrid density functional study of small Rh_n (n = 2 – 15) clusters. **Phys. Rev. B**, v. 86, p. 125430, 2012.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, 1964.
- KAMAT, P. V. Graphene-based nanoarchitectures. Anchoring semiconductor and metal nanoparticles on a two-dimensional carbon support. **J. Phys. Chem. Lett.**, v. 1, p. 520-527, 2009.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, v. 140, n. 4A, 1965.
- 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.
- LIU, X., et al. Growth morphology and properties of metals on graphene. **Progr. Sur. Sci.**, v. 90, p. 397-443, 2015.
- MOREIRA, N. L.; CASTRO, P. A. Propriedades eletrônicas e geométricas de clusters de Sc: Um estudo por teoria do funcional da densidade. **Enciclopédia Biosférica**, Goiânia, v. 10, p. 440-445, 2014.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865, 1996.
- TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications. **New. J. Chem.**, v. 22, p. 1179-1201, 1998.
- WENG, Q., et al. Functionalized hexagonal boron nitride nanomaterials: emerging properties and applications. **Chem. Soc. Rev.**, v. 45, p. 3989-4012, 2016.
- XIA, C.; QIU, Y.; XIA, Y., et al. General synthesis of single-atom catalysts with high metal loading using graphene quantum dots. **Nature Chem.**, 2021.
- ZENG, M., et al. Exploring two-dimensional materials toward the next-generation circuits: From monomer desing to assembly control. **Chem. Rev.**, v. 118, p. 6236-6296, 2018.