



INTRODUÇÃO AO ESTUDO DE NANoclusters BINÁRIOS COM POUCOS ÁTOMOS: O EXEMPLO DE CuRh

JADE L. FERNANDES¹; JOÃO MARCOS T. PALHETA²; KRYS E. A. BATISTA³;
MAURÍCIO J. PIOTROWSKI⁴

¹Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – fernandes.l.jade@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – joaopalheta@outlook.com.br

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 agregados de tamanho nanométrico constituídos de poucos átomos ou moléculas e ligados por forças interatômicas, que apresentam propriedades físico-químicas distintas dos seus respectivos sistemas cristalinos (BALETTI & FERRANDO, 2005). Os NCs de metais de transição (MTs) ganham destaque especial na literatura em função de suas promissoras propriedades relacionadas à catálise (FERNANDO; *et al.*, 2015). No entanto, dada a reatividade e a inexistência de invariância translacional, a obtenção da geometria e composição dos NCs de MTs acaba sendo uma tarefa muito complexa para os estudos teóricos e experimentais.

Do ponto de vista experimental não é possível determinar diretamente as coordenadas desses sistemas, sendo viável apenas a determinação de propriedades indiretas como, por exemplo, o espectro vibracional e o momento magnético (BALETTI & FERRANDO, 2005). Nesse sentido, estudos teóricos fazem-se necessários, podendo ser baseados em metodologias clássicas, semiclássicas, empíricas e quantum-mecânicas. As aproximações não-quânticas podem ser consideradas como “primeiras aproximações” para os problemas em questão. Mas, somente as aproximações baseadas na Mecânica Quântica levam em conta todos os aspectos da natureza constitucional do sistema e acabam sendo a solução para a determinação da estrutura atômica e composicional dos NCs, ajudando a responder inúmeras questões em aberto da literatura (ALONSO, 2000).

Entre as várias metodologias quantum-mecânicas, a de maior destaque é a Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* – DFT) (HOHENBERG & KOHN, 1964), a qual será empregada em nossos sistemas. A DFT consiste em uma poderosa ferramenta computacional utilizada tanto na física e química computacionais quanto na ciência de materiais para ajudar na resolução de problemas associados ao comportamento da matéria. A DFT faz uso da densidade eletrônica como variável-chave em contrapartida às metodologias baseadas na função de onda multieletrônica representando, assim, uma simplificação do problema sem comprometer a acurácia dos resultados (KOHN & SHAM, 1965).

Nesse sentido, no presente trabalho abordaremos NCs com mais de um elemento químico em sua composição, mais especificamente, NCs binários (ou nanoligas), onde estaremos interessados em NCs compostos por dois MTs diferentes. A intenção de introduzir um segundo MT em um mesmo NC perpassa pela obtenção de novas e/ou intensificadas propriedades de interesse, visto que a interação entre os elementos pode levar a efeitos sinérgicos/collaborativos



(FERRANDO, 2008). No entanto, junto com as vantagens da combinação de diferentes elementos, também verificamos, alguns percalços como, por exemplo, o aumento do número de isômeros. Os NCs unários (de apenas um elemento químico) já apresentam grande diversidade de isômeros estruturais, dada a variabilidade de possíveis arranjos atômicos no espaço, no entanto, a adição de um segundo elemento químico no NC faz surgir isômeros composticionais, tais como os *homotops* (FERRANDO, 2008).

Dessa forma, a estabilidade de uma nanoliga pode ser controlada e variada mudando o formato, o tamanho, a composição e/ou a razão entre os dois elementos químicos constituintes do NC. Para uma completa compreensão do comportamento das nanoligas é essencial observar também o comportamento dos NCs unários. Por conseguinte, estudaremos os sistemas unários e binários constituídos de poucos átomos, com a intenção de explorar NCs subnanométricos. Focaremos em sistemas baseados no cobre (Cu) em combinação com outros MTs, mais especificamente, exemplificaremos com a combinação Cu-Rh.

2. METODOLOGIA

Inicialmente, a metodologia empregada baseou-se em uma revisão da literatura para conhecimento dos sistemas a serem estudados, onde destacamos o trabalho de Chaves *et al.* (2017), que realizou um estudo para NCs unários de 2 a 15 átomos para os 30 MTs da tabela periódica. A partir da revisão da literatura, realizamos a construção das configurações atômicas dos NCs unários e binários, levando em conta a seguinte regra compostional: $\text{Cu}_a\text{Rh}_{2-a}$ ($a = 0, 1, 2$), $\text{Cu}_b\text{Rh}_{4-b}$ ($b = 2a$) e $\text{Cu}_c\text{Rh}_{6-c}$ ($c = 3a$). Partimos das estruturas mais estáveis para Cu_2 , Cu_4 , Cu_6 , Rh_2 , Rh_4 e Rh_6 obtidas da literatura (CHAVES *et al.*, 2017), a partir das quais, as configurações binárias foram construídas, buscando todos os isômeros (*homotops*), tendo as estruturas unárias como referência.

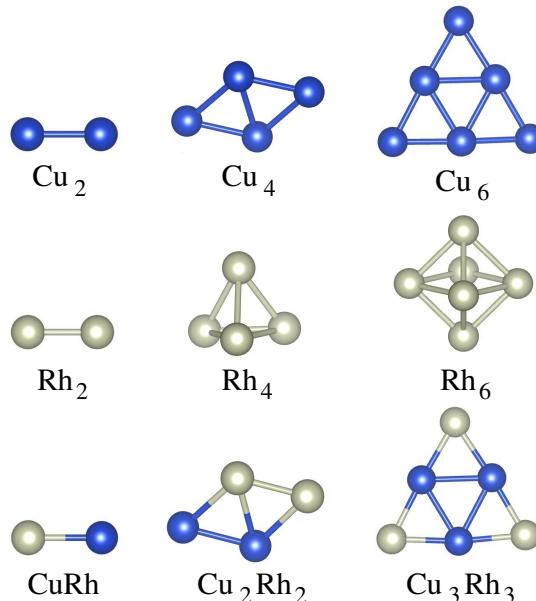
Para a construção das estruturas utilizamos o *software* Avogadro (HANWELL *et al.*, 2012), com a realização de uma pré-otimização das configurações, fazendo uso de um campo de força clássico e otimização via gradiente conjugado. Por fim, as configurações assim geradas foram otimizadas através do pacote computacional VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) (KRESSE *et al.*, 1993 e 1996), o qual emprega cálculos de primeiros princípios baseados na DFT (HOHENBERG & KOHN, 1964 e KOHN & SHAM, 1965), fazendo uso do funcional de troca e correlação PBE (PERDEW, *et al.*, 1996).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 ilustramos os NCs unários e binários de Cu e Rh mais estáveis, obtidos dentro do nosso conjunto amostral, via cálculos computacionais baseados na DFT. Observamos que as estruturas mais estáveis para os NCs de Cu são compostas por geometrias planares, enquanto os NCs de Rh possuem a preferência por configurações tridimensionais (3D). No caso dos NCs binários mais estáveis, observamos uma tendência estrutural que segue o padrão geométrico herdado dos NCs unários de Cu, ao menos para o caso das composições com 50% de Cu. Para aprofundar nossos estudos, realizamos os cálculos de algumas propriedades para os NCs, como: energia de ligação (E_b), comprimento médio de ligação (d_{av}), número de coordenação efetivo (ECN) e momento magnético total (m_T), as quais são apresentadas na Tabela 1. Dentre as

quais, d_{av} e ECN foram obtidos de diferentes formas via cálculos quantum-mecânicos (VASP) ou via software Avogadro.

Figura 1: Estruturas mais estáveis obtidas, via cálculos com a DFT, para os clusters de Rh e Cu.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Através da Tabela 1 constatamos que os cálculos baseados na DFT levam a resultados mais precisos nas propriedades estruturais, que trazem importantes correções nos resultados de d_{av} e aumentam a precisão/exatidão dos valores para o ECN. Tais constatações são relevantes, pois implicam em importantes mudanças geométricas nas configurações finais obtidas, muitas das quais alteram o padrão estrutural.

Tabela 1 - Propriedades dos clusters Obtidas pelo VASP, em comparação com propriedades obtidas pelo Avogadro.

NCs	E_b (eV) ¹	d_{av} (Å) ¹	d_{av} (Å) ²	ECN ¹	ECN ²	m_T (μ_B) ¹
Cu ₂	-1,14	2,22	2,22	1,00	1,00	0
Cu ₄	-1,60	2,35	2,60	2,48	2,50	0
Cu ₆	-1,92	2,35	2,60	2,99	3,00	0
Rh ₂	-1,67	2,19	2,27	1,00	1,00	4
Rh ₄	-2,72	2,43	2,57	3,00	3,00	0
Rh ₆	-3,17	2,53	2,66	4,00	4,00	6
CuRh	-1,21	2,30	2,25	1,00	1,00	2
Cu ₂ Rh ₂	-2,02	2,39	2,60	2,46	2,50	4
Cu ₃ Rh ₃	-2,06	2,38	2,60	2,93	3,00	6

¹ Valores obtidos através do VASP.

² Valores obtidos através do Avogadro.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dos valores de E_b constatamos a estabilidade dos NCs estudados, já que obtivemos valores negativos para E_b , o que representa a maior estabilidade dos NCs em relação aos seus constituintes isolados. Em termos do d_{av} , verificamos que o mesmo segue uma tendência ditada pelo tamanho dos



elementos químicos em combinação com o fato das estruturas serem compactas (3D) ou abertas (planares). No caso do ECN, o mesmo é característico para o tipo estrutural obtido. Enquanto os NCs de Cu possuem m_T nulo, os NCs de Rh e CuRh possuem valores não nulos. Assim, podemos dizer que os NCs binários herdam o padrão estrutural dos NCs de Cu e o comportamento eletrônico dos NCs de Rh.

4. CONCLUSÕES

Através do estudo realizado, podemos concluir que os NCs são sistemas de grande relevância e demandam mais estudos, dada à complexidade dos mesmos. Em especial, observamos a grande potencialidade dos NCs binários, os quais podem combinar propriedades e características dos dois elementos envolvidos em sua composição. Concluímos que o software Avogadro é interessante para a construção das configurações iniciais, mas que, a correta descrição dos NCs só é possível através das otimizações quantum-mecânicas realizadas pelo VASP, por exemplo. Por fim, cabe mencionar que pretendemos dar continuidade ao estudo iniciado aqui, envolvendo outros MTs na composição de NCs binários.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALONSO, J. A. Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters. **Chemical Reviews**, v. 100, p. 637-677, 2000.
- BALETTI, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Reviews of Modern Physics**, v. 77, p. 371-423, 2005.
- 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. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 23, p. 15484-15502, 2017.
- FERRANDO, R. *et al.* Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 108, p. 845-910, 2008.
- FERNANDO, A. *et al.* Quantum Mechanical Studies of Large Metal, Metal Oxide, and Metal Chalcogenide Nanoparticles and Clusters. **Chemical Reviews**, v. 115, p. 6112-6216, 2015.
- HANWELL, M. D., CURTIS, D. E., LONIE, D. C. *et al.* Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, v. 4, p. 1-17, 2012.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review B**, v. 864, p. 136, 1964.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review A**, v. 40, p. 11331, 1965.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio Molecular Dynamics for Open-shell Transition Metals. **Physical Review 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. **Physical Review B**, v. 54, p. 11169, 1996.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865, 1996.