

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

JOÃO MARCOS T. PALHETA¹; MAURÍCIO J. PIOTROWSKI²

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

²Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Nanoclusters (NCs) são agregados atômicos de tamanhos nanométricos constituídos de alguns poucos ou até milhares de átomos, podendo ser de uma única espécie química ou várias espécies químicas da Tabela Periódica (FERRANDO et al., 2006). Estes sistemas são de interesse para a física e química por apresentarem características diferentes das encontradas em suas contrapartes *bulk* (ALONSO, 2000). Por exemplo, NCs de Au que apresentam reatividade química, o que não é observado em *bulks* deste elemento (LI et al., 2021).

Os NCs, especialmente os de metais de transição (MT), possuem diversas aplicações em muitas áreas de relevância, dentre elas, podemos destacar a catalise. Nessa área, NCs são aplicados, por exemplo, para a oxidação de moléculas, como o CO, NO, SO como reportado por Amorim et al. (2020) em testes de adsorção molecular em pequenos NCs de Ni.

Os NCs apresentam características distintas dos *bulks*, que também são bem diferentes de moléculas, estas possuem características bem definidas como composição e quantidade de átomos fixas, o que não ocorre com os NCs, ou seja, não apresentam composição e quantidades atômicas fixas (HABERLAND, 2013). Devido a este fato é possível encontrar na literatura trabalhos que relatam quantidades atômicas mais estáveis em configurações como o icosaedro (ICO), por exemplo, no trabalho de Piotrowski et al. (2010) relatam que a maioria dos 30 MTs são mais estáveis quando em estrutura ICO e compostos de 13 átomos, confirmado o trabalho de Kumar et al. (2009) para NCs de Sc, Ti e Zr compostos de 13 átomos.

NCs podem ser formados de dois MT diferentes, formando assim, os NCs bimetálicos que, por sua vez, apresentam o aprimoramento de propriedades devido aos efeitos sinergéticos da combinação dos dois MTs (FERRANDO et al., 2006). A combinação de dois MT aumenta a complexidade dos sistemas, aumentando o número de isômeros que podem existir com a mesma combinação de elementos devido a permutação dos átomos no NC. Como exemplo dos efeitos sinergéticos em NCs bimetálicos, podemos falar do trabalho de Li et al. (2021), onde NCs de Au com dopantes de Ag, Cu e Pt apresentam maior reatividade quando comparados ao NC formado apenas de Au.

Neste trabalho, apresentaremos um estudo das propriedades energéticas, estruturais e magnéticas de NCs bimetálicos compostos de 13 átomos (que corresponde a um dos números mágicos de maior estabilidade na formação dos NCs) baseados em Zr, em geometria ICO e combinados a um MT da série 4d.

O estudo foi realizado para a composição $Zr_{12}MT$, ou seja, 12 átomos de Zr e MT da série 4d (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd). Devido a alta simetria, o NC ICO possui apenas dois átomos não equivalentes (o átomo central e qualquer um dos doze átomos da superfície), consideraremos dois tipos de configurações: $Zr_{12}MT^{in}$ e $Zr_{12}MT^{out}$, 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 entre as configurações *in* e *out* (ΔE_{tot}), energia de ligação (E_b), comprimento médio de ligação (d_{av}), número de coordenação efetivo (ECN) e momento magnético total (m_{tot}).

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 que aplicam a 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). Realizamos a simulação computacional conforme implementada no pacote computacional *Vienna Ab-initio Simulation Package* – VASP (KRESSE et al., 1993 e 1996), o qual utiliza o método PAW (*Projector Augmented Wave*) (BLÖCHL, 1994).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinados os parâmetros computacionais, a partir de testes de convergência e comparação com a literatura, realizamos o estudo da estabilidade e de propriedades energéticas (ΔE_{tot} e $-E_b$), estruturais (d_{av} e ECN) e magnéticas dos NCs bimetálicos. Cabe ressaltar que o NC Zr_{13} possui configuração ICO como a mais estável segundo Piotrowski et al. (2010), a qual está de acordo com os nossos resultados. Na Figura 1 são apresentadas as estruturas obtidas para os MT da série 4d cada configuração $Zr_{12}MT^{\text{in}}$ e $Zr_{12}MT^{\text{out}}$, vale lembrar que todas as configurações mantêm a configuração icosaédrica após os cálculos de otimização estrutural, apresentando pequenas distorções estruturais, especialmente para os caso das configurações $Zr_{12}MT^{\text{out}}$.

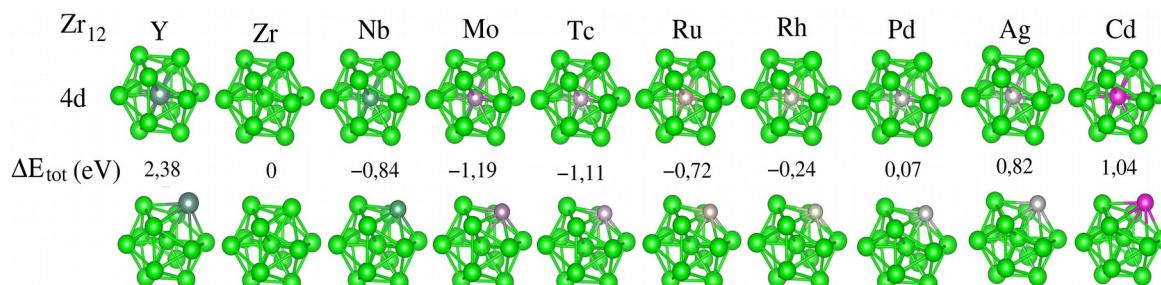


Figura 1: NCs $Zr_{12}MT^{\text{in}}$ e $Zr_{12}MT^{\text{out}}$ (MT = Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd) e energia relativa total entre as configurações *in* e *out*.

Na Figura 1 apresentamos também a energia relativa total entre os sistemas $Zr_{12}MT^{\text{in}}$ e $Zr_{12}MT^{\text{out}}$ (energia total $Zr_{12}MT^{\text{in}}$ menos energia total $Zr_{12}MT^{\text{out}}$) evidenciando assim, quais as composições mais estáveis entre os dois casos. Para MT do Y e do Pd ao Cd temos a preferência pela configuração $Zr_{12}MT^{\text{out}}$, enquanto que para os MT do Nb ao Rh temos a preferência pela configuração $Zr_{12}MT^{\text{in}}$, que também podemos chamar de *core-shell*, já que temos o átomo de MT na parte interna do icosaedro.

Para aprofundar o entendimento dos NCs bimetálicos e analisar as diferenças encontradas quando o MT está na parte interna ou externa do NC, realizamos o estudo de algumas propriedades energéticas, estruturais e magnéticas de acordo com a Figura 2.

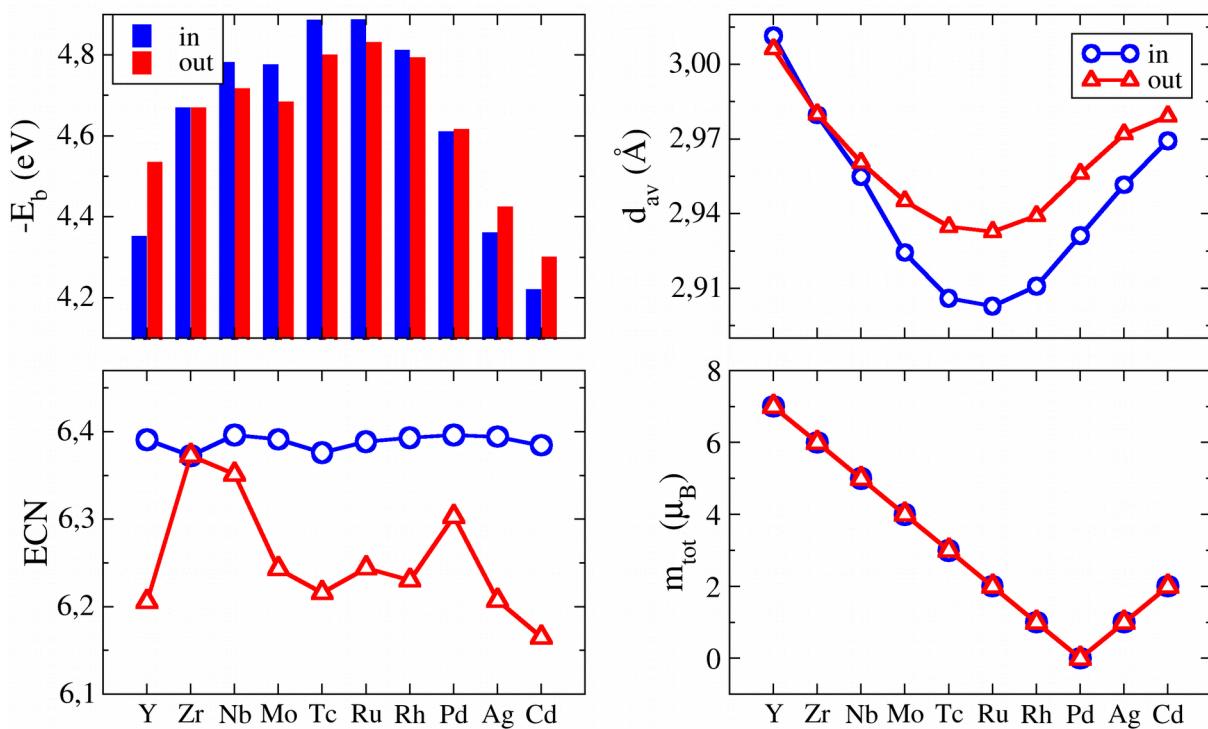


Figura 2: Energia de ligação ($-E_b$), momento magnético total (m_{tot}), comprimento médio de ligação (d_{av}) e número de coordenação efetivo (ECN) em função do preenchimento da camada $4d$ (número atômico).

A energia de ligação possui uma tendência que obedece o preenchimento da camada eletrônica $4d$, seguindo a ocupação dos níveis ligantes e antiligantes. O comportamento da energia de ligação é confirmado pela tendência do comprimento médio de ligação, onde uma curva parabólica indica que no início da série os níveis ligantes são preenchidos diminuindo o d_{av} (caráter atrativo), aumentando o módulo de $-E_b$, em seguida os níveis antiligantes são preenchidos aumentando o d_{av} (caráter repulsivo), diminuindo o módulo de $-E_b$.

Com exceção do MT = Y e Zr, observamos que a maioria dos MT na região central (*in*) apresenta uma contração no comprimento médio de ligação nos NCs bimetálicos $Zr_{12}MT$. Este fato assegura maior estabilização a configuração ICO, como evidenciando pelo ECN que é menos distorcido para os sistemas $Zr_{12}MT^{in}$. Enquanto que para $Zr_{12}MT^{out}$ observamos uma maior fuga do valor de ECN que seria esperado para o ICO ideal, ou seja, $\sim 6,46$ Piotrowski et al. (2010). No caso do momento magnético total, observamos que não há mudança quando o MT está na parte interna ou externa, deixando claro que o momento magnético é governado pela estrutura eletrônica presente na combinação de Zr_{12} com diferentes MT.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho representa uma parte dos resultados obtidos para os NCs bimetálicos compostos de 13 átomos em geometria icoasaédrica, onde já obtivemos resultados para os MT das séries $3d$, $4d$ e $5d$. Apresentamos aqui apenas os resultados para os MT da série $4d$, focando na composição $Zr_{12}MT$. Verificamos a estabilidade dos sistemas e constatamos que a configuração caroço-casca é preferida para os MT = Nb – Rh, enquanto que não observamos esta preferência para os MT Y, Pd, Ag e Cd. Também analisamos as

propriedades energéticas, estruturais e magnética em função do preenchimento da camada eletrônica $4d$. Como já mencionado, também temos os resultados para os MT $3d$ e $5d$, pretendemos, no futuro, expandir os estudos para determinar os fatores que levam a formação de configuração caroço-casca e possíveis testes de atividade catalítica.

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.
- BLÖCHL, Peter E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.
- DE AMORIM, Rairisson V. et al. CO, NO, and SO adsorption on Ni nanoclusters: a DFT investigation. **Dal. Trans.**, v. 49, n. 19, p. 6407-6417, 2020.
- FERRANDO, R. et al. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. **Chem. Rev.**, v. 108, p. 845-910, 2008.
- HABERLAND, Hellmut (Ed.). **Clusters of atoms and molecules: theory, experiment, and clusters of atoms**. Springer Science & Business Media, 2013.
- 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.
- KUMAR, TJ Dhilip; TARAKESHWAR, P.; BALAKRISHNAN, N. Geometric and electronic structures of hydrogenated transition metal (Sc, Ti, Zr) clusters. **Phys. Rev. B**, v. 79, n. 20, p. 205415, 2009.
- LI, Hongfei et al. Stability and catalytic activity of $\text{Au}_{30}\text{M}_{12}$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}, \text{Pt}$) icosahedral clusters. **Chem. Phys. Lett.**, v. 763, p. 138186, 2021.
- 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.