

NANOCLUSTERS ICOSAÉDRICOS DE MT_{13} (3d, 4d e 5d): UM ESTUDO VIA DFT-PBE-D3

JOÃO PAULO CERQUEIRA FELIX¹; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI²

¹Universidade Federal de Pelotas – joao.felix@ufpel.edu.br

²Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da nanociência, tecnologias para o estudo e manipulação de materiais em escala micro, nano e subnanoscópica se tornaram imprescindíveis. A necessidade, o uso e a exploração desses materiais se justificam pelo fato de que, nessa escala, nanométrica ou subnanométrica ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), tais materiais apresentam alterações em propriedades físico-químicas quando comparadas às propriedades de seus respectivos sistemas cristalinos (ALONSO, 2000) como, por exemplo, alterações em propriedades magnéticas, estruturais, na reatividade, entre outras (FERNANDO; *et al.*, 2015).

Na classe de nanomateriais, temos em especial nanoclusters (NCs) de metais de transição (MTs), que possuem um papel especial dentro da nanociência, com aplicações em processos catalíticos (KASPAR; *et al.*, 2003), processos farmaco-medicinais, como na tecnologia de “*drug delivery*” (CAPELETTI; *et al.*, 2014), entre diversos outros. Dito isso, se evidencia a importância do estudo das propriedades desses sistemas. Neste presente trabalho, realiza-se um estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de sistemas de NCs icosaédricos (ICO), de 13 átomos, envolvendo espécies metálicas das séries 3d, 4d e 5d da tabela periódica.

A descrição desses sistemas é governada pela Mecânica Quântica (MQ). Se tratando de um problema de muitos corpos (consideramos aqui um sistema com M núcleos e N elétrons), que é um problema analiticamente insolúvel, utiliza-se a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG & KOHN, 1964 e KOHN & SHAM, 1965) e aproximações como a aproximação de Born-Oppenheimer (a qual desacopla o movimento dos núcleos e dos elétrons). Assim, reduz-se o problema de $3M + 3N$ variáveis espaciais a um problema de $3N$ variáveis espaciais. A DFT propõe o uso da densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$, como variável chave na descrição das grandezas observáveis desses sistemas de muitos corpos, assim tornando dispensável a utilização das funções de onda eletrônicas, por fim reduzindo o problema de $3N$ variáveis espaciais a um problema de 3 variáveis espaciais.

2. METODOLOGIA

O problema de muitos corpos em MQ é um problema tecnicamente insolúvel, como dito anteriormente. Com isso, o emprego de metodologias teóricas e simulações computacionais se torna necessário.

Utilizando o VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) (KRESSE; *et al.*, 1993 e 1996), que é um pacote de simulações de sistemas quantum-mecânicos, através de cálculos (teórico-computacionais) de primeiros princípios, e o funcional de troca e correlação DFT-PBE (PERDEW; *et al.*, 1996), que utiliza uma aproximação nos termos quânticos através da densidade eletrônica e de seu gradiente generalizado, a correção D3 (GRIMME; *et al.* 2010), que consiste na

inclusão de interações de longo alcance da família de correções de van der Waals, a qual leva em consideração interações fracas, obtém-se as propriedades estruturais e eletrônicas desses sistemas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentadas as 30 estruturas de NCs-ICO subnanométricos de MT_{13} das séries 3d, 4d e 5d da tabela periódica, respectivamente.

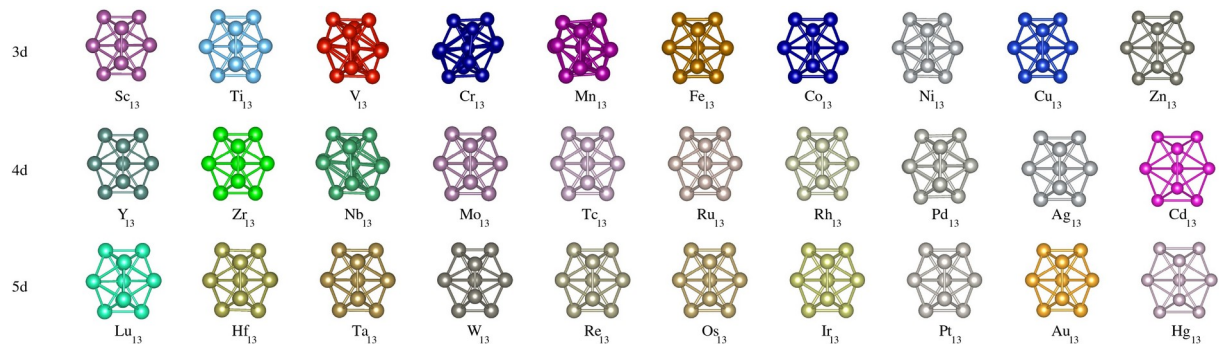


Figura 1: Estruturas icosaédricas para os 30 MTs obtidas utilizando o funcional DFT-PBE-D3.

A Figura 2 mostra o comportamento (variação periódica) desses sistemas, em termos de suas propriedades de energia de ligação (E_b), comprimento médio de ligação (d_{av}), número de coordenação efetivo (ECN) e momento magnético total (m_T) em função do número atômico. E_b representa o ganho energético que um sistema de n átomos livres tem ao formar um nanocluster de n átomos, o que permite discorrer sobre a estabilidade de cada um desses sistemas.

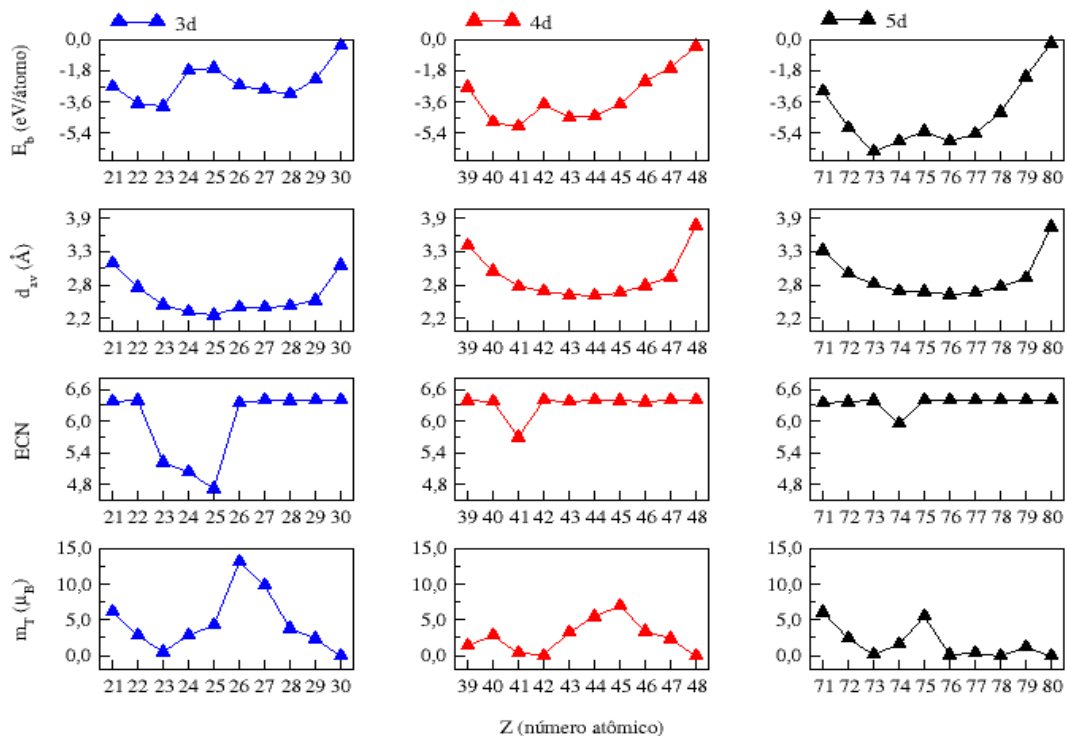


Figura 2: Comparativo do comportamento das propriedades dos MTs (3d, 4d e 5d) na configuração de NCs icosaédricos de 13 átomos em função de Z.

Observa-se que os gráficos de E_b (que é um indicativo da estabilidade dos sistemas estudados), os quais deveriam apresentar um comportamento parabólico (tal e qual se observa para os respectivos sistemas cristalinos desses MTs), apresentam flutuações para alguns sistemas, flutuações essas associadas a efeitos relativísticos, estruturais e magnéticos. Por exemplo, para $^{23}\text{Cr}_{13}$ e $^{24}\text{Mn}_{13}$, os valores de E_b são expressivamente mais altos do que o esperado, o que indica que tais estruturas (ICO) não são as mais estáveis para esses sistemas; o mesmo ocorre para $^{42}\text{Mo}_{13}$, $^{74}\text{W}_{13}$ e $^{75}\text{Re}_{13}$. Tal comportamento parabólico é esperado em razão da ocupação dos orbitais d desses sistemas. A medida que os orbitais d de um dado sistema são parcialmente ocupados por elétrons de spin +1/2, a tendência é que o sistema se estabilize (E_b aumenta em valor absoluto). Quando esses orbitais, então semiocupados, são ocupados também por elétrons de spin -1/2, o valor absoluto da energia de ligação do sistema tende a diminuir, ocorrendo a ocupação completa dos orbitais d mais energéticos (mais externos).

Os gráficos de d_{av} apresentam um comportamento parabólico, o que também é associado ao preenchimento dos orbitais d mais externos e com o aumento de Z . Os gráficos de ECN demonstram as flutuações discutidas para E_b onde, para os MTs mais centrais na tabela periódica, essas estruturas ICO não se apresentam como as mais estáveis (é suficiente observar a queda abrupta no número de coordenação, que é um indicativo de quebra de ligações). Com exceção dos sistemas 3d que, similar aos sistemas cristalinos, apresentam a curva de Pauling-Slater para o m_T em função de Z , observamos que elementos das outras séries (4d e 5d) na constituição de NCs-ICO apresentam momento magnético total não-nulo, diferentemente dos seus respectivos cristais.

A Figura 3 ilustra a adsorção em um NC de Sc_{13} com um átomo de enxofre (S), adsorvido em sítio *top*, *bridge* e *hollow*, interagindo com um, dois e três átomos do NC, respectivamente.

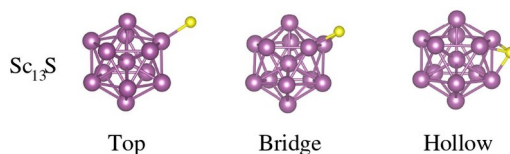


Figura 3: Configurações ilustrativas da adsorção de um átomo de enxofre em diferentes sítios de adsorção de um cluster de Sc_{13} .

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo teórico-computacional, via DFT-PBE-D3, acerca de propriedades físico-químicas de ICO-NCs de MT_{13} (3d, 4d e 5d) e suas variações em função do número atômico Z . Nos próximos passos serão realizados estudos atrelados aos efeitos de envenenamento químico e impurezas geradas por contaminantes como o enxofre (S) em NCs de MTs. Deve-se estabelecer os principais mecanismos que regem a adsorção molecular, dentro do que estabelece o Princípio de Sabatier, que diz que o catalisador ideal deve interagir moderadamente com os intermediários da reação, verificando a ocorrência de alterações na reatividade dos sistemas formados através da adsorção molecular em sistemas impuros.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALONSO, J. A. Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters. **Chem. Rev.**, v. 100, p. 637-677, 2000.
- CAPELETTI, L. B.; et al. Tailored silica-antibiotic nanoparticles: Overcoming bacterial resistance with low cytotoxicity. **Langmuir**, v. 30, p. 7456-7464, 2014.
- 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.
- GRIMME, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. **J. Chem. Phys.** 2010, 132, 154104.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 864, p. 136, 1964.
- KASPAR, J. et al. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catal. Today**, v. 77, p. 419-449, 2003.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev. A**, v. 40, p. 11331, 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.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865, 1996.