



ESTUDO DE CLUSTERS SUBNANOMÉTRICOS BIMETÁLICOS BASEADOS EM COBRE VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

LEONARDO PAIVA CONTRERAS¹; JOÃO MARCOS TOMAZ PALHETA²;
WANDERSON SOUZA ARAÚJO²; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI³

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

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

²*Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – wandersonsouza392@gmail.com*

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

1. INTRODUÇÃO

A nanociência é uma área que estuda os processos, materiais e tecnologias em escala nanométrica (1 nanômetro equivale a 10^{-9} m). Nesta escala, os materiais exibem notáveis alterações em suas propriedades físico-químicas em comparação com suas contrapartes em sistemas cristalinos em escala macroscópica (*bulk*). Dentre os diversos sistemas que podem ser estudados na nanociência os Nanoclusters (NCs) formados de metais de transição (MT) tem chamado a atenção dos pesquisadores devido as suas propriedades que, muitas vezes, não são encontradas em suas contrapartes cristalinas como, por exemplo, a presença de momento magnético em NCs formados por átomos da série 4d e 5d dos MTs (PIOTROWSKI, 2010). Em geral, NCs são aglomerados atômicos de tamanho nanométrico com quantidades de átomos que variam de alguns poucos até milhares, e que dentro do escopo da nanociência, despertam um interesse significativo devido às suas propriedades únicas (TOSHIMA, 1998).

Devido às suas propriedades excepcionais, os NCs desempenham um papel fundamental em diversas aplicações, principalmente em catálise, onde o número de sítios disponíveis proporcionalmente é muito maior que sua contraparte cristalina, permitindo que estes sistemas sejam altamente reativos. São candidatos promissores a catalisadores, como apresentado por De Amorim et al., 2020, onde a adsorção molecular de CO, NO e SO sobre os NCs de Ni apresentaram alta reatividade, possibilitando a catálise dessas espécies químicas.

As propriedades estruturais dos NCs são diretamente influenciadas pela forma geométrica e quantidade de átomos presentes na estrutura, como apresentado por Chaves et al. 2017, onde as propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas variam significativamente devido ao aumento da quantidade de átomos no sistema. Além dos NCs formados por um único MT, os NCs bimétálicos têm atraído a atenção devido aos seus efeitos colaborativos proveniente da combinação de dois MTs (FERRANDO, 2005). Um exemplo da eficiência dessa combinação é apresentada por Batista et al., 2019, onde a combinação de átomos de Pd e Au mostrou-se eficiente para a adsorção molecular de espécies químicas com CO, NO e H₂.

Neste sentido, propomos estudar nanoclusters bimétálicos baseados em Cobre, contendo 2, 4 e 6 átomos em combinação aos elementos da série 4d dos metais de transição (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd). A escolha do Cobre se justifica no fato de ser um MT mais barato que, quando combinado com outros MTs, pode ter um excelente desempenho em catálise. Neste trabalho, apresentaremos uma caracterização dos NCs a partir da análise das propriedades de energia de ligação (E_b), comprimento médio de ligação (d_{av}), número de coordenação efetivo



(ECN) e momento magnético total (m_{tot}) desses sistemas, assim fornecendo informação sobre os aspectos estruturais e de estabilidade destes NCs.

2. METODOLOGIA

Para estudar os NCs utilizamos como metodologia a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (Hohenberg & Kohn, 1964 e Kohn & Sham 1965), implementada no pacote computacional VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) (Kresse et al., 1993 e 1996), que emprega o método PAW (*Projector Augmented Wave*) (BLÖCHL, 1994) para a solução das equações de Kohn-Sham. Para o funcional de troca e correlação adotamos o funcional PBE (Perdew, et al., 1996).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os sistemas estudados são baseados em Cobre combinados com os MTs da série 4d da Tabela Periódica em composições de 2, 4 e 6 átomos, onde metade de cada composição corresponde aos átomos de Cu e a outra metade aos átomos da série. Durante a análise dos NCs, identificamos um grande número de isômeros estruturais devido a combinação dos MTs, com isso, para as nossas análises escolhemos aqueles com a menor energia total, logo, os mais estáveis. Na Figura 1 exibimos os sistemas bimetálicos com menor energia, organizados em ordem crescente de número atômico.

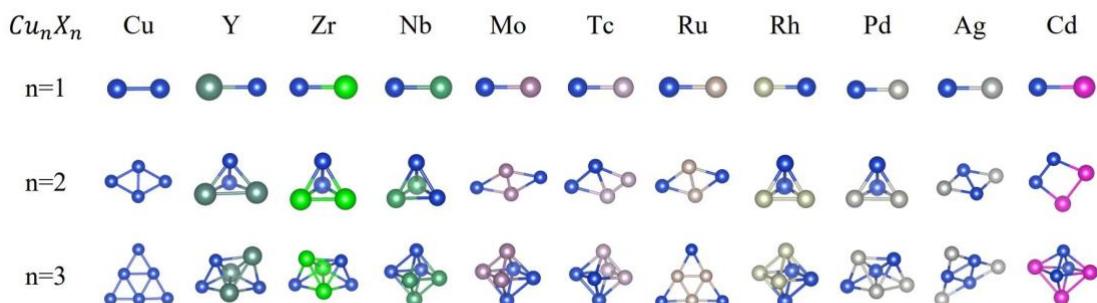


Figura 1: Nanoclusters híbridos bimetálicos em composições de 2, 4 e 6 átomos e em função do número atômico.

Observa-se que as estruturas dos nanoclusters bimetálicos estão notavelmente suscetíveis à influência exercida pelas distintas propriedades dos átomos metálicos pertencentes à série 4d, aos quais o Cobre estabelece vínculos. Este fenômeno demonstra que os átomos metálicos da série 4d desempenham um papel crucial na configuração e comportamento dos NCs, desencadeando variações significativas em suas características estruturais e propriedades físicas.

A análise da Figura 2 desvenda um intrigante panorama em relação às propriedades dos NCs, que se revelam altamente sensíveis ao tipo de átomo metálico ao qual o Cobre se encontra ligado. Os dados coletados nesse estudo sugerem que as propriedades dos átomos ligantes desempenham um papel de influência notável na estabilidade dos NCs bimetálicos. É de se perceber que essa influência se manifeste de maneira marcante na energia de ligação, a qual demonstra um aumento substancial à medida que a quantidade de átomos envolvidos aumenta.

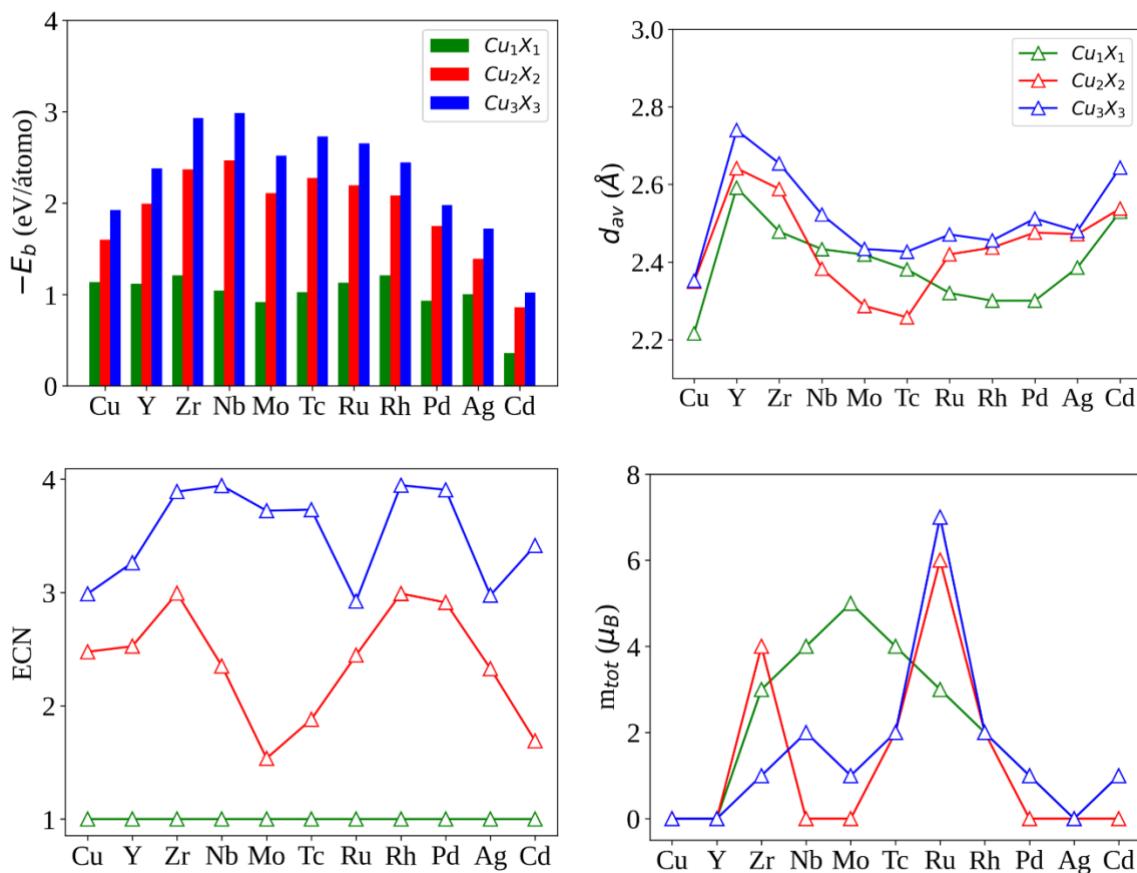


Figura 2: Gráficos de energia de ligação (E_b), comprimento médio de ligação (d_{av}), número de coordenação efetivo (ECN) e momento magnético total (m_{tot}) dos NCs bimetálicos com 2, 4 e 6 átomos em função do número atômico dos elementos da série 4d.

Também podemos analisar na figura que as composições dos NCs exibem um padrão de comportamento que assume uma forma aproximadamente parabólica, revelando um comportamento característico (típico) da fase cristalina. Essa curva é intrinsecamente relacionada à ocupação de estados ligantes e antiligantes no subnível d dos átomos envolvidos, conferindo, assim, maior estabilidade aos NCs. À medida que nos deslocamos do início da série em direção ao centro, onde o caráter ligante e atrativo se manifesta de forma proeminente, observa-se uma diminuição dos comprimentos de ligação. No entanto, à medida que avançamos em direção ao final da série, a presença crescente de estados antiligantes tende a aumentar o comprimento das ligações.

Junto a este comportamento, o número de coordenação efetivo nos mostra o quanto sensível esses valores são em relação ao modelo estrutural dos nanoclusters. Com isso, observamos que os sistemas com maior energia de ligação e menor comprimento de ligação apresentam um aumento na coordenação, o que está relacionado com o maior número de ligações químicas na composição.

Por fim, o momento magnético total é controlado pela estrutura eletrônica dos sistemas e apresenta valores inteiros devido ao número de elétrons com spins desemparelhados. Tal comportamento nos revela que podemos controlar o momento magnético com a modificação dos átomos que formam os NCs.



4. CONCLUSÕES

No presente estudo investigamos como as propriedades energéticas, magnéticas e estruturais se comportam nos NCs híbridos bimetálicos da série 4d, em combinação com o cobre, limitando o número de elementos a 2, 4 e 6 átomos. Além disso, realizamos a separação dos isômeros dos NCs, dando ênfase aos de menor energia, a fim de comparar suas características estruturais e energéticas, considerando uma ligação estável. Os resultados deste estudo e a literatura sugerem que os NCs tendem a adotar estruturas que aumentem o módulo da energia de ligação, assim aumentando a estabilidade e, com isso, modificando a estrutura dos sistemas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.
- PIOTROWSKI, M. J.; PIQUINI, P.; DA SILVA, J. L. F. Density functional theory investigation of 3d, 4d, and 5d 13-atom metal clusters. **Physical Review B**, v. 81, n. 15, p. 155446, 2010.
- TOSHIMA, N.; YONEZAWA, T. Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications. **New Journal of Chemistry**, n.11, p. 1179-1201, 1998
- BATISTA, K. E. A; DA SILVA, J. L. F.; PIOTROWSKI, M. J. Adsorption of CO, NO, and H₂ on the Pd_nAu55_n Nanoclusters: A Density Functional Theory Investigation within the van der Waals D3 Corrections. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 12, p. 7431-7439, 2019.
- 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 Eletronic 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.
- ALONSO, J. A. Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters. **Chemical Reviews**, v. 100, p. 637-677, 2000.
- DE AMORIM, R. V. et al. CO, NO, and SO adsorption on Ni nanoclusters: a DFT investigation. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 19, p. 6407-6417, 2020.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.