

DOPAGEM DE GAIOLAS EM NANoclusters DE 13 ÁTOMOS À BASE DE Ti, Zr E Hf: DUAS FACES DA MESMA MOEDA

JOÃO MARCOS TOMAZ PALHETA¹; ALEXANDRE CAVALHEIRO DIAS²;
MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI³

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

²*Universidade de Brasília, Instituto de Física - alexandre.dias@unb.br*

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

1. INTRODUÇÃO

Nanoclusters (NCs) pertencem à classe de materiais nanométricos, formados por aglomerados de átomos ou moléculas, e apresentam propriedades intermediárias entre átomos isolados e suas contrapartes cristalinas macroscópicas (*bulk*) (BALETTI, 2005). Ao contrário das moléculas, os NCs não possuem tamanho ou geometria fixa. Além disso, podem ser compostos por um único elemento ou por uma combinação de diferentes elementos químicos (FERRANDO, 2008). O estudo dos NCs é de grande interesse devido às suas diversas aplicações, como em catálise, óptica, magnetismo, entre outras (ZHAO, 2020).

Nos NCs formados por dois ou mais elementos, as propriedades físicas e químicas podem diferir significativamente das encontradas em clusters compostos por apenas um elemento, devido ao efeito sinérgico resultante dessa combinação (FERRANDO, 2008). Esses efeitos sinérgicos podem levar a uma maior estabilização das estruturas e a uma maior reatividade, dependendo das combinações de elementos específicos (GUEDES-SOBRINHO, 2015; FERRARI, 2018).

Certas geometrias, como a icosaédrica (ICO), permitem que os átomos de um cluster se organizem em camadas atômicas ao redor de um átomo central, conferindo alta simetria e resultando em números específicos de átomos mais estáveis, os chamados "números mágicos" (BALETTI, 2005). No caso da geometria ICO, os números mágicos começam em 13 e seguem uma sequência de preenchimento que inclui 55, 147, entre outros.

Clusters com estruturas simétricas, como a ICO, podem apresentar uma distribuição de carga uniforme, devido ao preenchimento das camadas eletrônicas dos átomos constituintes e à formação de uma distribuição eletrônica quase esférica (KHANNA, 2017). Esse comportamento permite que os NCs apresentem características eletrônicas semelhantes às de átomos isolados, imitando a organização dos orbitais atômicos (KHANNA, 2017; GILMOUR, 2019). Nesse contexto, os NCs podem se comportar como superátomos, nos quais os elétrons de valência se reorganizam em novos orbitais, semelhantes aos orbitais atômicos, e são representados pelas letras S, P, D, F, correspondendo aos níveis eletrônicos desse novo arranjo.

Neste trabalho, investigamos o comportamento de superátomos em NCs bimetálicos de geometria ICO, formados por $MT@Ti_{12}$, $MT@Zr_{12}$ e $MT@Hf_{12}$, onde MT representa metais de transição das séries 3d, 4d e 5d. Introduzimos um metal de transição no interior do icosaedro para alterar o comportamento magnético dessas estruturas. Essa alteração está relacionada ao preenchimento das

camadas eletrônicas, evidenciando o comportamento de superátomo nesses sistemas.

2. METODOLOGIA

A metodologia empregada neste trabalho consistiu em cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG & KOHN, 1964; KOHN & SHAM, 1965). Utilizamos o funcional de troca e correlação PBE (PERDEW et al., 1996) para descrever as interações eletrônicas. As simulações computacionais foram realizadas utilizando o pacote *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) (KRESSE et al., 1993; 1996), que emprega o método do Projetor de Ondas Aumentadas (PAW) (BLÖCHL, 1994).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo inicialmente focou na otimização estrutural de clusters de 13 átomos de 30 metais de transição (B_{13}) em duas configurações: uma ICO e outra com a geometria de mais baixa energia (LOW), conforme descrito por Piotrowski (2012). Esses cálculos foram realizados sem imposições de simetria espacial ou restrições de spin. Após a otimização, selecionamos os clusters com momento magnético total (m_T) e com o momento magnético previsto pelas regras de Hund (m_T^H). Buscamos identificar sistemas em que o momento magnético coincidisse com o previsto pelas regras de Hund ($m_T = m_T^H$), pois isso indicaria um preenchimento adequado dos orbitais de superátomos.

Calculamos, então, a energia relativa total entre os sistemas com m_T^H e m_T ($\Delta E_{\text{tot}}^{\text{ICO/LOW}} = \Delta E_{\text{tot}}^{\text{ICO/LOW}}(m_T^H) - \Delta E_{\text{tot}}^{\text{ICO/LOW}}(m_T)$). Os resultados mostraram que, para a maioria dos clusters, os sistemas com m_T^H não se encontram no estado fundamental, exceto quando $\Delta E_{\text{tot}}^{\text{ICO/LOW}} = 0$, indicando que as geometrias ICO ou LOW possuem preenchimento de camadas eletrônicas que obedecem às regras de Hund, conforme ilustrado na Tabela 1. Clusters formados por Ti_{13} , Zr_{13} , Hf_{13} , Mo_{13} e Hg_{13} apresentaram momentos magnéticos consistentes com as regras de Hund, e esses sistemas tiveram a geometria ICO como a de mais baixa energia. Além disso, observou-se que os elementos do grupo 4 compartilham o mesmo momento magnético ($6 \mu_B$).

B_{13}	N_{val}	Camada Eletrônica	$m_T^H (\mu_B)$	$m_T^{\text{ICO}} (\mu_B)$	$\Delta E_{\text{tot}}^{\text{ICO}} (\text{eV})$	$m_T^{\text{LOW}} (\mu_B)$	$\Delta E_{\text{tot}}^{\text{LOW}} (\text{eV})$
Sc-Y-Lu	39	2P ⁵	1	19 / 19 / 13	1.76 / 1.10 / 1.19	19 / 19 / 1	1.13 / 1.10 / 0.00
Ti-Zr-Hf	52	1G ¹²	6	6 / 6 / 6	0.00 / 0.00 / 0.00	6 / 6 / 6	0.00 / 0.00 / 0.00
V-Nb-Ta	65	2D ⁷	3	7 / 7 / 7	0.30 / 0.10 / 0.01	3 / 3 / 1	0.00 / 0.25 / 0.24
Cr-Mo-W	78	1H ⁸	8	58 / 8 / 4	0.09 / 0.00 / 0.26	0 / 0 / 2	0.63 / 0.56 / 1.49
Mn-Tc-Re	91	1H ²¹	1	47 / 1 / 13	7.14 / 0.00 / 1.53	1 / 1 / 5	0.00 / 0.00 / 0.11
Fe-Ru-Os	104	2F ¹²	2	44 / 20 / 2	9.73 / 0.53 / 0.00	44 / 2 / 4	4.71 / 0.00 / 0.06
Co-Rh-Ir	117	1I ¹⁵	5	31 / 17 / 5	4.18 / 1.13 / 0.00	27 / 9 / 3	1.85 / 0.15 / 0.09
Ni-Pd-Pt	130	1I ¹⁸	8	8 / 8 / 2	0.00 / 0.00 / 0.10	10 / 6 / 2	0.21 / 0.27 / 0.66
Cu-Ag-Au	143	2G ⁵	5	5 / 5 / 5	0.00 / 0.00 / 0.00	1 / 1 / 1	2.04 / 2.11 / 1.91
Zn-Cd-Hg	156	2G ¹⁸	0	0 / 0 / 0	0.00 / 0.00 / 0.00	0 / 0 / 0	0.00 / 0.00 / 0.00

Tabela 1: Sistemas B_{13} , número de elétrons de valência ($s+d$) (N_{val}), última camada eletrônica ocupada, momento magnético total previsto pelas regras de Hund (m_T^H), momento magnético total obtido pelos cálculos de DFT ($m_T^{\text{ICO/LOW}}$) e a energia relativa total entre os dois momentos magnéticos ($\Delta E_{\text{tot}}^{\text{ICO/LOW}}$).

Após determinar que os elementos do grupo 4 exibem preenchimento de orbitais característicos de superátomos, substituímos o átomo central da estrutura ICO por MT das séries 3d, 4d e 5d, conforme mostrado na Figura 1a. O átomo central atua como dopante, alterando o momento magnético sem modificar significativamente a estrutura, graças à alta simetria da configuração ICO. A dopagem altera as ocupações eletrônicas dos clusters, resultando em variações no número de elétrons com spins desemparelhados, conforme ilustrado na Figura 1b.

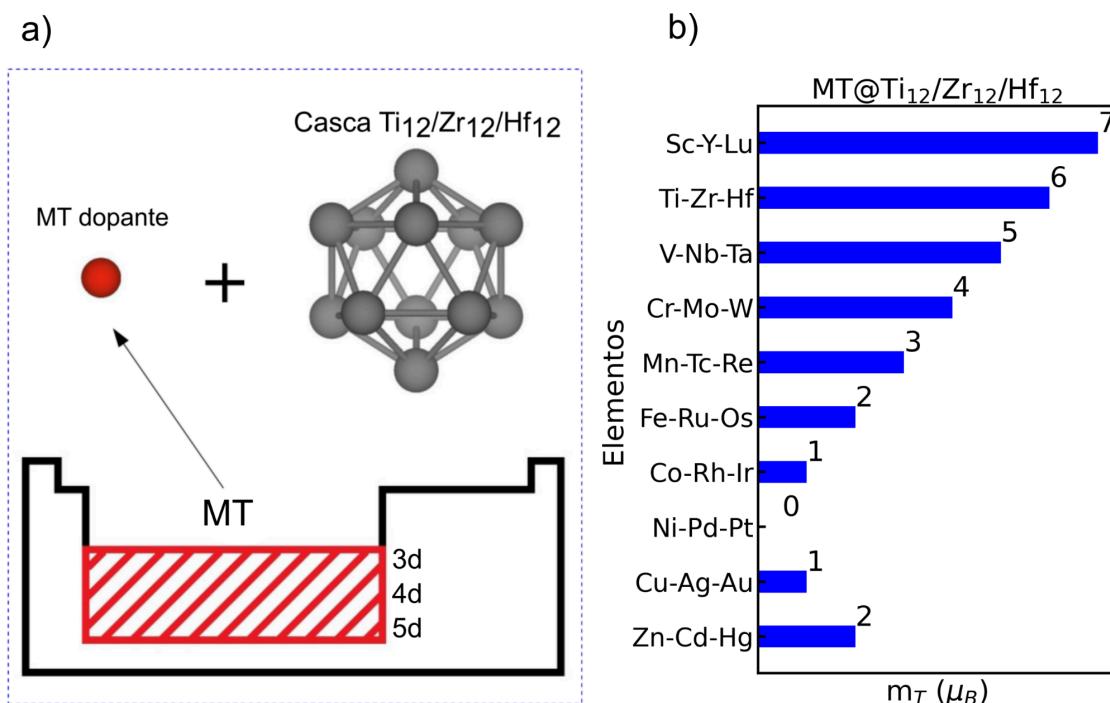


Figura 1: (a) Esquema de dopagem de gaiolas da estrutura com um MT das séries 3d, 4d e 5d; (b) momento magnético para cada nova estrutura formada após a dopagem.

Além das análises sobre o momento magnético total dos clusters, realizamos uma avaliação energética dos NCs. Observou-se que o átomo dopante interage fortemente com a casca de 12 átomos (gaiola), distorcendo a estrutura minimamente. Essa interação robusta contribui para a estabilização energética do cluster, mantendo a estrutura ICO. Também foi possível comparar a estabilidade energética dos clusters com algumas propriedades cristalinas que influenciam a formação desses sistemas. Um exemplo é a energia de coesão, que, para a maioria dos sistemas, é maior para os metais dopantes do que para os elementos da casca, favorecendo a ocupação da posição central do cluster. Além disso, o raio atômico, quando menor em relação aos átomos da casca, também favorece a formação dessas estruturas. Finalmente, a diferença de eletronegatividade entre os átomos do sistema, representada pela força coulombiana, favorece a estabilização da estrutura.

Essas observações permitiram desenvolver um modelo de regressão linear para a energia de ligação em função dessas propriedades cristalinas. Os resultados mostraram que a energia de ligação calculada pelo modelo ficou muito próxima da obtida pelos cálculos *ab initio*, indicando que as propriedades cristalinas têm uma influência significativa na estabilização das estruturas. Além de revelar que os casos com maior discrepância em relação ao modelo, devem

ter sua explicação contabilizada por efeitos puramente associados ao comportamento de superátomos.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, conduzimos um estudo sobre os efeitos da dopagem em nanoclusters icosaédricos de 13 átomos formados por Ti, Zr e Hf. Os resultados indicam que esses sistemas exibem comportamento de superátomo, decorrente da distribuição eletrônica que segue o preenchimento orbital de acordo com as regras de Hund. Verificamos que o comportamento magnético dos clusters pode ser modificado pela introdução de um átomo dopante de metal de transição na estrutura, o que permite aumentar ou diminuir o momento magnético, conferindo controle sobre essa propriedade. Além disso, observou-se que a estabilidade dos sistemas está fortemente relacionada às suas propriedades cristalinas, o que foi confirmado por um modelo de regressão linear desenvolvido a partir dessas propriedades.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALETTO, Francesca; FERRANDO, Riccardo. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Reviews of Modern Physics**, v. 77, n. 1, p. 371-423, 2005.
- FERRANDO, Riccardo; JELLINEK, Julius; JOHNSTON, Roy L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 108, n. 3, p. 845-910, 2008.
- FERRARI, Piero et al. Tuning the reactivity of small metal clusters by heteroatom doping. **Accounts of Chemical Research**, v. 51, n. 12, p. 3174-3182, 2018.
- GUEDES-SOBRINHO, Diego et al. Structure, electronic, and magnetic properties of binary Pt_nTM_{55-n} ($TM = Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) nanoclusters: A density functional theory investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 27, p. 15669-15679, 2015.
- GILMOUR, James Thomas Alan; GASTON, Nicola. On the involvement of d-electrons in superatomic shells: the group 3 and 4 transition metals. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 21, n. 15, p. 8035-8045, 2019.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review B**, v. 864, p. 136, 1964.
- 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.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review A**, v. 40, p. 11331, 1965.
- PIOTROWSKI, Mauricio J.; PIQUINI, Paulo; DA SILVA, Juarez LF. Density functional theory investigation of 3 d, 4 d, and 5 d 13-atom metal clusters. **Physical Review B**, v. 81, n. 15, p. 155446, 2010.
- REBER, Arthur C.; KHANNA, Shiv N. Superatoms: electronic and geometric effects on reactivity. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 2, p. 255-263, 2017.
- ZHAO, Jijun et al. Endohedrally doped cage clusters. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 17, p. 9021-9163, 2020.