

## ESTUDO COMPUTACIONAL DE SUBNANOCLUSTERS BINÁRIOS DE COBRE COM METAIS DE TRANSIÇÃO DA SÉRIE 4D

LEONARDO PAIVA CONTRERAS<sup>1</sup>; JOÃO MARCOS T. PALHETA<sup>2</sup>;  
WANDERSON S. ARAÚJO<sup>3</sup>; MAURÍCIO J. PIOTROWSKI<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – leopaivacont@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – joaopalheta@outlook.com.br

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – wandersonsouza392@gmail.com

<sup>4</sup>Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

A nanociência estuda a manipulação de materiais em escala nanométrica (1 nanômetro =  $10^{-9}$  m), onde as propriedades físico-químicas se diferenciam significativamente das observadas em materiais macroscópicos (*bulk*). Entre os nanomateriais, destacam-se os nanoclusters de metais de transição (MTs), que são aglomerados atômicos de dimensões nanométricas ou subnanométricas, cujas propriedades eletrônicas são fortemente influenciadas pelos elétrons das camadas eletrônicas *d*. Essas propriedades afetam diversos aspectos, como a condução elétrica, a eficiência catalítica, a estabilidade estrutural e o comportamento magnético (BALETTI, 2005). A compreensão de como a redução dimensional e a consequente variação na relação superfície-volume (S/V) afetam essas propriedades em subnanoclusters monometálicos e bimetálicos é essencial para a otimização de suas aplicações em catálise e em tecnologias avançadas.

Subnanoclusters bimetálicos de MTs podem apresentar efeitos sinérgicos, combinando as propriedades de diferentes metais para amplificar características desejáveis, como a atividade catalítica (BATISTA et al., 2019). Combinações específicas, como Paládio (Pd) e Ouro (Au), por exemplo, também favorecem uma maior estabilização estrutural. MTs da série 4d (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd), embora não magnéticos em suas formas *bulk*, devido ao emparelhamento de spins, podem exibir magnetismo na constituição de pequenos clusters, devido à presença de elétrons desemparelhados e ao surgimento de momentos magnéticos quando os tamanhos dos clusters são reduzidos (CHAVES, 2017).

Neste trabalho, investigamos subnanoclusters unários e binários de MTs, com ênfase no cobre (Cu), combinado com MTs da série 4d (Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd), em composições de 2, 4 e 6 átomos. O Cu é um metal de baixo custo, e nossa abordagem busca identificar combinações com efeitos sinérgicos em comparação a MTs mais caros. Assim, os subnanoclusters monometálicos (unários) são compostos exclusivamente de Cu ou MTs da série 4d, enquanto os bimetálicos (binários) possuem uma composição de 50% Cu e 50% MTs da série 4d. O estudo se concentra em propriedades como energia de ligação ( $E_b$ ), momento magnético total ( $m_{tot}$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ), número de coordenação efetivo (ECN), além da análise das frequências vibracionais, com o intuito de verificar se as estruturas correspondem a mínimos locais estáveis.

### 2. METODOLOGIA

A metodologia utilizada baseou-se em cálculos de mecânica quântica fundamentados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (Kohn & Sham, 1965). Para a descrição das interações de troca e correlação, empregou-se o funcional PBE, acrescido da correção de longo alcance para interações de van der Waals.

(D3). Todas as simulações foram realizadas utilizando o pacote computacional *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP) (Kresse et al., 1996), que implementa o método PAW (*Projector Augmented Wave*) para a resolução das equações de Kohn-Sham.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O estudo foi iniciado com a otimização das estruturas monometálicas dos subnanoclusters contendo 2, 4 e 6 átomos, tendo como referência o trabalho de Chaves et al. (2017). A partir dessas otimizações, construímos os subnanoclusters bimetalicos, compostos por 50% de átomos de Cu e 50% de outros MTs da série 4d. Essa combinação gerou diversos isômeros estruturais, dos quais selecionamos aqueles de menor energia, correspondentes aos sistemas mais estáveis. As estruturas selecionadas estão ilustradas na Figura 1.

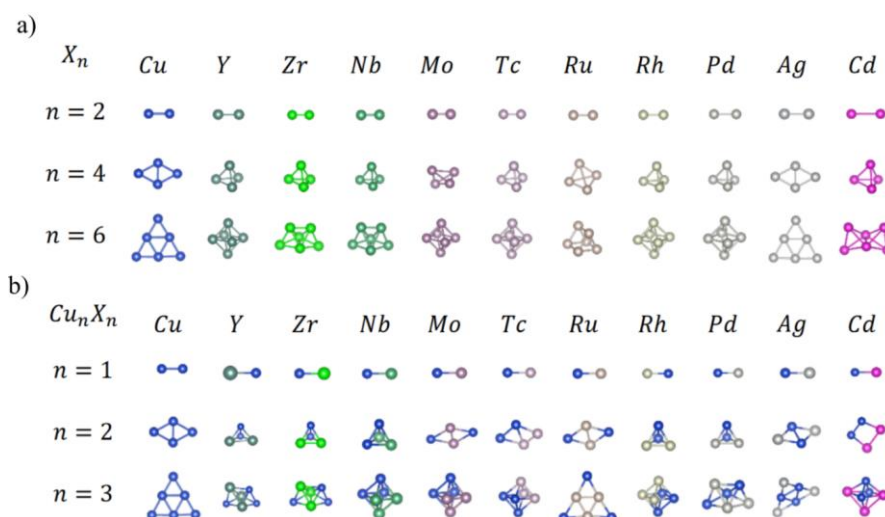


Figura 1: Estruturas de mais baixa energia para (a) os sistemas monometálicos e para (b) os sistemas bimetalicos.

Após essa seleção, realizamos cálculos de frequências vibracionais para verificar se as estruturas correspondem a mínimos locais na superfície de energia potencial. Para os sistemas diatômicos, foi identificada uma única frequência vibracional, enquanto os sistemas não lineares exibiram  $3N-6$  frequências vibracionais. Todas as frequências obtidas são reais e positivas, indicando que os sistemas representam mínimos locais, conforme apresentado na Figura 2. Os modos vibracionais obtidos também atuam como uma "impressão digital", fornecendo uma assinatura específica para cada sistema.

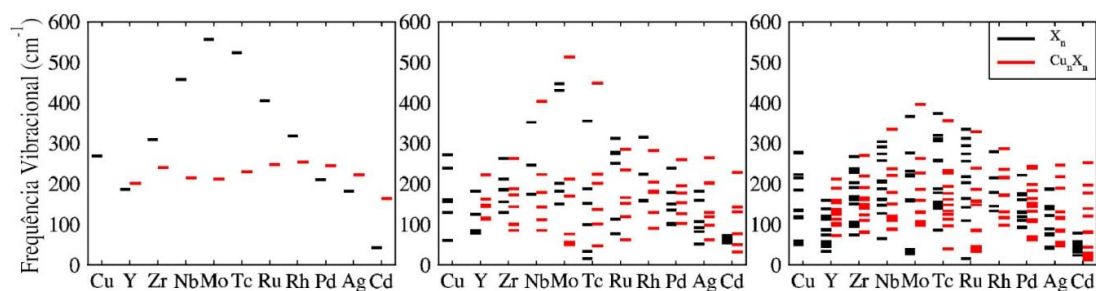


Figura 2: Frequências vibracionais dos clusters monometálicos ( $X_n$ ) e bimetalicos ( $Cu_n X_n$ ) de acordo com a Tabela Periódica.

A estabilidade energética dos subnanoclusters foi analisada por meio da energia de ligação ( $E_b$ ), a qual reflete o quão estáveis são os sistemas. Valores negativos indicam estabilidade energética, enquanto valores positivos indicam que os sistemas não se formariam espontaneamente. Observamos que todas as combinações estudadas são energeticamente estáveis. Notamos também que a combinação com Cu tende a aumentar a estabilidade dos sistemas do início até o centro da série, e a reduzir a estabilidade do centro para o final da série, sugerindo um efeito sinérgico. Além disso, observamos que clusters com um maior número de átomos apresentam maior estabilidade, o que pode estar relacionado à maior ocupação dos estados eletrônicos  $d$  dos MTs, como mostrado na Figura 3.

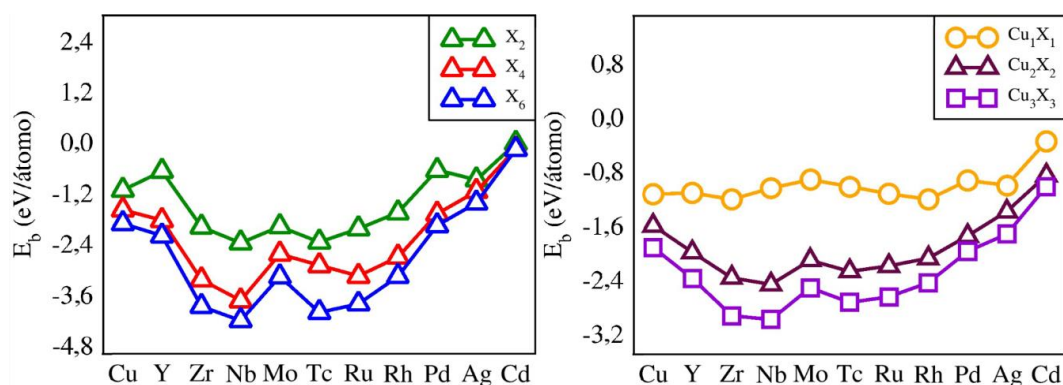


Figura 3: Energia de ligação ( $E_b$ ) dos subnanoclusters monometálicos (esquerda) e bimetalícos (direita), com tamanhos de 2, 4 e 6 átomos.

O comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) correlaciona-se diretamente com a estabilidade dos sistemas: sistemas mais estáveis apresentam menores comprimentos de ligação. À medida que a estabilidade energética aumenta, os comprimentos de ligação diminuem. O número de coordenação efetivo (ECN) foi utilizado para comparar as distorções estruturais entre os sistemas mono e bimetalícos. Observamos que as distorções estruturais são mínimas à medida que a composição dos sistemas aumenta, indicando que a geometria dos clusters não é significativamente afetada pela substituição de átomos, como evidenciado na Figura 4.

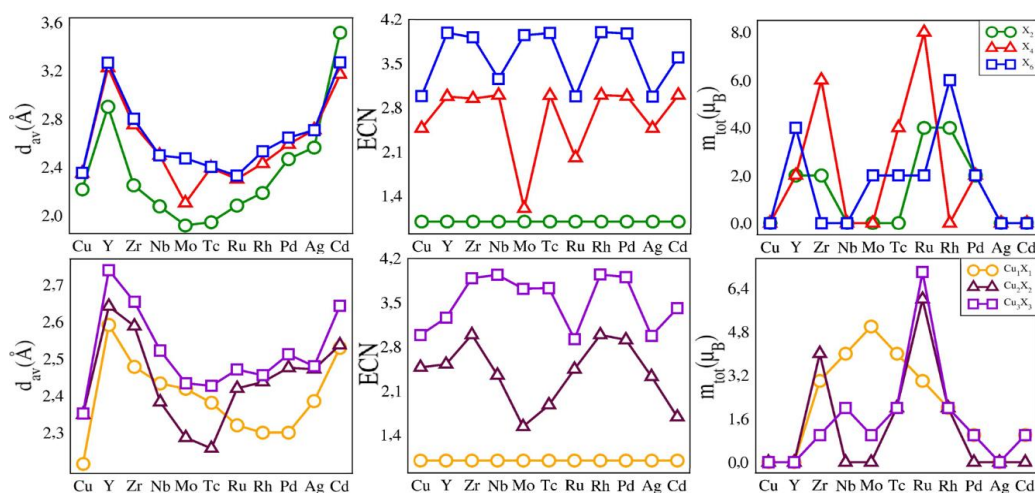


Figura 4: Comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ), número de coordenação efetivo (ECN) e momento magnético total ( $m_{tot}$ ) dos subnanoclusters monometálicos e bimetalícos com 2, 4 e 6 átomos em função do número atômico.

Por fim, o momento magnético total ( $m_{\text{tot}}$ ) dos subnanoclusters, representado na Figura 4, é determinado pelo número de elétrons com spins desemparelhados nas ocupações eletrônicas. Observamos que o momento magnético varia entre os diferentes sistemas, sugerindo que ele é fortemente influenciado pela estrutura atômica e eletrônica, assim como, pela composição dos clusters.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste estudo, utilizando a DFT, investigamos as propriedades eletrônicas, estruturais e vibracionais dos subnanoclusters de metais de transição. Nossos resultados indicam que os sistemas estudados apresentam estabilidade energética significativa, com frequências vibracionais moderadas, sugerindo a formação de ligações estáveis e controladas. A combinação de Cu com MTs da série 4d mostrou um impacto relevante na distribuição eletrônica e na estabilidade estrutural dos sistemas. Alguns dos subnanoclusters apresentaram momentos magnéticos, atribuídos ao desemparelhamento de elétrons nos orbitais  $d$ , enquanto outros não exibiram tais propriedades magnéticas, possivelmente devido ao tamanho reduzido dos clusters. Concluimos que os subnanoclusters unários e binários estudados aqui, detentores de momento magnético, são candidatos promissores para aplicações em catálise de baixa energia, enquanto aqueles sem momento magnético, devido à sua elevada estabilidade, podem ser mais adequados para reações em condições extremas.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALETTI, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Reviews of Modern Physics**, v. 77, p. 371-423, 2005.
- BATISTA, K. E. A.; DA SILVA, J. L. F.; PIOTROWSKI, M. J. Adsorption of CO, NO, and H<sub>2</sub> on the Pd<sub>n</sub>Au<sub>55-n</sub> 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.
- 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<sub>n</sub> Systems for n = 2 - 15): a Density Functional Theory Investigation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 23, p. 15484-15502, 2017.
- 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.
- MENDES, P. C. D.; JUSTO, S. G.; MUCELINI, J.; SOARES, M. D.; BATISTA, K. E. A.; QUILLES, M. G.; PIOTROWSKI, M. J.; DA SILVA, J. L. F. Ab initio Insights into the Formation Mechanisms of 55-Atom Pt-Based Core-Shell Nanoalloys. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, p. 1158, 2019.
- 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.