

INTRODUÇÃO AO ESTUDO DE NANOCLUSTERS POR SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL: O CASO DO ESCÂNDIO (2 A 15 ÁTOMOS)

JESUS F. PAZ¹; WANDERSON S. ARAÚJO²
JOÃO MARCOS T. PALHETA³; MAURÍCIO J. PIOTROWSKI⁴

¹Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – pazzje08@gmail.com

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

³Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – joaopalheta@outlook.com.br

⁴Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A nanociência é um campo que investiga os princípios fundamentais de moléculas e estruturas em escala nanométrica. Devido à sua ampla gama de aplicações, essa área permeia diversos ramos do conhecimento, incluindo Física, Química, Biologia, Engenharia e Medicina. Entre os vários tipos de nanomateriais, destacam-se os nanoclusters (NCs), que são aglomerados de átomos cuja composição pode variar de alguns até centenas de átomos. Esses sistemas são de grande importância para a nanociência, pois não possuem tamanho ou composição fixa, permitindo que sejam formados por diversos elementos químicos da Tabela Periódica. Os nanoclusters podem ser homogêneos ou heterogêneos, neutros ou carregados, e são mantidos por diferentes tipos de interações, resultando em geometrias variadas e, conseqüentemente, em diferentes níveis de estabilidade (BALETTI, 2005).

Dentre os nanoclusters mais estudados, destacam-se aqueles formados por metais de transição (MTs), que apresentam propriedades distintas de suas estruturas cristalinas e uma elevada razão superfície/volume. Essa característica os torna promissores para aplicações em catálise, sistemas de liberação de fármacos (*drug delivery*) e outros usos. O escândio (Sc), um metal de transição descoberto pelo químico sueco Lars Fredrik Nilson em 1870, apresenta características notáveis: é um elemento de baixa densidade em comparação com outros metais, com ponto de fusão de 1541 °C e ponto de ebulição de 2836 °C. Devido ao seu custo e disponibilidade, classifica-se como um elemento de terras raras e está localizado no grupo 3 da Tabela Periódica, acima do ítrio (Y), no início da série 3d dos MTs.

Como MT, o escândio apresenta diferentes estados de oxidação, o que lhe confere a capacidade de formar ligações com diversos elementos químicos, permitindo a adoção de diferentes cargas. Estudos recentes têm explorado as propriedades dos nanoclusters à base de escândio, especialmente o óxido de escândio (Sc₂O₃), cujo potencial se revela promissor em várias áreas da ciência e tecnologia. O óxido de escândio tem chamado a atenção devido ao seu alto índice de refração (nH = 2,0 em λ = 300 nm), amplo *band gap* (5,7 eV), elevado ponto de fusão (2485 °C) e significativo corte ultravioleta (215 nm) (HOSSEINI, 2018). Mais recentemente, a incorporação de Sc₂O₃ em sensores de NO_x e CO₂, bem como em cátodos para tubos de raios catódicos de alta resolução e alto brilho, tem despertado interesse científico (HOSSEINI, 2018).

Neste trabalho, investigamos de maneira introdutória, as principais propriedades básicas dos nanoclusters de escândio contendo de 2 a 15 átomos, com o objetivo de elucidar suas potenciais aplicações catalíticas. Para tanto,

realizamos um estudo atomístico utilizando simulações computacionais baseadas em mecânica quântica.

2. METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido com base em cálculos atomísticos quânticos, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (Hohenberg & Kohn, 1964; Kohn & Sham, 1965). Para descrever o funcional de troca e correlação, empregamos a parametrização PBE, incluindo a correção de van der Waals PBE+D3 (Grimme) para representar interações de longo alcance. Os nanoclusters estudados, compostos por 2 a 15 átomos, foram otimizados utilizando o pacote computacional VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*), desenvolvido por Kresse et al. (1993, 1996), que adota o método PAW (*Projector Augmented Wave*) para a expansão dos orbitais de Kohn-Sham.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da otimização estrutural realizada por meio dos cálculos de DFT-PBE+D3, obtivemos as configurações de menor energia para os nanoclusters de Sc, variando de 2 a 15 átomos, conforme apresentado na Figura 1. Ao examinar as geometrias desses nanoclusters, observamos que, à medida que o número de átomos aumenta, as formas se tornam mais complexas e ordenadas, tendendo a uma geometria do tipo icosaedro nos clusters de maior tamanho. Além da visualização das configurações, extraímos diversas propriedades estruturais, energéticas e eletrônicas, incluindo a energia de ligação (E_b), o comprimento médio de ligação (d_{av}), o número de coordenação efetiva (ECN) e o momento magnético total (m_T), conforme ilustrado na Figura 2.

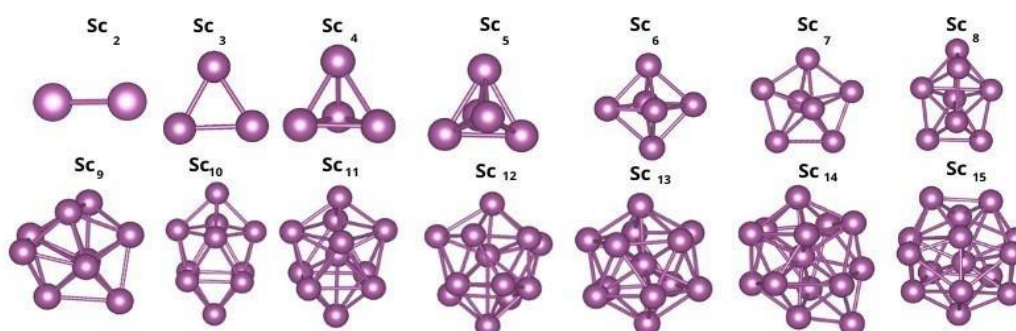


Figura 1: Configurações estruturais de mais baixa energia dos nanoclusters de Sc de 2 a 15 átomos.

A energia de ligação por átomo (dada em eV) e apresentada em módulo), que reflete a 'força' das ligações no nanocluster, está representada na Figura 2. Observamos que a magnitude de E_b aumenta com o crescimento do número de átomos no cluster, sugerindo que os nanoclusters maiores apresentam maior estabilidade, uma vez que a estrutura se torna mais fortemente ligada e requer mais energia para dissociar os átomos. Entretanto, a relação entre E_b e o número de átomos não é linear, apresentando oscilações que podem estar relacionadas a distorções resultantes de efeitos magnéticos que se manifestam à medida que o

número de átomos aumenta, aproximando-se das características de materiais em estado macroscópico (*bulk*).

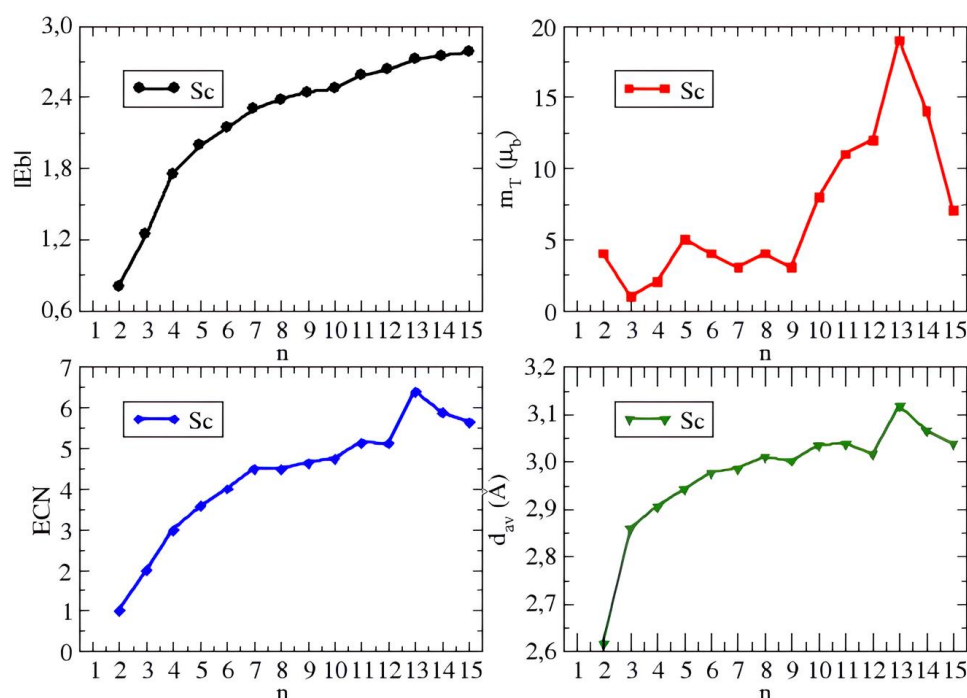


Figura 2: Módulo da energia de ligação ($|E_b|$, em eV), momento magnético total (m_T), número de coordenação efetivo (ECN) e comprimento médio de ligação (d_{av}) dos nanocluster Sc (de 2 a 15 átomos), em função do número de átomos.

Em relação às propriedades estruturais, tanto o ECN quanto o d_{av} demonstram um comportamento crescente com o aumento do tamanho do cluster. O comprimento médio de ligação aumenta continuamente, refletindo a expansão estrutural do cluster à medida que o número de átomos cresce. De forma semelhante, o ECN aumenta, já que o número de vizinhos atômicos se eleva com a adição de átomos, resultando em uma maior coordenação.

O momento magnético total dos nanoclusters está diretamente relacionado ao número de elétrons com spins desemparelhados, sendo que cada elétron desemparelhado contribui com $1 \mu_B$. Como os nanoclusters sempre apresentam um spin inteiro, o valor de m_T também é sempre um número inteiro. Contudo, ao contrário das demais propriedades, a variação do momento magnético total não segue um padrão regular, uma vez que depende exclusivamente do grau de desemparelhamento de elétrons. Essa variação irregular pode ser um indicativo de reatividade magnética nos nanoclusters, sugerindo potenciais aplicações em materiais magnéticos.

Em resumo, os resultados obtidos indicam que, com o aumento do número de átomos nos nanoclusters de escândio, há uma tendência para maior estabilidade estrutural e energética, acompanhada de variações no comportamento magnético. Isso aponta para a relevância desses sistemas em potenciais aplicações tecnológicas, particularmente em catálise e em materiais magneticamente ativos.

4. CONCLUSÕES

Este estudo preliminar sobre nanoclusters, com foco especial no Sc de 2 a 15 átomos, aprofundou a compreensão das propriedades eletrônicas e estruturais desses sistemas, utilizando a DFT como metodologia principal. Por meio dos cálculos realizados com o pacote computacional VASP e o funcional PBE, foram analisadas a energia de ligação, o comprimento médio de ligação, o número de coordenação efetiva e o momento magnético total desses nanoclusters. Os resultados demonstraram que a energia de ligação aumenta à medida que o número de átomos cresce, indicando uma estabilização energética nos clusters maiores. Este comportamento é atribuído à relação entre a superfície e o volume, que influencia diretamente a estabilidade e a reatividade dos nanoclusters. A variação no comprimento médio de ligação e no número de coordenação efetivo evidencia um ajuste na estrutura à medida que o número de átomos aumenta, refletindo diretamente em suas propriedades. A análise do momento magnético total revelou flutuações associadas ao número de elétrons desemparelhados, sugerindo uma possível aplicação magnética dos nanoclusters. Os resultados obtidos destacam a importância da determinação das propriedades globais dos nanoclusters e reforçam a eficácia da DFT como uma ferramenta poderosa para a modelagem e análise de sistemas em escala nanométrica. A capacidade de prever e compreender como diferentes tamanhos e composições afetam as características dos nanoclusters de escândio possui implicações significativas para o desenvolvimento de novas tecnologias, especialmente nas áreas de catálise e engenharia de materiais. Em conclusão, este estudo contribui preliminarmente para o avanço do conhecimento sobre os nanoclusters de escândio e abre novas possibilidades para investigações futuras, explorando o potencial desses materiais em diversas aplicações científicas e tecnológicas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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_n systems for $n = 2 - 15$): a density functional theory investigation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 19, n. 23, p. 15484 - 5502, 2017.
- BALETTI, F., & FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Reviews of Modern Physics**, v. 77, n 1, p. 371 - 423, 2005.
- HOSSEINI, S. et al. Investigação de propriedades estruturais e optoeletrônicas de nanoclusters de Sc_2O_3 : Um estudo DFT. **Physical Chemistry Research**, v. 6, n. 3, p. 493 - 504, 2018.
- 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.