

ESTUDO ESTRUTURAL E ENERGÉTICO DA INTERAÇÃO ENXOFRE-NANOCLUSTERS METÁLICOS DA SÉRIE 5d VIA DFT

RAIANE F. E MONTEIRO¹; KRYS E. A. BATISTA²; MAURÍCIO J. PIOTROWSKI³

¹ Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – rayanemonteiro04@gmail.com

² Instituto Federal do Amazonas – kebatista@gmail.com

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

1. INTRODUÇÃO

A nanociência tem se expandido significativamente no campo da Física, possibilitando estudos em escala nanométrica ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), na qual as propriedades físicas e químicas da matéria podem diferir substancialmente daquelas observadas em sistemas macroscópicos (FLORES et al., 2018). Nesse contexto, destacam-se os nanoclusters (NCs), agregados atômicos ou moleculares compostos por um número reduzido de átomos, nos quais efeitos de confinamento quântico tornam-se relevantes e impactam diretamente as propriedades eletrônicas, estruturais e ópticas dos materiais. Enquanto os NCs exibem níveis eletrônicos discretos, característicos do regime molecular, as nanopartículas maiores apresentam bandas eletrônicas contínuas, marcando a transição para o regime sólido (AIKEN; FINKE, 1999).

Diversos materiais podem ser estudados nessa escala, mas os NCs destacam-se por exibirem propriedades estruturais e eletrônicas únicas. Esses sistemas encontram-se em uma faixa intermediária entre partículas macroscópicas e átomos isolados (CAI et al., 2020). Entre eles, os NCs de metais de transição (MTs) são particularmente relevantes, pois suas estruturas e estabilidade dependem criticamente do número de átomos constituintes, os denominados “números mágicos”, os quais estão associados a arranjos geometricamente estáveis.

Dentre essas estruturas, as de simetria icosaédrica (ICO) são notáveis por sua alta simetria e estabilidade termodinâmica (AIKEN et al., 1999). Especificamente, a configuração icosaédrica de 13 átomos consiste em um átomo central circundado por 12 átomos distribuídos equidistantemente, formando uma estrutura compacta que permite múltiplos sítios de adsorção. Conforme o número de átomos aumenta, a fração de átomos na superfície diminui, seguindo o preenchimento sucessivo de camadas atômicas, correspondendo a números mágicos como 13, 55, 147, 309, entre outros (AIKEN et al., 1999).

Neste trabalho, empregam-se simulações baseadas na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para elucidar os processos atômicos envolvidos na interação entre enxofre e NCs metálicos, com o objetivo de estabelecer mecanismos de adsorção molecular de acordo com o Princípio de Sabatier (OOKA; HUANG, 2021). O estudo concentra-se em NCs de metais da série 5d, considerando três diferentes sítios de adsorção: *top*, *bridge* e *hollow*. As análises focaram nas propriedades estruturais e energéticas dos sistemas tanto na forma pura quanto após adsorção, visando à compreensão fundamental desses processos em nível atômico.

2. METODOLOGIA

A metodologia empregada neste trabalho baseia-se em cálculos de primeiros princípios realizados no âmbito da DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965). Para descrever os efeitos eletrônicos de troca e correlação foi utilizado o funcional de gradiente generalizado (GGA) na forma parametrizada por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) (PERDEW et al., 1996). Visando uma descrição mais acurada das interações de van der Waals, empregou-se a correção DFT-D3, proposta por Grimme et al. (2010). Adicionalmente, incluiu-se a correção de acoplamento spin-órbita (SOC) (KOELLING; HARMON, 1977) para considerar efeitos relativísticos relevantes em MTs pesados. As simulações foram realizadas utilizando o software VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) (KRESSE; FURTHMÜLLER, 1996), o qual implementa o método PAW (*Projector Augmented-Wave*) (BLÖCHL, 1994) para tratar os elétrons de caroço. Foram realizados testes de convergência rigorosos para determinar parâmetros computacionais essenciais, como a energia de corte para a base de ondas planas e a malha de pontos- \mathbf{k} no espaço recíproco, assegurando que os resultados obtidos estejam dentro de margens de erro numericamente aceitáveis e consistentes com dados disponíveis na literatura. Em nosso estudo, focamos em NCs metálicos com estrutura ICO da série 5d dos MTs. As geometrias foram otimizadas até que as forças residuais em cada átomo fossem inferiores a 0,01 eV/Å, e a convergência energética foi estabelecida em 10^{-6} eV entre duas etapas iterativas consecutivas. Todas as simulações consideraram condições de contorno periódicas, com uma região de vácuo mínima de 15 Å ao redor do cluster para evitar interações espúrias entre imagens periódicas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, foram realizados cálculos de otimização estrutural para NCs com geometria ICO da série 5d de MTs, a qual inclui elementos como platina (Pt) e irídio (Ir), amplamente utilizados em catálise automotiva e que apresentam efeitos relativísticos significativos. A Figura 1 ilustra as estruturas otimizadas obtidas com o protocolo PBE+D3+SOC. Para fins comparativos, cálculos adicionais foram realizados utilizando apenas o funcional PBE e com a correção de van der Waals (PBE+D3), permitindo uma análise robusta das propriedades estruturais e energéticas dos sistemas.

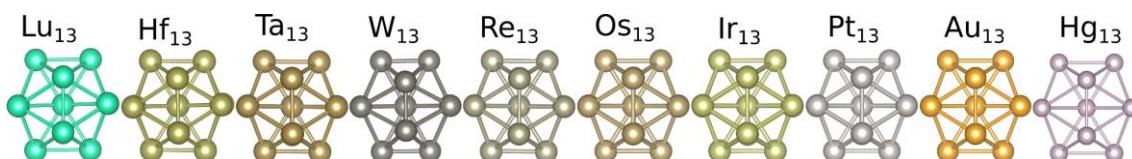


Figura 1: Estruturas ICO para os MTs da série 5d, obtidas utilizando o protocolo de cálculo PBE+D3+SOC. Fonte: próprio autor.

A energia de ligação (E_b), calculada para avaliar a estabilidade dos NCs, é apresentada na Figura 2. Os valores negativos observados ao longo da série confirmam a estabilidade termodinâmica dos clusters. Nota-se que a estabilidade varia sistematicamente com a ocupação dos orbitais d , seguindo o preenchimento dos estados ligantes e antiligantes. Esse comportamento é corroborado pela análise do comprimento médio de ligação (d_{av}). Elementos localizados no centro da

série, como rênio (Re) e ósmio (Os), exibem maior estabilidade, atribuída à presença de orbitais *d* semipreenchidos. As curvas de energia obtidas com os protocolos PBE, PBE+D3 e PBE+D3+SOC mostram tendências consistentes, indicando que as correções adicionais não alteram significativamente a energia de ligação.

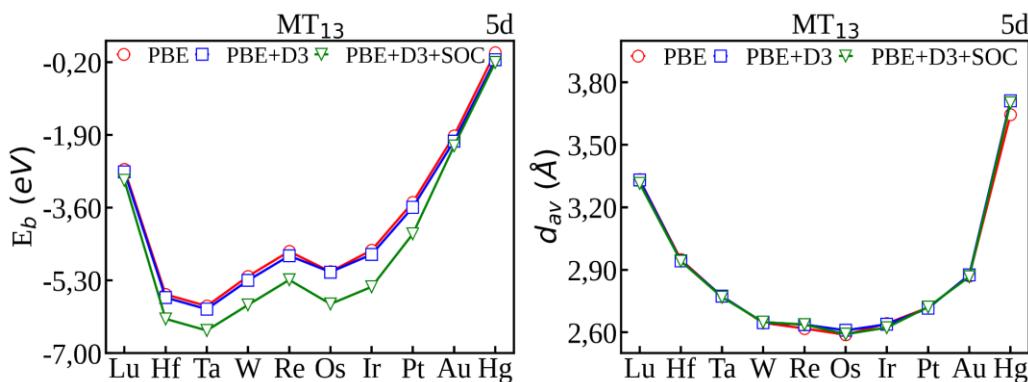


Figura 2: Energia de ligação (E_b) e comprimento médio de ligação (d_{av}) em função do número atômico, para a série 5d. Fonte: Acervo próprio.

A Figura 3 exibe as configurações mais estáveis resultantes da adsorção de enxofre sobre os NCs da série 5d, obtidas com o protocolo PBE+D3+SOC, complementadas por resultados de PBE e PBE+D3. A análise revela que, em muitos casos, como em S/Lu_{13} , S/Hf_{13} e S/Ta_{13} , a estrutura icosaédrica original é preservada. No entanto, distorções geométricas significativas são observadas em sistemas como S/W_{13} , S/Re_{13} , S/Os_{13} , S/Ir_{13} , S/Pt_{13} , S/Au_{13} e S/Hg_{13} , indicando que a adsorção de enxofre pode comprometer a simetria inicial do cluster.

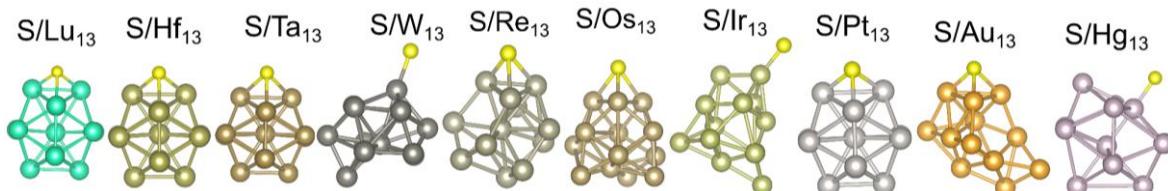


Figura 3: Estruturas ICO para os MTs da série 5d com adsorção de S. Fonte: Acervo próprio.

A energia de adsorção (E_{ads}), apresentada na Figura 4, quantifica a intensidade da interação entre o enxofre e os NCs. Seus valores variam na faixa de aproximadamente -1,2 a -26,0 eV, confirmando que o enxofre se adsorve fortemente aos clusters metálicos, podendo induzir rearranjos estruturais. Os maiores valores absolutos de E_{ads} ocorrem para elementos do centro da série, como Re, Os e Ir, refletindo interações S-NC particularmente estáveis. O comprimento médio de ligação d_{av} diminui progressivamente até atingir um mínimo no ósmio (Os), aumentando em seguida para elementos mais pesados, como Pt, Au e Hg.

Estes resultados fornecem *insights* valiosos sobre a relação entre estrutura eletrônica, estabilidade e reatividade em NCs de MTs funcionalizados com enxofre. Futuros trabalhos incluirão a extensão do estudo para elementos da série 3d de MTs, bem como investigações mais aprofundadas sobre os mecanismos de adsorção e as propriedades catalíticas desses sistemas.

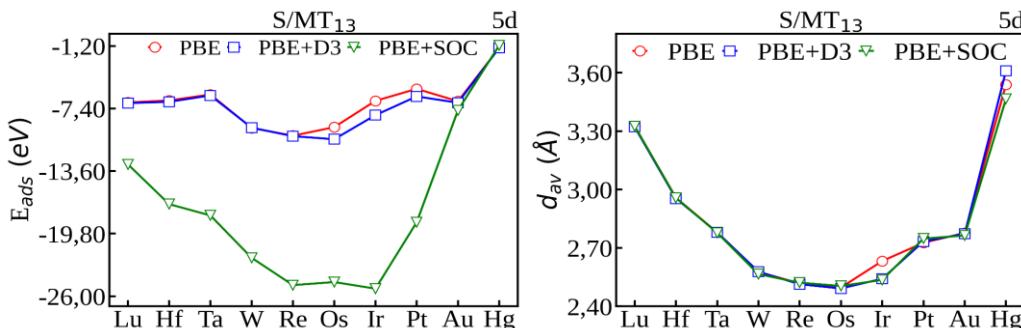


Figura 4: Energia de adsorção do S sobre os nanoclusters (E_{ads}) e comprimento médio de ligação (d_{avg}) para a série 5d em função do número atômico. Fonte: próprio autor.

4. CONCLUSÕES

Este trabalho apresentou uma investigação teórica baseada em cálculos de primeiros princípios sobre NCs metálicos da série 5d e suas interações com átomos de enxofre. Os resultados demonstram que, na ausência de adsorventes, as estruturas ICO são energeticamente estáveis para todos os MTs estudados, com energias de ligação negativas e tendências consistentes com a ocupação dos orbitais d . Após a adsorção de enxofre, observou-se que a interação é energeticamente favorável em todos os casos, destacando-se o fato do enxofre ser fortemente adsorvido aos NCs, podendo induzir distorções estruturais significativas, especialmente em sistemas contendo elementos do centro da série. Assim, nossos resultados reforçam a estreita relação entre a estrutura eletrônica, a geometria e a reatividade superficial dos NCs, destacando o papel crucial dos efeitos de preenchimento orbital e de simetria nas propriedades de adsorção.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FLORES, E. M. et al. Band alignment and charge transfer predictions of interfaces applied to solar cells: a PBE+U theoretical study. **Phys. Chem. Chem. Phys.** v. 20, n. 7, p. 4953-4961, 2018.
- AIKEN III, J. D.; FINKE, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. **J. Mol. Catal. A: Chem.**, v. 145, n. 1-2, p. 1-44, 1999.
- CAI, J. et al. Recent progress in noble metal nanocluster and single atom electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction. **J. Mater. Chem. A**, v. 8, n. 43, p. 22467-22487, 2020.
- OOKA, H; HUANG, J; EXNER, K. S. The Sabatier principle in electrocatalysis: Basics, limitations, and extensions. **Front. Energy Res.**, v. 9, p. 654460, 2021.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 864, p. 136, 1964.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev. A**, v. 40, p. 11331, 1965.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865, 1996.
- KOELLING, D. D.; HARMON, B. N. A technique for relativistic spin-polarised calculations. **J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.**, v. 10, n. 16, p. 3107, 1977.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio Molecular Dynamics for Open-shell Transition Metals. **Phys. Rev. B**, v. 48, p. 13115, 1993.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994.