

ESTUDO TEÓRICO DE SUBNANOLIGAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO DA SÉRIE 4d VIA DFT

JADE L. FERNANDES¹; KRYE E. A. BATISTA²; MAURÍCIO J. PIOTROWSKI³

¹Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – fernandes.l.jade@gmail.com

²Secretaria de Estado de Educação e Desporto (SEDUC-AM) – keabatista@gmail.com

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

1. INTRODUÇÃO

Nanoclusters (NCs) são aglomerados de poucos átomos ou moléculas em dimensão nanométrica e ligados por forças interatômicas. Materiais nesta configuração apresentam propriedades físico-químicas diferentes das que apresentariam seus respectivos sistemas cristalinos e que são fortemente influenciadas pelo ordenamento atômico, composição e tamanho do NC. (BALETTI & FERRANDO, 2005). Ligas metálicas são amplamente utilizadas na indústria pela praticidade em manipular ou ampliar as propriedades do composto variando proporção e composição. Nanoligas Subnanométricas, ou simplesmente Subnanoligas (NS), combinam as propriedades e principais características de diferentes metais nas constituições de NCs de poucos átomos, imprimindo uma gigantesca variedade de combinações (FERRANDO, 2008). Grande destaque é dado na literatura para as NS de Metais de transição (MTs), já que as mesmas incluem ainda maior variabilidade pois suas propriedades se tornam fortemente influenciadas pela camada d aberta, decorrendo em efeitos como fechamento de camada de eletrônica e outros efeitos colaborativos decorrentes das combinações de composições (ALONSO, 2000).

O tamanho nanométrico das NS faz com que experimentalmente seja possível somente determinar propriedades indiretas dos sistemas, como o espectro vibracional e momento magnético (BALETTI & FERRANDO, 2005). Deste modo, é necessário analisá-las através de modelos teóricos. Modelos de potenciais clássicos podem ser considerados “primeiras aproximações”, mas apenas aproximações baseadas em Mecânica Quântica consideram todos os aspectos constitucionais do sistema. Dentre as várias metodologias quantum-mecânicas disponíveis, destaca-se a Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* – DFT) (HOHENBERG & KOHN, 1964). A DFT consiste em uma poderosa ferramenta computacional que auxilia a resolução de problemas associados ao comportamento da matéria, utilizando a densidade eletrônica do sistema como variável-chave, ao contrário de outras metodologias baseadas em função de onda multieletrônica (KOHN & SHAM, 1965).

Um NC unário já apresenta uma enorme gama de isômeros estruturais, e com a adição de apenas um único novo elemento ao sistema faz essa gama de possibilidades aumentar exponencialmente. Surgem aqui isômeros estruturais e composicionais, chamados de *homotops* e *composomers* (FERRANDO, 2008). Neste trabalho, nos atentamos a NS baseadas no cobre (Cu) em combinação com outros MTs, em particular, os da série 4d.

2. METODOLOGIA

O trabalho se inicia com uma revisão da literatura, para ambientação a res-

peito do estado da arte, mas em particular, destaca-se o trabalho de Chaves *et al.* (2017). Os autores realizaram um estudo de NCs unários de 2 a 15 átomos para os 30 MTs, calculados através de DFT com polarização de *spin*, usando funcional de troca-correlação baseados na Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA) (Chaves *et al.*, 2017). A partir das estruturas geométricas obtidas neste estudo, construímos NCs unários e binários, com a seguinte regra composicional: $\text{Cu}_a\text{MT}_{2-a}$ ($a = 0, 1, 2$), $\text{Cu}_b\text{MT}_{4-b}$ ($b = 2a$) e $\text{Cu}_c\text{MT}_{6-c}$ ($c = 3a$), onde MT corresponde aos metais de transição da série 4d, sendo eles: Ítrio (Y), Zircônio (Zr), Nióbio (Nb), Molibdênio (Mo), Tecnécio (Tc), Rutênio (Ru), Ródio (Rh), Paládio (Pd), Prata (Ag) e Cádmio (Cd). Partimos das estruturas mais estáveis para Cu_2 , Cu_4 , Cu_6 , MT_2 , MT_4 e MT_6 , e introduzimos MT ao NC de Cu e Cu ao NC de MT.

Para a construção computacional das estruturas utilizamos o *software* Avogadro (HANWELL *et al.*, 2012), através do qual pudemos fazer uma primeira aproximação da geometria mais estável de cada NS através de campos de força clássicos e otimização via gradiente conjugado e, assim, identificar quais diferentes *homotops* cada NS produziu. As coordenadas destes sistemas foram então otimizadas através do pacote computacional VASP (*Vienna Ab Initio Simulation Package*) (KRESSE *et al.*, 1993 e 1996), o qual emprega cálculos de primeiros princípios baseados na DFT (HOHENBERG & KOHN, 1964 e KOHN & SHAM, 1965), fazendo uso do funcional de troca e correlação PBE (PERDEW, *et al.*, 1996).

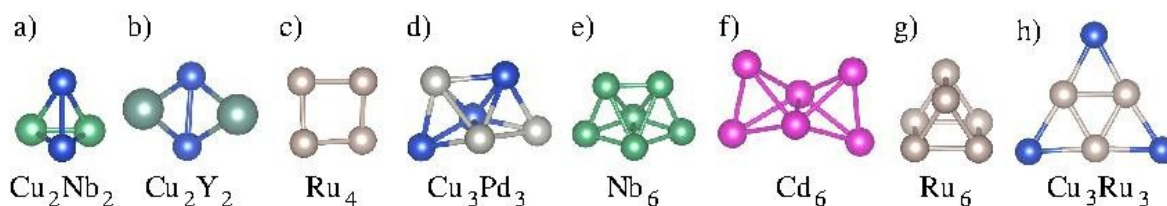
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1, apresentamos alguns dos sistemas estudados para ilustração, como Cu_2Nb_2 , Cu_2Y_2 , Ru_4 , Cu_3Pd_3 , Nb_6 , Cd_6 , Ru_6 e Cu_3Ru_3 . Procuramos estudar a estabilidade das ligas através das propriedades distância média de ligação (d_{av}), número de coordenação efetivo (*Effective Coordination Number* – ECN), energia média de ligação (E_b) e momento magnético (m_T). A evolução destas propriedades pode ser verificada na Figura 2.

A respeito do d_{av} observa-se um aumento com o crescimento do número de constituintes, com exceção do CuNb e CuMo que diminuem significativamente com 2 constituintes e aumentam novamente com 3. Observa-se também que os d_{av} das duas NS logo acima de CuMo e CuNb são CuRu e CuRh , que também têm orbital 5s dos MTs abertos, enquanto ligas de metais de orbitais mais completos como Cd, Pd e Y ficam com d_{av} maiores.

Associado ao d_{av} , também obtivemos o ECN, que é calculado com base no peso de cada ligação, onde ligações mais próximas têm maior peso e vice-versa. É uma medida de regularidade das geometrias. Para estruturas com dois constituintes o valor do ECN é 1,00, pois para uma única ligação, ambos os átomos contribuem igualmente. Para as NS com quatro e seis constituintes, há maior variação em função das diferentes estruturas obtidas. Nas estruturas com quatro constituintes observamos ECNs maiores para estruturas tetraédricas, enquanto para estruturas planares temos ECNs mais baixos. Nas estruturas planares ou quase planares observam-se valores intermediários. Todas as SN tetraédricas têm MT tetraédrico também, no entanto Y, Mo e Tc puros que têm SN tetraédrica, ao ligar com o Cu geram estruturas planares. Já para estruturas com seis constituintes, Pd, Y, Tc e Rh puros são octaedros. Zr e Nb são antiprismas tetragonais, Mo e Cd geram estruturas irregulares. Ru gera um prisma triangular e somente Ag e o próprio Cu são planares. Para as ligas, observamos que somente CuRh e CuTc permanecem octaedros, enquanto CuPd e CuY viram antiprismas tetraédricos. Nb, que é

Figura 1: Conjunto ilustrativo de geometrias mais estáveis energeticamente obtido através da otimização quantum-mecânica via DFT. a) Tetraedro; b) Roboedro; c) Quadrado Planar; d) Antiprisma Tetragonal (distorcido); e) Antiprisma Tetragonal (regular); f) Tetraedro duplo e compartilhado; g) Prisma Trigonal; h) Triângulo Planar.

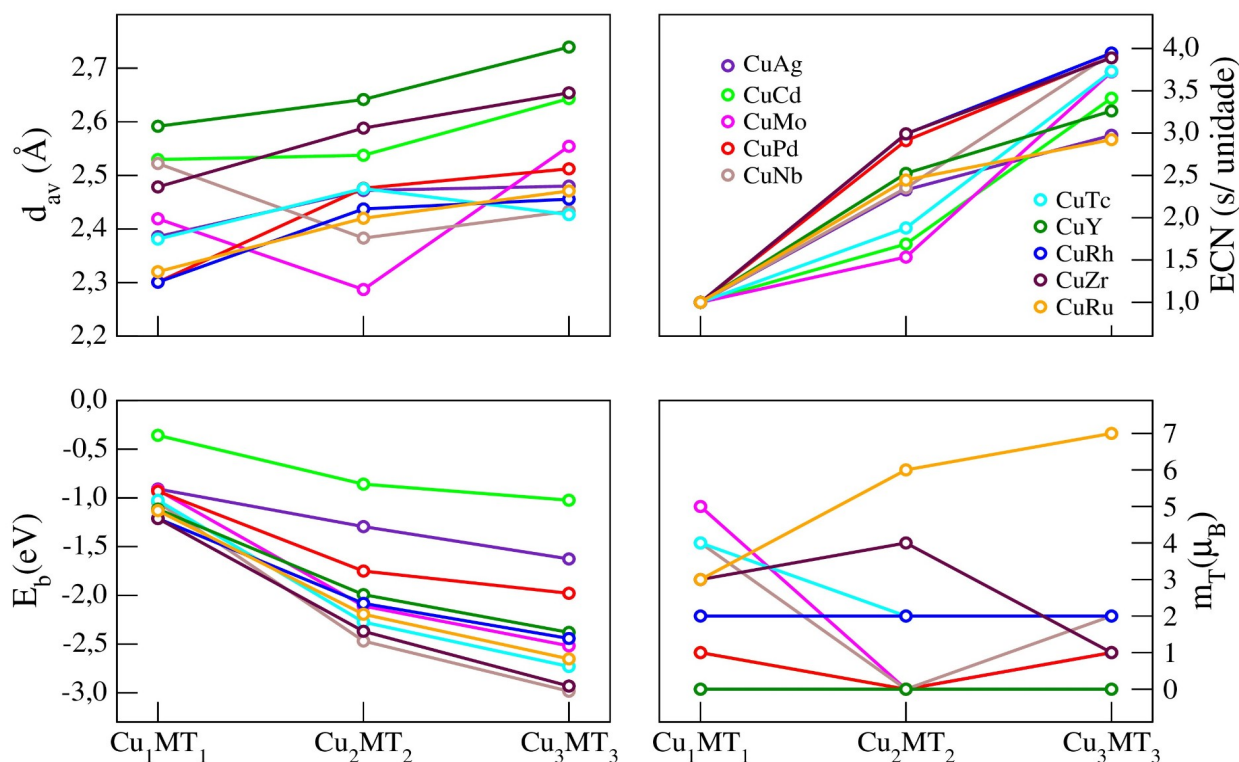


antiprisma tetraédrico, vira um octaedro na NS. Mo e Cd, que são irregulares, se tornam octaedros. Ru se torna planar, enquanto Ag permanece planar. Se observa regularidade maior para CuRh, CuZr e CuNb, enquanto para CuRu, CuAg, CuY e CuCd verificam-se estruturas menos regulares, como consta na Figura 1.

A energia de ligação (E_b) mede a estabilidade das ligações da NS. Pode-se perceber a relação desta propriedade com o d_{av} , onde para menores d_{av} ocorrem maiores E_b . Observamos menor estabilidade para ligas de Cd, Ag e Pd, e maior estabilidade para as ligas de CuNb, CuZr, CuTc e CuRu. As ligas de CuY, CuMo e CuRh apresentam valores intermediários.

Por fim, a última propriedade analisada para inferir a respeito da estabilidade foi o momento magnético, que é uma medida de como os sistemas poderiam interagir com campos magnéticos. Esta propriedade está relacionada com a quantidade de elétrons desemparelhados da camada de valência da estrutura. Observamos que a liga CuRu é particularmente magnética, enquanto as outras ligas apresentam valores que variam entre 0 e 2.

Figura 2: Propriedades das NS: comprimento médio de ligação (d_{av}), número de coordenação efetivo (ECN), energia de ligação (E_b) e momento magnético total (m_T), em função das nanoligas de CuMT com 2, 4 e 6 átomos.



4. CONCLUSÕES

É fácil atestar com os resultados apresentados que, de fato, são muitos os fatores que influenciam na estabilidade das NS. Os comprimentos de ligação das estruturas apresentam resultados em conformidade com o esperado com o crescimento da série. O ECN tem alta variação em função da irregularidade das geometrias, ainda que elas se aproximem de estruturas consideradas regulares, há comprimentos de ligação distintos. As NS de maior energia em módulo são consideradas as mais estáveis, sendo elas CuNb, CuZr, CuTc e CuRu. Para interatividade magnética medida através do m_T observamos que o CuRu, apesar de ter apresentado energia de ligação relativamente alta, estrutura regular e d_{av} relativamente pequeno, apresenta alta reatividade. Espera-se que com os próximos estudos das séries 3d e 5d seja possível determinar um padrão para o comportamento das NS.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, J. A. Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters. **Chemical Reviews**, v. 100, p. 637-677, 2000.

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 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. 15484-15502, 2017.

FERRANDO, R. *et al.* Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. **Chemical Reviews**, v. 108, p. 845-910, 2008.

HANWELL, M. D., CURTIS, D. E., LONIE, D. C. *et al.* Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. **Journal of Cheminformatics**, v. 4, p. 1-17, 2012.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review B**, v. 864, p. 136, 1964.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review A**, v. 40, p. 11331, 1965.

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.