

Investigação das Propriedades Estruturais, Energéticas, e Eletrônicas de Nanoligas de CuAl

Lucas Rodrigues da Silva

Felipe Orlando Morais João Paulo Almeida de Mendonça

Juarez L. F. da Silva

Instituto de Química de São Carlos (IQSC/USP)

e-mail: lucas.rigues@usp.br

Objetivos

Investigar via DFT-PBE nanoligas do tipo Cu_nAl_{55-n} (com $n = 6, 13, 20, 28, 35, 42$ e 49) e suas propriedades estruturais, eletrônicas e energéticas.

Métodos e Procedimentos

Foram geradas 200.000 estruturas aleatórias para cada composição, permutando os átomos nas geometrias de menor energia dos unários Al_{55} e Cu_{55} . Foram selecionadas 10 estruturas representativas via algoritmo de clusterização *k-means* utilizando os autovalores da matriz de Coulomb como descritor molecular.^[1] Além das estruturas aleatórias, foram construídas estruturas a partir de princípios físico-químicos como: *core-shell*, *shell-core*, estrutura tipo *onion*, tipo eutética e com átomos próximos ao eixo principal de inércia. Para os cálculos de Teoria do Funcional da densidade (DFT-PBE) foi utilizado o pacote FHI-Aims utilizando *light tier 2* como parâmetro de precisão dos orbitais atômicos centrados nos átomos (NAOs).^[2]

Resultados

A estrutura de Al_{55} possui geometria tetraédrica (THL), enquanto a estrutura de Cu_{55} possui geometria icosaédrica (ICO), como pode ser observado na Figura 1. Observa-se uma maior concentração de alumínio na superfície dos sistemas, isso ocorre pois o cobre tem um menor raio metálico em relação ao alumínio, o que favorece a presença de átomos de cobre

no interior do nanocluster. Um comportamento similar para nanoligas de platina foi relatado em trabalhos anteriores.^[3]

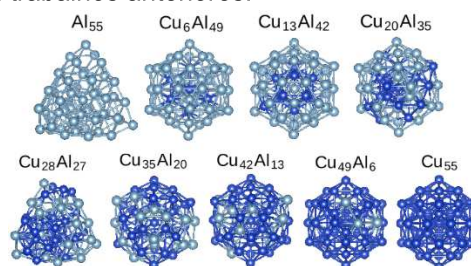


Figura 1: Estruturas de menor de energia do sistema $CuAl$, maior parte das estruturas de $CuAl$ possuem geometrias icosaédricas.

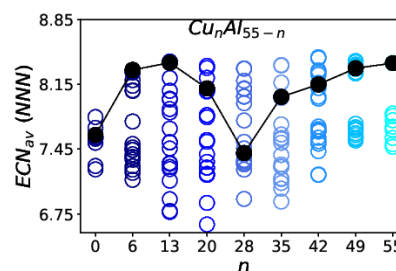


Figura 2: Gráfico do ECN_{av} em função da composição de Cu , os pontos pretos representam as estruturas de menor energia.

O número de coordenação efetivo médio (ECN_{av}) leva em consideração a coordenação entre todos os átomos presentes no nanocluster e auxilia na caracterização das geometrias. Ao analisar a Figura 2 pode-se observar que o ECN_{av} para a maioria das composições está próximo do número de

coordenação do Cu_{55} , cujo valor é 8.38 NNN (do inglês *number of nearest-neighbors*), confirmando a geometria icosaédrica observada. Somente a composição $\text{Cu}_{28}\text{Al}_{27}$ possui o ECN_{av} próximo a do Al_{55} (7.60 NNN), isto é, possui geometria similar a THL, porém distorcida.

A energia de excesso (E_{exc}) é uma medida da estabilidade desses sistemas, ela leva em conta uma média ponderada de cada elemento presente na nanoliga, dessa forma, quanto menor é o valor de energia de excesso, mais estável é a nanoliga. Na Figura 3, observa-se que a energia de excesso é negativa para todos os sistemas, e isso mostra que a nanoliga CuAl poderia ser sintetizada experimentalmente. A composição de $\text{Cu}_{43}\text{Al}_{12}$ já foi sintetizada e caracterizada, o que dá suporte aos resultados obtidos.^[4] Nota-se ainda que a composição de $\text{Cu}_{13}\text{Al}_{42}$ possui um valor mínimo de energia de excesso, no qual a geometria apresenta uma estrutura do tipo *onion*.

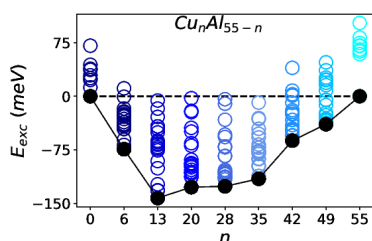


Figura 3: Gráfico do E_{exc} em função da composição de Cu , os pontos pretos representam as estruturas de menor energia.

Os efeitos de superfície e os efeitos quânticos de tamanho conferem às nanoligas propriedades distintas dos sistemas macroscópicos que podem ser utilizadas para o desenvolvimento de novos catalisadores.^[5] É possível notar na Figura 3 a carga de Hirshfeld da superfície (Q_{shell}) dos nanoclusters para várias composições da nanoliga CuAl . Para este sistema a superfície apresenta um caráter aniônico, podendo favorecer a adsorção de espécies carregadas positivamente, ou mesmo induzir um dipolo elétrico em espécies neutras - sendo um importante resultado para descoberta de novas vias catalíticas. Vale ressaltar que os cálculos realizados levam em conta que o sistema se encontra no vácuo, assim, algumas sínteses que levam adição de ligantes por exemplo podem apresentar cargas

na superfícies diferentes das obtidas neste trabalho.

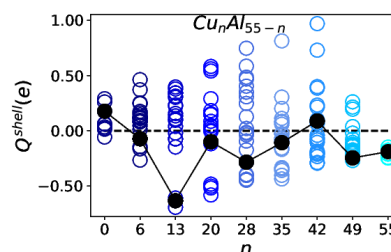


Figura 4: Gráfico do Q_{shell} em função da composição de Cu , os pontos pretos representam as estruturas de menor energia.

Conclusões

O sistema binário CuAl foi investigado por meio de cálculos DFT-PBE. Todas as composições apresentaram E_{exc} negativas para os mínimos globais putativos, demonstrando que são energeticamente favoráveis para serem sintetizadas experimentalmente. De forma geral para maioria das composições da nanoliga obteve-se geometrias icosaédricas, sendo que a única exceção foi para composição $\text{Cu}_{28}\text{Al}_{27}$, que possui geometria tetraédrica. Os sistemas apresentaram carga de Hirshfeld aniônica na superfície, sendo este um indicativo importante para futuras aplicações como desenvolvimento de novos catalisadores.

Referências Bibliográficas

- [1] Morais, F.; Andriani, K.; Da Silva, J.; *J. Chem. Inf. Model.* **2021**, 61, 3411-3420.
- [2] Blum, V.; Gehrke, R.; Hanke, F.; Havu, P.; Havu, V.; Ren, X.; Reuter, K.; Scheffler, M. *Comput. Phys. Commun.* **2009**, 180, 2175-2196.
- [3] Mendes, P. C. D.; Justo, S. G.; Mucelini, J.; Soares, M. D.; Batista, K. E. A.; Quiles, M. G.; Piotrowski, M. J.; Da Silva, J. L. F. *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 1158-1164.
- [4] Weßing, J.; Ganesamoorthy, C.; Kahlal, S.; Marchal, R.; Gemel, C.; Cador, O.; Da Silva, A. C. H.; Da Silva, J. L. F.; Saillard, J. Y.; Fischer, R. A. *Angew. Chem.* **2018**, 57, 14630-14634.
- [5] Moriai, T.; Tsukamoto, T.; Tanabe, M.; Kambe, T.; Yamamoto, K. *Angew. Chem.* **2020**, 59, 23051-23055.