

Investigação Computacional de Complexos NiGa

Linda Rodrigues Alves

Lucas Freitas Feitosa, Juarez L. F. Da Silva

Instituto de Química de São Carlos, USP, São Carlos, SP, Brasil.

linda_r@usp.br

Objetivos

Os complexos apresentam grande importância dada suas diversas aplicações [1, 2], em especial aqueles de níquel-gálio (NiGa) para catálise em reações de redução de CO_2 [3]. A presente pesquisa em andamento faz a investigação teórica de clusters de Ni_{12} , Ni_{14} , Ga_{12} e Ga_{14} , o que deve contribuir para o entendimento das alterações nas propriedades dessas estruturas quando os clusters passam a ser binários com 12 e 14 átomos e a compor complexos com ligantes $\text{C}_5(\text{CH}_3)_5$.

Métodos e Procedimentos

A pesquisa utilizou a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) com o software *Fritz Haber Institute ab initio molecular simulations* (FHI-aims) [4]. Inicialmente, foram otimizadas as estruturas de Ni_{12} , Ni_{14} , Ga_{12} e Ga_{14} , geradas pelo algoritmo *Cluster Assembler*, obtendo-se as propriedades estruturais e físico-químicas para 47 a 137 estruturas por composição. Os dados foram organizados em gráficos e tabelas com o XMGrace e o Overleaf, e as densidades eletrônicas dos clusters foram visualizadas com o VESTA.

Resultados

Com os cálculos realizados via DFT, pode-se obter as propriedades (1) estruturais como número de coordenação efetivo médio (ECN) e distância de ligação média (d_{av}) e (2)

físico-químicas, como energia de ligação (E_b), energia de *gap* HOMO-LUMO (E_g) e momento magnético total (m_{tot}), como pode ser visto nas Figuras 1 e 2. Somado a isso, pode-se analisar a densidade eletrônica dos clusters investigados, Figura 3.

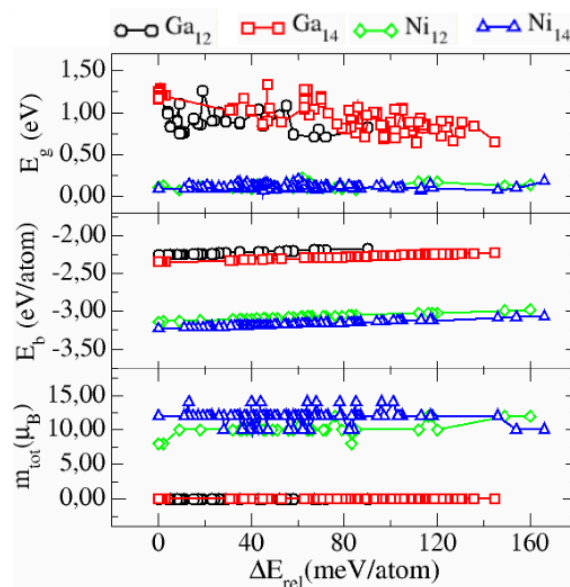


Figura 1: Gráficos das propriedades físico-químicas das estruturas otimizadas.

Observa-se que os clusters de Ni apresentam menores E_g e E_b , sendo mais estáveis que os clusters de Ga. Além disso, os clusters de Ga não apresentam propriedades magnéticas, enquanto os clusters de Ni as possuem.

Também é possível verificar, por meio do ECN e do d_{av} , que os clusters de Ni são mais compactos que os de Ga.

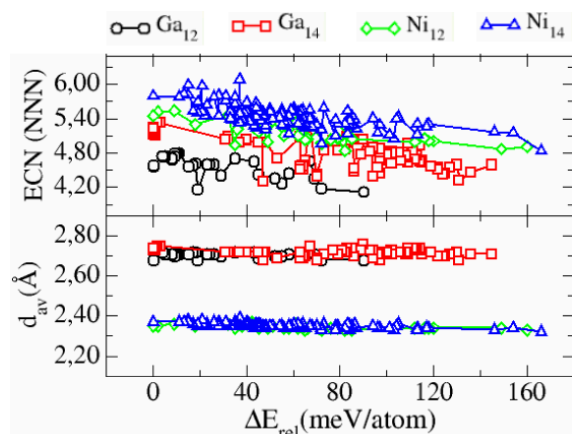


Figura 2: Gráficos das propriedades das estruturas otimizadas.

Metal-Orbital	M ₁₂		M ₁₄	
	Spin up	Spin down	Spin up	Spin down
Ga LUMO+2				
Ni LUMO+2				
Ga LUMO+1				
Ni LUMO+1				
Ga LUMO				
Ni LUMO				
Ga HOMO				
Ni HOMO				
Ga HOMO-1				
Ni HOMO-1				
Ga HOMO-2				
Ni HOMO-2				

Figura 3: Densidade eletrônica dos orbitais de fronteira HOMO e LUMO e dos mais próximos, HOMO-1, HOMO-2, LUMO+1 e LUMO+2.

Por fim, com a análise da Figura 3, pode-se verificar que alguns clusters, em especial os de Ni, apresentam uma densidade eletrônica concentrada em regiões específicas, o que pode estar associado a um comportamento que desvia dos metais.

Conclusões

A DFT aplicada através do software FHI-aims é útil para descrição das propriedades de clusters metálicos, permitindo também a análise das densidades eletrônicas. Tais observações serão importantes para o estudo futuro dos complexos.

Os autores declaram não haver conflito de interesses.

Linda Rodrigues Alves realizou os cálculos, tabelou os gráficos e gerou as imagens, Lucas Freitas Feitosa gerou as estruturas por meio do algoritmo de clusterização e contribuiu para interpretação dos dados e Juarez L. F. Da Silva forneceu orientação e contribuiu com a interpretação dos dados.

Referências

- [1] A. P. Neves and M. D. Vargas, Complexos de Platina(II) na Terapia do Câncer, Rev. Virtual Quím., 2011, 3, 196–209.
- [2] B. R. Jagirdar, Transition metal complexes and catalysis, Resonance, 1999, 4, 63–81.
- [3] R. C. Cammarota, M. V. Vollmer, J. Xie, J. Ye, J. C. Linehan, S. A. Burgess, A. M. Appel, L. Gagliardi e C. C. Lu, A Bimetallic Nickel–Gallium Complex Catalyzes CO₂ Hydrogenation via the Intermediacy of an Anionic d¹⁰ Nickel Hydride, J. Am. Chem. Soc., 2017, 139, 14244–14250, DOI: 10.1021/jacs.7b07911.
- [4] Manual FHI-aims. Disponível em: https://fhi-aims.org/uploads/documents/FHI-aims.250320_1.pdf. Acesso em: 24 ago 2025.