

ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOCLUSTERS DE 55 ÁTOMOS: O EXEMPLO DE Y – Tc E Pt

KRYS ELLY DE ARAÚJO BATISTA¹; JUAREZ L. F. DA SILVA²; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI³

¹*Universidade Federal de Pelotas – kryselly@hotmail.com*

²*Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Caixa Postal 780, São Carlos, SP, Brasil – juarez_dasilva@iqsc.usp.br*

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

1. INTRODUÇÃO

A nanociência destaca-se, atualmente, como uma área promissora onde nanoclusters (NCs) de metais de transição (MTs) possuem especial destaque, principalmente, devido às mudanças de propriedades que ocorrem nessa escala, propriedades com caráter intermediário entre os átomos (constituintes da matéria) e os cristais (sistemas macroscópicos) (SCHMID, 2008). A variabilidade de comportamentos e propriedades físicas e químicas pode ser controlada pelo tamanho, geometria e composição dos NCs. Abre-se, assim, um leque de possíveis aplicações tecnológicas como, por exemplo, aplicações na área de catálise (MEUNIER, 2008). Nesse sentido, o entendimento da estrutura atômica dos NCs, bem como, a compreensão das propriedades a nível atômico é de suma importância e, ainda, um tópico não completamente entendido. Estudos recentes têm mostrado que Pt₅₅ adota uma estrutura distorcida de caroço reduzido (DRC) com 8 – 11 átomos internos (região do caroço) e 44 – 47 átomos na região da superfície, em contrapartida à estrutura icosaédrica de alta simetria (ICO), com 13 e 42 átomos no caroço e na superfície, compondo assim, uma estrutura de camadas atômicas completas. Essa tendência também tem sido encontrada para sistemas como Zn₅₅, Cd₅₅ e Au₅₅ (DA SILVA et al., 2010 e referências citadas). Desse modo, a estrutura DRC tem sido encontrada como estrutura mais estável para sistemas com uma grande ocupação dos estados *d*, onde os efeitos de ocupação dos estados *d* antiligantes podem desempenhar um papel importante. Nesse trabalho, realizamos o estudo para Y, Zr, Nb, Mo e Tc, além da Pt, na configuração de NCs com 55 átomos, para verificarmos se a estrutura DRC é estabilizada para sistemas com pequena ocupação da camada *d*. Nosso objetivo consiste em realizar um estudo teórico, via simulação computacional, a fim de entender a estabilização energética, os padrões estruturais e as correlações de propriedades estruturais e eletrônicas dos NCs de MTs.

2. METODOLOGIA

A metodologia do presente trabalho possui caráter teórico, sendo baseada em cálculos de primeiros princípios, onde fizemos uso da Teoria do Funcional da Densidade – DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964 e KOHN; SHAM, 1965). Essa teoria possui grande aplicação em cálculos de física do estado sólido com excelentes resultados além de um ótimo custo-benefício. A DFT utiliza a densidade eletrônica como variável chave, fazendo com que a energia total e, conseqüentemente, as demais propriedades dos sistemas sejam escritas como funcionais da densidade. Usamos a presente metodologia conforme implementada no código computacional Vienna Ab-initio Simulation Package - VASP (KRESSE et al., 1993 e 1996).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, realizamos a busca pelas configurações de menor energia para os NCs de 55 átomos, MT_{55} ($MT = Y, Zr, Nb, Mo, Tc$ e Pt). Buscamos incluir em nosso espaço amostral os principais modelos de estruturas com 55 átomos, incluindo configurações simétricas, compactas, abertas, distorcidas e de caroço reduzido. A FIGURA 1 mostra as estruturas mais estáveis que obtivemos para os MTs estudados, cabe ressaltar que esse conjunto de estruturas obtidas ou concordam (DA SILVA et al., 2010 e LI et al., 2013) ou melhoram (RAPPS et al., 2013) os resultados já existentes na literatura.

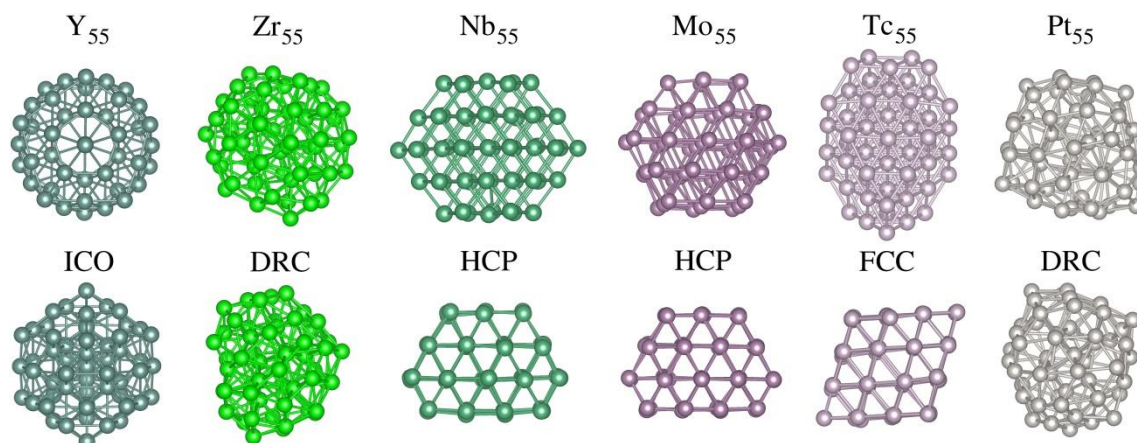


FIGURA 1: Estruturas mais estáveis para os NCs Y_{55} , Zr_{55} , Nb_{55} , Mo_{55} , Tc_{55} e Pt_{55} . Mostra-se na figura duas visões para cada estrutura.

Para Y_{55} obtivemos a estrutura ICO como sendo a mais estável, tal estrutura possui alta simetria e é compacta, formando uma estrutura do tipo *core-shell*, com 13 átomos no caroço e 42 átomos na superfície. Para Zr_{55} a estrutura mais estável é a DRC, em acordo com a estrutura DRC obtida para Pt_{55} , ambas estruturas sem simetria e com caroço reduzido (10 e 9 átomos) e superfície ampliada para 45 e 46 átomos, respectivamente. Para Nb_{55} , Mo_{55} e Tc_{55} observamos que as estruturas mais estáveis são fragmentos cristalinos, da estrutura hexagonal compacta, HCP para Nb_{55} e Mo_{55} , e fragmento da rede cúbica de face centrada, FCC, para Tc_{55} . Assim, podemos concluir que a obtenção da estrutura DRC não está relacionada com a ocupação dos estados *d* antiligantes, mas com diferentes efeitos.

A TABELA 1 mostra algumas das principais propriedades dos NCs de MT_{55} comparadas com os cristais de MTs, como energia de ligação por átomo (energia de coesão), momento magnético total, comprimento médio de ligação e número de coordenação efetivo. Observamos pela tabela a excelente concordância dos resultados para os cristais em comparação com valores experimentais (KITTEL, 1996). Y, Zr e Tc cristalizam na estrutura hexagonal compacta, Nb e Mo cristalizam na estrutura cúbica de corpo centrado e Pt na estrutura cúbica de face centrada em concordância com a literatura (KITTEL, 1996).

Observamos pela TABELA 1 que a energia de ligação por átomo dos MT_{55} segue exatamente a mesma tendência da energia de coesão dos cristais, ou seja, a energia de ligação segue a ocupação do modelo ligante/antiligante, onde a estabilidade dos sistemas estudados aumenta de Y (-3,38 eV/átomo) a Tc (-5,56 eV/átomo) com uma pequena oscilação para Mo. Assim, esperaríamos que o comprimento de ligação médio decrescesse de Y (3,48 Å) a Tc (2,60 Å), o que é de fato obtido por nossos cálculos.

TABELA 1: Comparação entre os cristais de MTs e NCs MT₅₅, os valores entre parênteses são os valores experimentais da fase cristalina (KITTEL, 1996).

	Cristais de MTs				NCs MT ₅₅			
	E _{coesão} (eV/átomo)	m _T (μ _B)	d _{av} (Å)	ECN	E _{ligação} (eV/átomo)	m _T (μ _B)	d _{av} (Å)	ECN
Y	-4,18 (-4,37)	0 (0)	3,59 (3,55)	11,89 (12)	-3,38	31	3,48	8,31
Zr	-6,29 (-6,25)	0 (0)	3,21 (3,17)	11,98 (12)	-5,25	0	3,02	7,53
Nb	-6,96 (-7,57)	0 (0)	2,95 (2,86)	11,63 (8)	-5,71	1	2,78	7,28
Mo	-6,29 (-6,82)	0 (0)	2,82 (2,72)	11,63 (8)	-4,74	0	2,66	7,27
Tc	-6,93 (-6,85)	0 (0)	2,73 (2,71)	11,98 (12)	-5,56	1	2,60	7,51
Pt	-5,38 (-5,84)	0 (0)	2,81 (2,77)	12,00 (12)	-4,47	0	2,68	6,85

Observamos que os MTs estudados não possuem momento magnético na fase cristalina, todavia, obtivemos um grande valor de momento magnético total para Y₅₅ (31 μ_B por NC), que pode ser explicado baseado na forte localização dos estados *d* para Y em nanoescala, corroborada pela geometria icosaédrica. Para os demais sistemas não observamos tal ocorrência (~ 0 – 1 μ_B por NC).

Utilizando o modelo de esfera dura podemos obter uma boa aproximação para o raio atômico dos elementos estudados, fazendo d_{av}/2. Observamos que os raios atômicos dos átomos que formam os NCs de Y, Zr, Nb, Mo, Tc e Pt se reduzem em média de 3.1, 5.9, 5.8, 5.7, 4.8 e 4.6% em relação ao raio atômico dos cristais, respectivamente, fato que se explica dada a redução de coordenação (ver TABELA 1). Porém, analisando separadamente os átomos dos NCs, em átomos do caroço (átomos não expostos ao vácuo) e átomos da superfície (átomos diretamente expostos ao vácuo), verificamos que os átomos do caroço possuem seu raio atômico reduzido em média por 3.9, 2.8, 3.4, 3.2, 2.6 e 4.3% em relação ao raio dos átomos dos respectivos cristais, enquanto que para os átomos da superfície, a redução é de 2.8, 6.5, 6.4, 6.4, 5.1 e 4.6%. Tal fato está diretamente relacionado à diminuição de coordenação que ocorre para os átomos da superfície em relação aos átomos do caroço.

Do ponto de vista eletrônico, verificamos dois caracteres possíveis, o domínio dos elétrons de valência itinerantes (camada *s*), típico dos metais alcalinos, ou a sobreposição dos elétrons de valência *d*, com caráter direcional. Y, Zr e Pt possuem caráter itinerante nos NCs, levando o sistema a minimizar as ligações faltantes para os átomos de superfície (átomos com coordenação reduzida), o que faz os NCs assumirem estruturas sem direcionalidade nas ligações formadas. Para Nb, Mo e Tc (onde há mais elétrons *d* envolvidos) observamos claramente um caráter direcional dos elétrons de valência o que é reafirmado pelas estruturas obtidas (fragmentos dos cristais).

Assim, as estruturas obtidas para os NCs são provenientes da combinação dos efeitos eletrônicos e estruturais mencionados acima. Para Y e Zr tem-se o caráter itinerante que, a princípio, levaria à formação de estruturas DRC. Para Zr, em média, tem-se a diminuição do raio atômico de 3.8% indo dos átomos de caroço para os de superfície, fato que leva ao desordenamento do arranjo atômico, em concordância com a estrutura DRC para Pt₅₅. Todavia, para Y ocorre uma ligeira expansão (1.2%) do raio atômico dos átomos de superfície em relação aos de caroço, fato que corrobora para a formação da estrutura ICO. Para os NCs de Nb, Mo e Tc, apesar da compressão do raio dos átomos de superfície em relação aos de caroço (3.2, 3.3 e 2.6%, respectivamente), observamos que o fator dominante é o eletrônico e o caráter direcional leva à preferência por estruturas que são fragmentos dos cristais (HCP ou FCC).

4. CONCLUSÕES

Realizamos um estudo computacional, baseado na DFT, da estrutura atômica e eletrônica de NCs de MTs de 55 átomos, especificamente, MT = Y, Zr, Nb, Mo, Tc e Pt. Realizamos a busca pelas estruturas de mais baixa energia, onde obtivemos as estruturas ICO, DRC, HCP, HCP, FCC e DRC, respectivamente, as quais possuem excelente concordância com a literatura. Posteriormente, realizamos o estudo das principais propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas. Observamos que a energia de ligação e o comprimento de ligação *versus* o número atômico seguem a mesma tendência observada para os respectivos cristais de MTs, ambos possuindo a mesma explicação, baseada no modelo químico de ligante e antiligante.

Comprovamos que a ocorrência da estrutura DRC não é exclusividade para NCs de MTs com grande ocupação dos estados *d* (ocupação de estados antiligantes). Verificamos, na verdade, que as geometrias preferidas pelos NCs são resultado de uma sobreposição entre efeitos eletrônicos e estruturais, ou seja, o caráter dos elétrons de valência (itinerantes ou direcionais) assim como as diferenças de raio atômico entre átomos internos e externos do NC são os fatores determinantes. Para Y e Zr, o pequeno número de elétrons *d* por átomo, acarreta em uma tendência não-direcional para as ligações dos NCs. Para Zr, essa tendência, somada ao menor raio atômico dos átomos de Zr na superfície, leva à preferência pela estrutura DRC, em acordo com o que ocorre para Pt. Já no caso de Y, o tamanho maior dos átomos de superfície leva ao efeito *core-shell*, onde a estrutura ICO é favorecida. Para os demais elementos, Nb, Mo e Tc, os átomos de superfície são menores do que os átomos de caroço, fato que levaria a formação da estrutura DRC, todavia, isso não ocorre, já que o aspecto direcional dos elétrons *d* de valência se sobressai e temos configurações que consistem em fragmentos das estruturas cristalinas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SCHMID, G. The Relevance of Shape and Size of Au₅₅ Cluster. **Chem. Soc. Rev.** v. 37, p. 1909, 2008.
- MEUNIER, F. C. Bridging the Gap between Surface Science and Industrial Catalysis. **ACS Nano**, v. 2, p. 2441, 2008.
- DA SILVA, J. L. F.; et al. Reconstruction of Core and Surface Nanoparticles: The example of Pt₅₅ and Au₅₅. **Physical Review B**, v. 82, p.205424, 2010.
- 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.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. *Ab initio* Molecular Dynamics for Open-shell Transition Metals. **Phys. Rev. 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. **Phys. Rev. B**, v. 54, p. 11169, 1996.
- LI, S. P.; et al. Stacking Principle and Magic Sizes of Transition Metal Nanoclusters Based on Generalized Wulff Construction. **Phys Rev. Lett.** v. 111, p. 115501, 2013.
- RAPPS, T.; et al. On the Structures of 55-Atom Transition-Metal Clusters and Their Relationship to the Crystalline Bulk. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 52, p. 6102, 2013.
- KITTEL, C. **Introduction to solid state physics**. John Wiley & Sons, Inc., 1996.