

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE CLUSTERS DE Rh de 2 A 15 ÁTOMOS VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

CLAUANE DE SOUSA BRITO¹; JUAREZ L. F. DA SILVA²; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI³

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

²*Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos – juarez_dasilva@iqsc.usp.br*

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

1. INTRODUÇÃO

Dentre os sistemas nanométricos mais estudados atualmente encontram-se os clusters, ou seja, agregados de átomos de tamanho (sub) nanométrico. Por possuírem um número limitado de constituintes (tamanho nanométrico), os clusters são classificados como sistemas intermediários entre o átomo e o *bulk*, com propriedades que são diferentes daquelas observadas por suas contrapartidas atômica e macroscópica (átomos, moléculas e *bulk*). Especial atenção tem sido direcionada aos clusters de metais de transição (MTs), dado o grande interesse devido as suas propriedades físicas e químicas, as quais são fortemente dependentes do número de átomos, composição química e da forma como os átomos estão arranjados no espaço (ALONSO, 2000). Estudos recentes têm mostrado que clusters de MTs possuem uma grande variedade de aplicações em catálise (CASTLEMAN; JENA, 2006) e, também, existem promissoras aplicações oriundas da combinação de clusters de MTs com outras nanoestruturas como, por exemplo, nanotubos de carbono e grafeno, levando ao surgimento de novas propriedades ou acentuação das propriedades já características dos sistemas (STAYKOV et al., 2014). Dentre as principais aplicações para a combinação de clusters de MTs com nanotubos de carbono destacam-se os sensores de gases (ZHAO et al., 2005). Tendo em vista, essas propriedades interessantes e a grande variedade de aplicações desses sistemas, realizamos um estudo teórico a partir de cálculos de primeiros princípios para clusters de Rh de 2 a 15 átomos, com o objetivo de encontrar as configurações de mais baixa energia para cada tamanho e o entendimento das principais propriedades físicas e químicas desses sistemas.

2. METODOLOGIA

A metodologia empregada em nosso trabalho baseia-se em simulação computacional, para realizar a otimização estrutural dos clusters de Rh_n (n = 2 – 15 átomos) empregamos cálculos de primeiros princípios utilizando o código computacional Vienna *Ab initio Simulation Package* – VASP (KRESSE et al., 1993 e 1996). Esse código tem seu formalismo fundamentado na Teoria do Funcional da Densidade – DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964 e KOHN; SHAM, 1965), a qual possui a densidade eletrônica como quantidade fundamental. Para tratar o termo de troca e correlação utilizamos a aproximação do gradiente generalizado desenvolvida por Perdew em 1996 (GGA-PBE). As equações de Kohn-Sham são resolvidas usando o método do projetor de onda aumentada (PAW). Todos os cálculos para os clusters foram realizados com uma caixa cúbica de 17 Å de lado e energia de corte de 371,112 eV, usando um único ponto **k** para a integração da zona de Brillouin. A justificativa para uso da DFT reside no fato de tratar-se de uma metodologia amplamente utilizada em cálculos de estrutura eletrônica, devido a confiabilidade dos resultados obtidos e por apresentar um custo computacional relativamente baixo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, realizamos um estudo das propriedades estruturais, energéticas e magnéticas do Rh em sua fase cristalina (*bulk*). Assim como é reportado na literatura, encontramos que a estrutura mais estável para o Rh é a estrutura cúbica de face centrada (fcc). Também constatamos que os valores encontrados para o parâmetro de rede, momento magnético, comprimento médio de ligação e número de coordenação efetivo possuem uma boa concordância com a literatura, respeitando um limite de erro mínimo (KITTEL, 1966).

Para a realização do estudo de clusters de Rh_n ($n = 2 - 15$ átomos) construímos um conjunto de estruturas baseando-se em princípios físicos, no qual buscamos variar os tipos estruturais, com a intenção de obter um conjunto estrutural diversificado com geometrias abertas, compactas, fechadas, etc. Além disso, esse conjunto foi ampliado com estruturas reportadas na literatura (DA SILVA et al., 2012).

A Figura 1 mostra as configurações de mais baixa energia para os clusters de Rh_n ($n = 2 - 15$ átomos), ou seja, as estruturas mais prováveis de serem obtidas experimentalmente para cada tamanho. Podemos destacar o padrão estrutural aberto dos clusters de Rh, onde a medida que átomos são adicionados, as estruturas seguem um padrão de crescimento que é fundamentado no estabelecimento de ligações com ângulo reto. Assim como podemos ver mais claramente para Rh_8 e Rh_{12} , onde há a formação de cubos. Para Rh_8 temos a formação de um cubo perfeito e para Rh_{12} a formação de dois cubos sobrepostos.

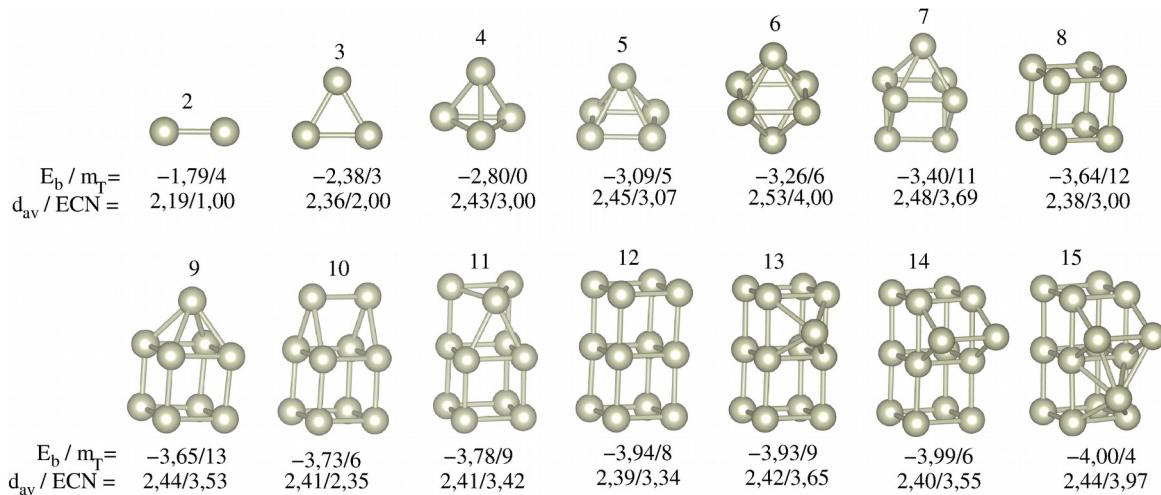


Figura 1: Estruturas de mais baixa energia para os clusters de Rh de 2 a 15 átomos. Abaixo de cada estrutura mostram-se as propriedades: E_b (eV), m_T (μ_B), d_{av} (\AA) e ECN.

Cabe ressaltar que realizamos o cálculo das frequências vibracionais para os clusters de mais baixa energia e obtivemos valores reais, o que representa que as estruturas obtidas são mínimos locais. Abaixo de cada estrutura na Figura 1 são destacadas algumas propriedades como: energia de ligação (E_b), momento magnético total (m_T), comprimento médio de ligação (d_{av}) e número de coordenação efetivo (ECN). Como esperado, a energia de ligação é crescente em módulo, ou seja, conforme o número de átomos aumenta, a E_b tende ao valor da energia de coesão do *bulk* de Rh. Em relação ao momento magnético, constatamos que os clusters de Rh possuem m_T não nulos, sendo essa uma propriedade muito interessante e que deve ser destacada, uma vez que, macroscopicamente, o Rh apresenta m_T nulo.

Estruturalmente seria natural esperar um aumento na coordenação e no comprimento médio de ligação a medida que o número de átomos no cluster aumenta, mas devido ao padrão estrutural aberto dos clusters de Rh, constatamos que isso não acontece, ocorrendo uma estabilização nessas propriedades.

Através do cálculo da densidade de estados (DOS) para os clusters de Rh, encontramos que a DOS é composta majoritariamente por estados *d*, sendo esta uma característica bem estabelecida para os metais de transição. Além disso, confirmamos a reatividade dos clusters de Rh a partir da densidade de estados no nível de Fermi, o que indica uma maior probabilidade dos clusters de Rh trocarem elétrons com substratos ou moléculas adsorvidas. Todos os resultados obtidos possuem concordância com dados reportados na literatura (DA SILVA et al., 2012).

A fim de determinar o tamanho mais estável dentre o conjunto de configurações de mais baixa energia (Figura 1) usamos uma técnica de análise baseada no conceito de segunda diferença em energia, que fornece a estabilidade relativa de um cluster particular em relação aos seus vizinhos. O tamanho mais estável terá maior estabilidade energética e, consequentemente, terá maior probabilidade de ocorrência experimental. Identificamos que os tamanhos mais estáveis ocorrem para Rh₁₂ e Rh₈, para os quais há a formação de cubos. No entanto, pensando em futuras aplicações desses sistemas e tornando esse estudo baseado em simulação computacional o mais realístico possível, a próxima etapa será a ancoragem dos clusters de Rh em fase gasosa sobre nanoestruturas de carbono como, por exemplo, nanotubos de carbono e grafeno.

4. CONCLUSÕES

Realizamos um estudo sobre clusters de Rh de 2 a 15 átomos baseado em cálculos de primeiros princípios, fazendo uso da teoria do funcional da densidade. Até o presente momento, obtivemos um entendimento das propriedades estruturais, energéticas e magnéticas dos clusters de Rh_n. Verificamos que os clusters de Rh possuem um padrão estrutural bem definido para as estruturas mais estáveis, baseado em estruturas cúbicas. Além disso, usamos o conceito de segunda diferença em energia e determinamos os tamanhos de maior estabilidade energética (Rh₈ e Rh₁₂), ou seja, os que possuem maior probabilidade de serem obtidos experimentalmente. Desse modo, uma vez obtido o entendimento das propriedades dos clusters de Rh_n em fase gasosa, temos como perspectiva realizar a adsorção dos clusters de Rh sobre nanoestruturas de carbono (nanotubos de carbono e grafeno). A combinação de nanotubos de carbono com clusters de MTs possibilita a integração das propriedades de ambos os sistemas, chegando-se a características novas ou intensificadas para o sistema funcionalizado, gerando aplicações como dispositivos eletrônicos e sensores de moléculas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, J. A. Electronic and atomic structure, and magnetism of transition-metal clusters. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 2, p. 637-678, 2000.

CASTLEMAN, A. W.; JENA, P. Clusters: A bridge across the disciplines of environment, materials science, and biology. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 28, p. 10554-10559, 2006.

STAYKOV, A.; OOISHI, Y.; ISHIHARA, T. Immobilizing metal nanoparticles on single wall nanotubes. Effect of surface curvature. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 17, p. 8907-8916, 2014.

ZHAO, Q.; NARDELI, B. M.; LU, W.; BERNHOLC, J. Carbon nanotube-metal cluster composites: a new road to chemical sensors?. **Nano Letters**, v. 5, n. 5, p. 847-851, 2005.

KRESSE, G.; HAFNER, J. Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals. **Physical Review B**, v. 48, n. 17, 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, n. 16, p. 11169, 1996.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.

PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. **Physical Review Letters**, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.

KITTEL, C. **Introduction to solid state**. John Wiley & Sons, 1966.

DA SILVA, J. L. F.; PIOTROWSKI, M. J.; AGUILERA G., F. Hybrid density functional study of small Rh_n (n= 2– 15) clusters. **Physical Review B**, v. 86, n. 12, p. 125430, 2012.