

ESTUDO COMPUTACIONAL DE CLUSTERS DE METAIS DE TRANSIÇÃO COM 13 ÁTOMOS: MODELO ICOSAÉDRICO

GABRIEL CHAVES BRITO¹; CLAUANE DE SOUSA BRITO²; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI³

¹Universidade Federal de Pelotas – gabriel.chaves90@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – clauanebrito@hotmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – mauriciomp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Os conceitos de nanociência e nanotecnologia (estudo de sistemas da ordem de 10^{-9} metros) introduzidos pelo cientista norte americano Richard Feynmann, em 1959, desafiam os cientistas no desenvolvimento de novas tecnologias que permitissem a construção e manipulação, em nível atômico, de dispositivos compreendendo poucas centenas de átomos. O *design* de novos materiais em nanoescala – com propriedades novas, bem definidas e manipuláveis – tem atraído um grande interesse científico. Esse intenso interesse deve-se ao fato de apresentarem propriedades distintas em comparação com os *bulks*, como propriedades ópticas, catalíticas, magnéticas e eletrônicas. Entre os sistemas nanométricos, aglomerados de átomos (clusters) ocupam um lugar muito importante, tanto no que diz respeito à ciência básica como em uma variedade de aplicações tecnológicas (ALONSO, 2000).

Clusters possuem inúmeras aplicações em medicina, computação, indústria, eletrônica, catálise, entre outras, assim como em soluções de problemas relacionados ao meio ambiente e energia, todos indispensáveis à sociedade (SCHMID; FENSKE, 2010). Dentre as áreas de aplicações, clusters possuem grande potencial de aplicação em catálise, com dispositivos catalíticos que empregam partículas de metais de transição (MT) depositadas sobre óxidos para a reação com determinadas moléculas nocivas ao meio ambiente.

Várias técnicas experimentais, como espectroscopia vibracional, espectroscopia de absorção de raios-X, espectroscopia fotoeletrônica e experimentos do tipo Stern-Gerlach com deflexão de feixe molecular têm sido usadas pra caracterizar propriedades de clusters. No entanto, existem grandes dificuldades em se obter a estrutura atômica (posições) de forma direta, principalmente, devido a complexidade envolvida no estudo de sistemas nanométricos. Assim, aproximações teóricas baseadas em potenciais de pares, como Leonard-Jones; métodos semi-empíricos, tais como o *tight-binding*; e cálculos de primeiros princípios (Teoria Funcional da Densidade DFT – *Density Functional Theory*) têm sido amplamente usados para obtenção da estrutura atômica de clusters, tão bem como, sua evolução estrutural com o tamanho. Contudo, mesmo aproximações teóricas enfrentam grandes desafios como, por exemplo, o aumento quase exponencial do número de configurações de mínimo local com o número de átomos. Estudos teóricos, via simulação computacional, são muito importantes na busca das estruturas de mínima energia, as quais representam as estruturas atômicas de estado fundamental dos clusters. Porém, a superfície de energia potencial desses sistemas é muito complexa, com milhões de mínimos locais possíveis, o que dificulta a obtenção da geometria de mínima energia.

2. METODOLOGIA

A metodologia utilizada no trabalho foi baseada no uso de simulações computacionais quânticas, que são baseadas na Teoria Funcional da Densidade (DFT), onde a quantidade fundamental é tomada como sendo a densidade eletrônica. Na DFT, a densidade eletrônica é a variável chave, base para a determinação das propriedades do sistema.

Para resolver o problema de estrutura eletrônica, deve-se resolver as equações de Kohn-Sham (KS) diretamente por um procedimento numérico. Segundo Becke (1982; 1983), isso também é possível para pequenas moléculas. Para sistemas com muitos elétrons, como os clusters de metais de transição, empregamos a DFT para resolução da estrutura eletrônica. Em todos os cálculos feitos, empregamos o método do projetor de onda aumentada PAW – *Projector Augmented Wave* (BLÖCHL, 1994). O PAW consiste em um método de cálculo de estrutura eletrônica que abrange muitas das ideias desenvolvidas na literatura para pseudopotenciais, ao mesmo tempo que retém informações sobre o correto comportamento nodal das funções de onda que descrevem os elétrons de valência.

O método PAW está implementado em vários códigos computacionais, tais como o VASP (KRESSE et al., 1993 e 1996). Dentre os possíveis cálculos que podem ser determinados com o VASP temos a otimização estrutural, dinâmica molecular, tensor de stress, estrutura de bandas, densidade de estados (DOS), propriedades óticas, vibracionais, magnéticas, carga elétrica, momento de dipolo, dentre outros.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho realizamos o estudo de clusters contendo 13 átomos para os 30 MTs da tabela periódica. Para realizar esse estudo, escolhemos a estrutura icosaédrica como sendo a geometria de partida, por ser uma estrutura compacta de alta simetria. O icosaedro com 13 átomos possui doze átomos formando uma camada externa ao redor de um átomo central. Além disso, essa escolha é motivada pela referência (PIOTROWSKI et al., 2012), onde foi constatado que para uma grande parte dos MTs, a estrutura mais estável é o icosaédrico como, por exemplo, para Sc, Y e Hg os quais possuem como estrutura mais estável com 13 átomos um icosaedro ideal (sem distorção), já Ti, V, Cr, Mn, Fe, Zr, Lu e Hf possuem a configuração icosaédrica distorcida como estrutura de mais baixa energia.

Mostramos na Figura 1 as estruturas dos clusters para os 30 MTs após a otimização estrutural. Abaixo de cada estrutura são apresentadas algumas propriedades, onde a propriedade energética é representada pela energia de ligação (E_b), a propriedade eletrônica pelo momento magnético total (m_T) e as propriedades estruturais pelo comprimento médio de ligação (d_{av}) juntamente com o número de coordenação efetivo (ECN).

Ag	Au	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Hf	Hg	Ir
-1,43 / 5,00 2,87 / 5,93	-1,81 / 5,00 2,87 / 5,93	-0,06 / 0,00 3,45 / 5,93	-3,05 / 20,99 2,38 / 5,96	-3,68 / 0,00 2,48 / 5,06	-1,91 / 5,00 2,49 / 5,93	-3,02 / 34,00 2,43 / 5,88	-7,39 / 0,00 2,94 / 5,92	-0,01 / 0,00 3,63 / 5,91	-5,16 / 11,00 3,30 / 5,67
Lu	Mn	Mo	Nb	Ni	Os	Pd	Pt	Re	Rh
-2,68 / 11,00 3,30 / 5,67	-1,90 / 29,00 2,56 / 5,78	-4,69 / 2,00 2,49 / 3,79	-6,19 / 1,00 2,73 / 5,42	-2,81 / 7,99 2,40 / 5,95	-6,19 / 2,00 2,58 / 5,89	-2,84 / 8,00 2,73 / 5,84	-3,68 / 0,00 2,72 / 5,93	-6,51 / 3,00 2,45 / 3,72	-3,56 / 9,00 2,63 / 5,91
Sc	Ta	Tc	Ti	V	W	Y	Zn	Zr	Ru
-5,07 / 11,00 3,11 / 5,88	-8,23 / 3,00 2,77 / 5,89	-4,55 / 13,00 2,58 / 5,90	-5,74 / 6,00 2,70 / 5,87	-3,27 / 7,00 2,46 / 5,46	-7,42 / 4,00 2,57 / 4,26	-4,91 / 15,00 3,42 / 5,65	-0,13 / 0,00 3,03 / 5,92	-6,23 / 6,00 2,98 / 5,90	-3,75 / 12,00 2,59 / 5,87

Figura 1: Estruturas dos clusters com 13 átomos para os 30 metais de transição estudados. Abaixo de cada estrutura são exibidas algumas propriedades, na primeira linha E_b e $m_T(\mu_B)$ e na segunda linha $d_{av}(\text{\AA})$ e ECN.

Primeiramente, cabe destacar que a obtenção das estruturas otimizadas (Figura 1), permite concluir quais MTs apresentam caráter promissor para aplicações como estruturas-sementes para o crescimento de nanotubos de carbono. A ideia básica é que a estrutura icosaédrica é ideal para o processo de nucleação e crescimento de nanotubos. Sendo assim, nosso estudo permite esboçar quais são os MTs que possuem viabilidade para aplicação futura como semente nucleadora.

A energia de ligação mostra se o sistema constituirá um cluster ou não, bastando a obtenção de valores negativos para E_b para constatar que o sistema tem a preferência de ficar ligado, em outras palavras, a energia de ligação consiste em uma maneira de verificarmos a estabilidade do sistema em estudo. Podemos observar que todos os valores de E_b são negativos para os clusters e têm uma magnitude diferente dependendo do MT estudado.

Encontramos variações para ECN e d_{av} para os sistemas estudados. Essas variações são decorrentes das distorções geométricas sofridas pelos clusters, principalmente, para Cr, Mo, Re e W, que possuem uma maior tendência a formar estruturas abertas, assim como foi reportado em (PIOTROWSKI et al., 2012).

Realizada a otimização estrutural dos clusters, a próxima etapa deste trabalho será utilizar os mesmos como sementes para o crescimento de nanotubos de carbono. Visamos com isso, estabelecer um mapeamento dos 30 MTs da tabela periódica em ordem de aplicabilidade na interação com nanotubos de carbono.

4. CONCLUSÕES

Realizamos um estudo computacional, baseado na DFT, para os 30 MTs da tabela periódica, usando o modelo de cluster icosaédrico com 13 átomos. As estruturas dos nanoclusters, bem como dos átomos-livres de MTs, foram otimizadas através do pacote de simulação VASP. Primeiramente, foram gerados clusters de 13 átomos para cada metal de transição. Obtivemos as configurações

otimizadas, as quais apresentaram: (i) a estrutura icosaédrica, ou (ii) a estrutura icosaédrica distorcida, ou ainda, (iii) estruturas abertas que apresentaram simetria diferente da estrutura icosaédrica ideal. A partir das estruturas obtidas, realizamos uma análise de propriedades energéticas (energia de ligação), magnética (momento magnético total) e estruturais (comprimento médio de ligação e número de coordenação efetivo). Com isso, conseguimos realizar a caracterização do sistema. Com os dados obtidos neste trabalho, temos a perspectiva de continuar o estudo com a interação dos clusters de MTs com nanotubos de carbono, verificando quais MTs são mais eficazes para o crescimento dos tubos.

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.
- SCHMID, G.; FENSKE, D. Metal clusters and nanoparticles. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 368, n. 1915, p. 1207-1210, 2010.
- BLÖCHL, Peter E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, n. 24, p. 17953, 1994
- 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.
- PIOTROWSKI, Maurício J.; PIQUINI, Paulo; DA SILVA, Juarez LF. Platinum-Based Nanoalloys Pt_nTM(55-n) (TM = Co, Rh, Au): A Density Functional Theory Investigation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 34, p. 18432-18439, 2012.