

## **ESTUDO DE NANOCUSTERS DE Ni<sub>n</sub> (n = 2 – 7 ÁTOMOS) VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL**

**RAFAEL MAGALHÃES TRIANI<sup>1</sup>; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – [rmtriani@gmail.com](mailto:rmtriani@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – [mauriciomjp@gmail.com](mailto:mauriciomjp@gmail.com)

### **1. INTRODUÇÃO**

O *design* de novos materiais em escala manométrica (nanômetro = 10<sup>-9</sup> metros), com propriedades novas, bem-definidas e manipuláveis, tem atraído um grande interesse científico. Entre os sistemas nanométricos, aglomerados de átomos ocupam um lugar muito importante, tanto no que diz respeito à ciência básica como em uma variedade de aplicações tecnológicas como, por exemplo, nos campos da catálise, eletrônica e nanomedicina (SCHMID; FENSKE, 2010). Os termos “cluster” e “nanocluster” são frequentemente usados na literatura como sinônimos para sistemas que podem ter em suas constituições de dois até milhares de componentes. Para esses sistemas nanométricos cada átomo é importante, ou seja, as propriedades dos sistemas podem variar drasticamente com a adição ou remoção de um único átomo. Para o entendimento de tais sistemas deve-se realizar a investigação das suas estruturas atômicas. Experimentalmente existem grandes limitações na obtenção direta da estrutura atômica (BALETTI; FERRANDO, 2005), assim, aproximações teóricas têm sido utilizadas como, por exemplo, simulação computacional baseada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964 e KOHN; SHAM, 1965). Todavia, ainda assim, existem dificuldades, pois a superfície de energia potencial desses sistemas é muito complexa, com muitos mínimos locais possíveis, o que dificulta a obtenção da geometria de mínima energia. Dessa forma, neste trabalho realizamos um estudo, via simulação computacional, de nanoclusters de Níquel (Ni) de 2 a 7 átomos. Buscamos a obtenção das configurações mais estáveis, bem como, o estudo de propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas.

### **2. METODOLOGIA**

Empregamos cálculos de estrutura eletrônica dentro do formalismo da DFT conforme reportado por HOHENBERG; KOHN, 1964 e KOHN; SHAM, 1965. A DFT mapeia o estado fundamental de um gás de elétrons interagentes no estado fundamental de elétrons não-interagentes, que experimentam um potencial efetivo. A energia total do sistema estudado é escrita como um funcional da densidade, portanto, a quantidade fundamental é a densidade eletrônica que descreve a distribuição de carga do sistema e permite a posterior obtenção de propriedades. Atualmente a DFT é o método mais empregado devido especialmente ao relativo baixo custo computacional e à confiabilidade dos resultados obtidos. Na realização dos cálculos desse trabalho, utilizamos o código computacional VASP, que permite realizar as simulações quantum-mecânicas dos nanoclusters fazendo uso de clusters de computadores.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente obtivemos as estruturas de mais baixa energia (mais estáveis) para  $Ni_n$  ( $n = 2 - 7$  átomos), posteriormente, calculamos as propriedades que caracterizam esses sistemas, a energia relativa total ( $\Delta E_{total}$ ) para todo o conjunto de configurações geométricas, o comprimento de ligação médio ( $d_{av}$ ) entre os átomos que formam os clusters, o momento magnético total ( $m_T$ ), número de coordenação (ECN) e a energia de ligação ( $E_b$ ) em função do número de configurações e em relação ao número de átomos (ver FIGURA 1).

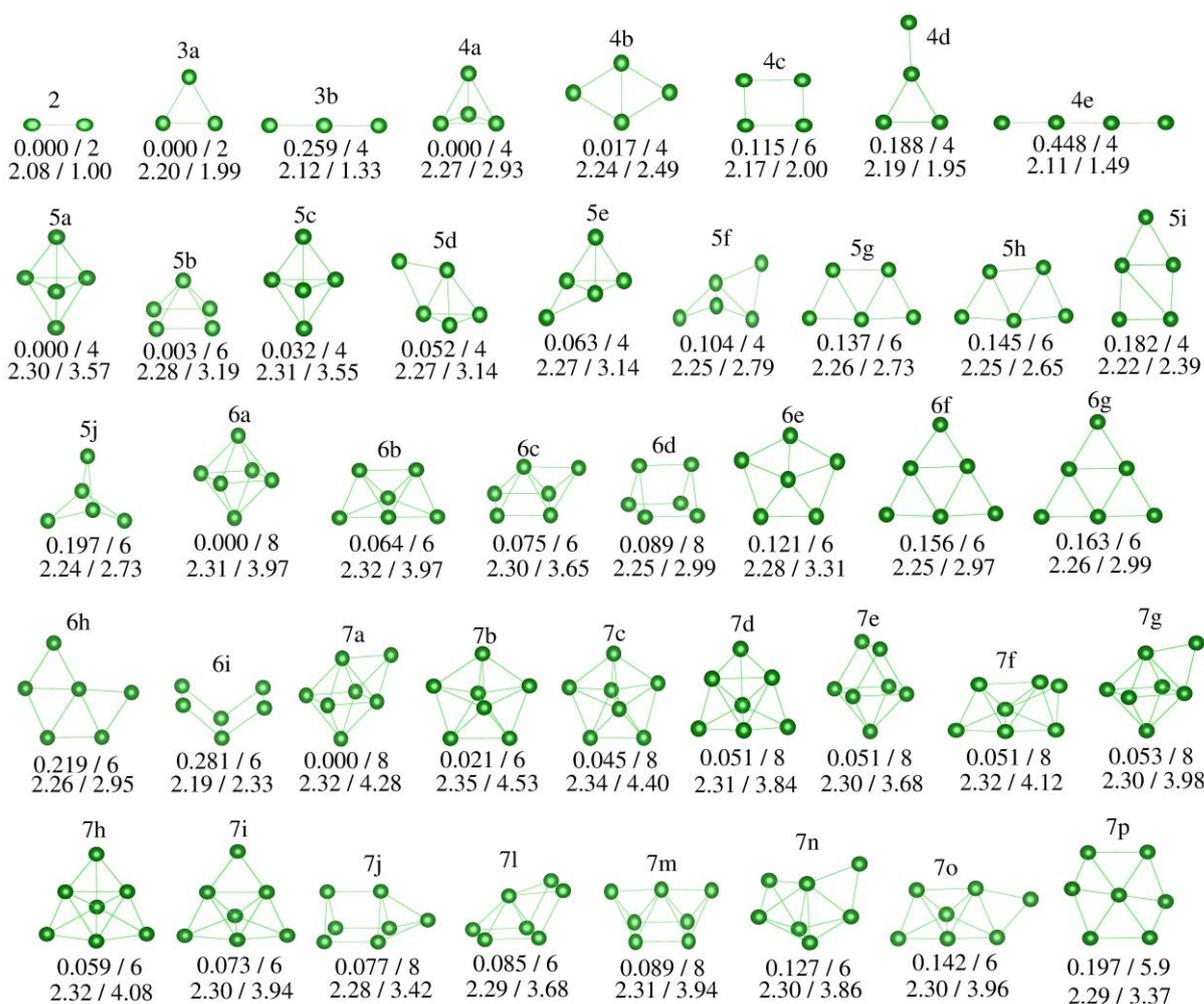


FIGURA 1 – Configurações estruturais dos nanoclusters de  $Ni_n$  ( $n = 2 - 7$  átomos), abaixo a cada estrutura mostra-se na primeira linha a  $\Delta E_{total}$  (eV) e  $m_T$  ( $\mu_B$ ), e na segunda linha  $d_{av}$  (Angstroms) e ECN

Para obtenção das estruturas mais estáveis, realizamos um estudo buscando todas as possíveis estruturas geométricas para clusters de Ni de 2 a 7 átomos. Após descartar estruturas similares, obtivemos o conjunto de estruturas que é mostrado na FIGURA 1. É possível verificar a diversidade estrutural de nosso conjunto de estruturas, o que representa um bom espaço amostral, contemplando os diversos

padrões estruturais possíveis para as geometrias de nanoclusters. As estruturas representadas na figura variam em um alcance energético de 0 a 0,45 eV e revelam a grande complexidade existente na busca das estruturas de mais baixa energia para clusters pequenos. Observando as estruturas de mais baixa energia podemos constatar a preferência dos clusters de Ni por um bem definido padrão estrutural, para 2 e 3 átomos observamos a formação de estruturas bidimensionais (2D) que se altera a partir de 4 átomos para geometrias tridimensionais (3D), com a ocorrência de estruturas que apresentam os maiores valores de coordenação do conjunto. Realizamos uma análise mais específica para as estruturas de mais baixa energia, calculamos a energia de ligação ( $E_b$ ),  $d_{av}$ ,  $m_T$ , e ECN em função do número de átomos (ver FIGURA 2).

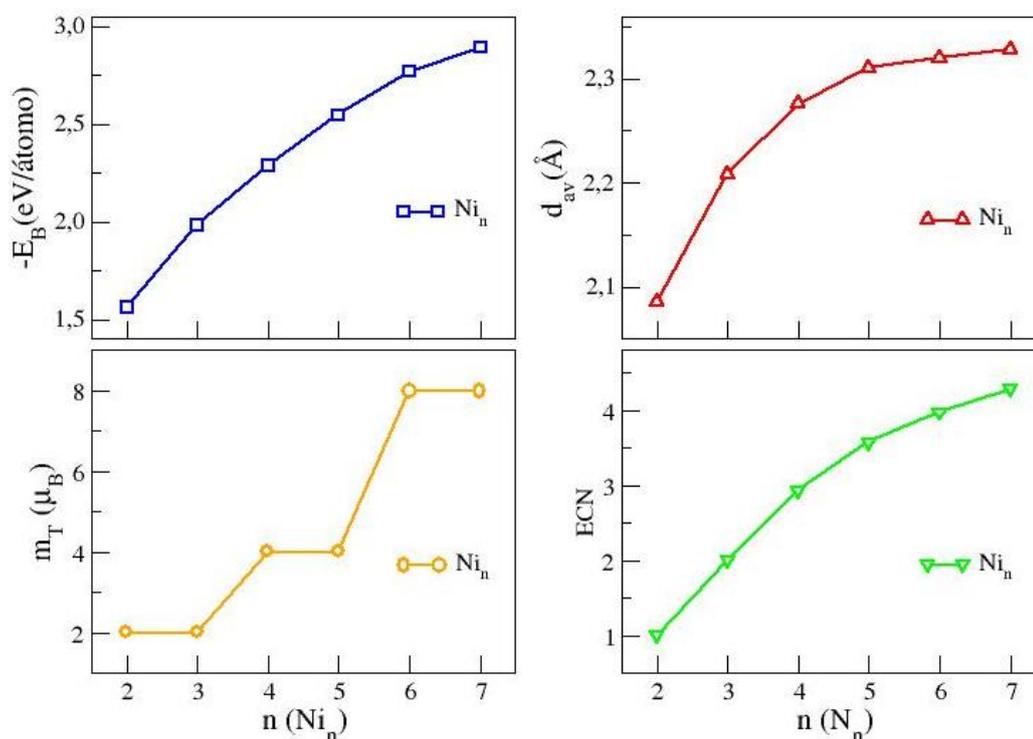


FIGURA 2 – Energia de ligação ( $E_b$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ), momento magnético total ( $m_T$ ) e número de coordenação (ECN) para as estruturas mais estáveis obtidas para cada tamanho de cluster.

A energia de ligação nos diz se o sistema prefere a formação do aglomerado atômico que constitui o cluster ou não, bastando para isso a obtenção de valores negativos para  $E_b$ . Pela FIGURA 2, observamos que todos os valores de  $E_b$  são negativos e aumentam sua magnitude conforme o número de átomos de cada cluster aumenta, ou seja, a estabilização do sistema aumenta com o aumento do número de átomos. Tal fato está relacionado com o caráter metálico do sistema, buscando completar todas as ligações químicas necessárias para que cada átomo de níquel alcance um estado de mais baixa energia. O  $d_{av}$ , também aumenta com o número de átomos, fato relacionado ao aumento da repulsão Coulombiana no sistema, que está em conformidade com os resultados obtidos para o ECN. O cálculo do ECN é feito de maneira diferente do sistema usual de cálculo de

coordenação, ou seja, leva-se em consideração um peso diferente para cada ligação atômica em relação a um dado átomo, fato de suma importância dadas as distorções geométricas que pequenos clusters podem sofrer. Para os resultados de momento magnético total, observamos a formação de platôs com valores similares de momento magnético para certos tamanhos de clusters. De maneira geral quanto maior o cluster (mais átomos) maior os valores de  $m_T$ . O momento magnético é uma propriedade importante para clusters, já que é uma das poucas medidas disponíveis experimentalmente para esses sistemas, podendo ser útil na identificação das estruturas de mais baixa energia (mais estáveis). Assim, observamos que as propriedades eletrônicas são fortemente dependentes das configurações geométricas. Já no caso das estruturas mais estáveis pode-se verificar um caráter crescente das propriedades energéticas e estruturais em relação ao aumento do número de átomos em cada cluster.

#### 4. CONCLUSÕES

O estudo de nanoclusters promete grandes avanços nas áreas de ciência e engenharia de materiais para as mais diversas aplicações, já que esses sistemas são considerados como os “blocos de construção” da nanociência e da nanotecnologia. Nosso estudo permitiu a obtenção das estruturas mais estáveis para nanoclusters de  $Ni_n$  ( $n = 2 - 7$  átomos), bem como, a caracterização desses sistemas através do estudo de propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas. Obtivemos um conjunto representativo para as geometrias dos clusters de Ni e, para as estruturas mais estáveis, observamos o padrão estrutural preferido por esses sistemas. Realizamos uma caracterização estrutural através do cálculo do ECN e do comprimento de ligação médio, onde verificamos as tendências estruturais para os clusters em estudo. Nossas perspectivas, após essa primeira etapa, consistem no estudo dos clusters de Ni depositados sobre nanotubos de carbono, que são estruturas de extraordinárias propriedades mecânicas e eletrônicas. Tal estudo pode criar uma série de potenciais aplicações no desenvolvimento de materiais avançados e/ou inteligentes, dispositivos eletrônicos, células combustíveis, entre outros.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SCHMID, G.; FENSKE, D. Metal clusters and nanoparticles. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 368, p. 1207, 2010.
- BALETTI, F.; FERRANDO, R. Structural properties of nanoclusters: energetic, thermodynamic, and kinetic effects. **Rev. Mod. Phys.**, v. 77, p. 371, 2005.
- 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.