

ESTUDO COMPUTACIONAL DE CLUSTERS DE Ag_n , Pt_n E Au_n ($n = 2 - 7$ ÁTOMOS)

THIAGO F. CARVALHO OLIVEIRA¹; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI²

¹Universidade Federal de Pelotas – fthicar@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

Atualmente vivenciamos um grande avanço no que diz respeito ao controle e manipulação de sistemas em escala nanométrica (10^{-9} metros). Fato que possibilita o desenvolvimento tecnológico e aprimoramento de novos materiais a partir de seus constituintes mínimos, átomos e/ou moléculas. Dentre os sistemas nanométricos mais estudados, aglomerados de átomos (clusters) ocupam um lugar muito importante, tanto no que diz respeito à ciência básica como em uma variedade de aplicações tecnológicas (SCHMID; FENSKE, 2010). Clusters de metais de transição (MT) possuem enorme potencial de aplicação em catálise (KASPAR et al., 2003), onde existe uma grande perspectiva para o aumento da eficiência e redução do custo em dispositivos catalíticos. O ouro, por exemplo, não é um bom catalisador em tamanho macroscópico, no entanto, em tamanho nanométrico possui ótimo desempenho como catalisador. Para o entendimento e possível aplicação dos clusters de MT é de suma importância a busca pelas configurações de mais baixa energia. Tal tarefa não é um problema simples, mesmo para sistemas com poucos átomos, devido ao grande número de configurações de mínimo local. No presente trabalho, realizamos cálculos de simulação computacional visando o melhor entendimento de clusters de MT, mais especificamente clusters de prata (Ag), platina (Pt) e ouro (Au), com tamanho de dois a sete átomos em fase gasosa. O foco principal consiste na busca pelas configurações de mais baixa energia para cada tamanho de cluster e o entendimento das principais propriedades desses sistemas.

2. METODOLOGIA

Para o estudo dos clusters de Ag_n , Pt_n e Au_n ($n = 2 - 7$ átomos) empregamos cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) como estabelecido por HOHENBERG; KOHN, 1964 e KOHN; SHAM, 1965; fazendo uso do código computacional VASP. Atualmente a DFT é o método mais empregado devido especialmente ao relativo baixo custo computacional e à confiabilidade dos resultados obtidos. Na DFT 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. Buscamos obter o entendimento das tendências estruturais e eletrônicas dos clusters como função do tamanho (número de átomos) e do MT envolvido. Via exploração da superfície de energia potencial dos clusters, também buscamos fornecer as estruturas mais estáveis para cada sistema.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Realizamos uma busca no espaço configuracional dos clusters, procurando pelas estruturas de mais baixa energia (mais estáveis). Dentre o conjunto total de estruturas obtidas e otimizadas via simulação computacional, mostramos na FIGURA 1 as estruturas mais estáveis para Ag_n , Pt_n e Au_n ($n = 2 - 7$ átomos). Calculamos algumas das propriedades que caracterizam esses sistemas, como a energia de ligação (E_B), o comprimento de ligação médio (d_{av}) entre os átomos que formam os clusters, o momento magnético total (m_T) e o número de coordenação efetivo (ECN) em relação ao número de átomos (ver FIGURA 1).

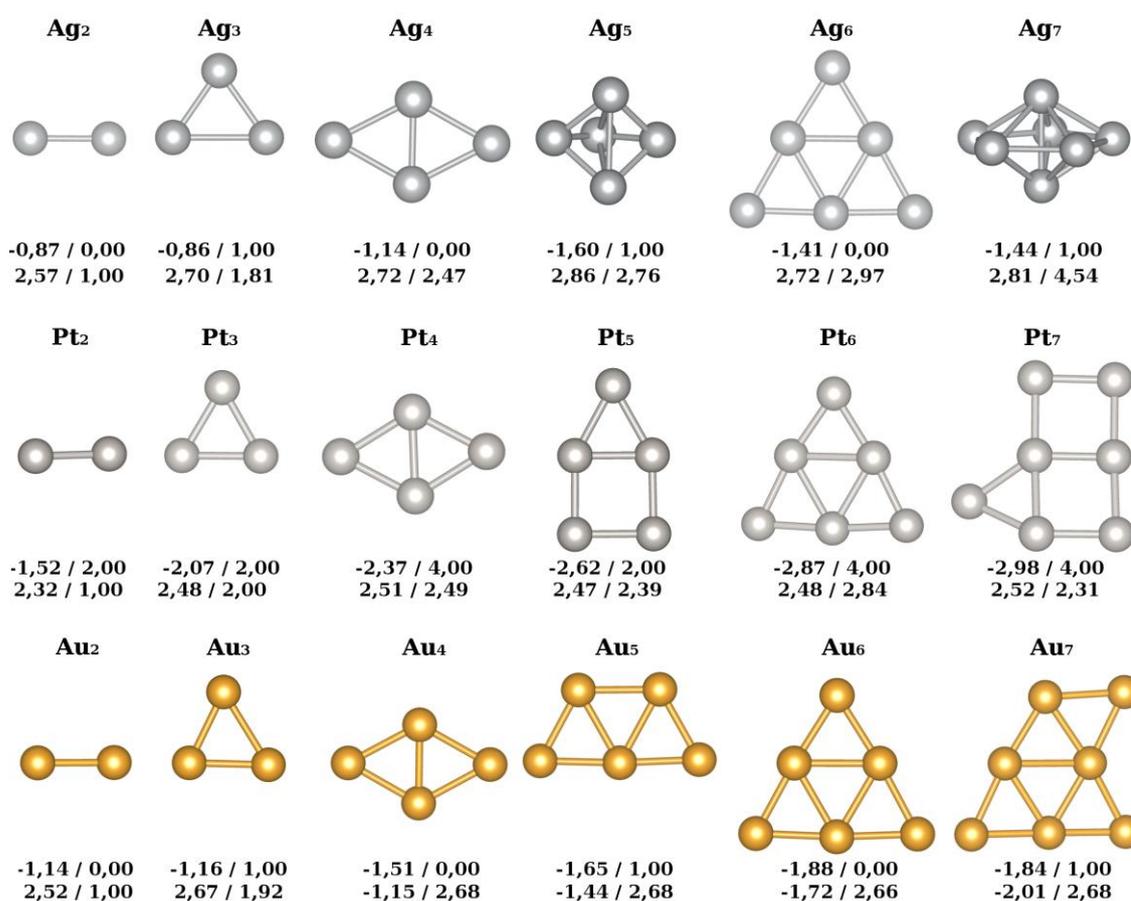


FIGURA 1 – Configurações de mais baixa energia para Ag_n , Pt_n e Au_n ($n = 2 - 7$ átomos), abaixo a cada estrutura mostra-se na primeira linha a E_B (eV) e m_T (μ_B), e na segunda linha d_{av} (Angstroms) e ECN

Obtivemos uma grande diversidade estrutural em nosso conjunto de configurações geométricas, o que representou um bom espaço amostral, contemplando os diversos padrões estruturais possíveis para os nanoclusters. Em concordância com a literatura, encontramos que as estruturas mais estáveis seguem um padrão estrutural bidimensional (2D), com exceções para Ag_5 e Ag_7 (estruturas 3D). Através da energia de ligação confirmamos a preferência na formação dos aglomerados atômicos e observamos a maior estabilização para certos tamanhos de clusters (ver FIGURA 1), não seguindo a tendência usual de aumento da energia de

ligação com o aumento no número de átomos. O momento magnético total segue a mesma tendência para Ag e Au que dividem a mesma família na Tabela Periódica, ou seja, uma alternância de valores de momento magnético entre 0 e $1 \mu_B$, dependendo da ocupação eletrônica final do cluster. Uma análise mais específica para as estruturas de mais baixa energia é mostrada na FIGURA 2, onde apresentamos a energia de ligação (E_b), d_{av} , m_T , e ECN em função do número de átomos para os clusters de Ag, Pt e Au.

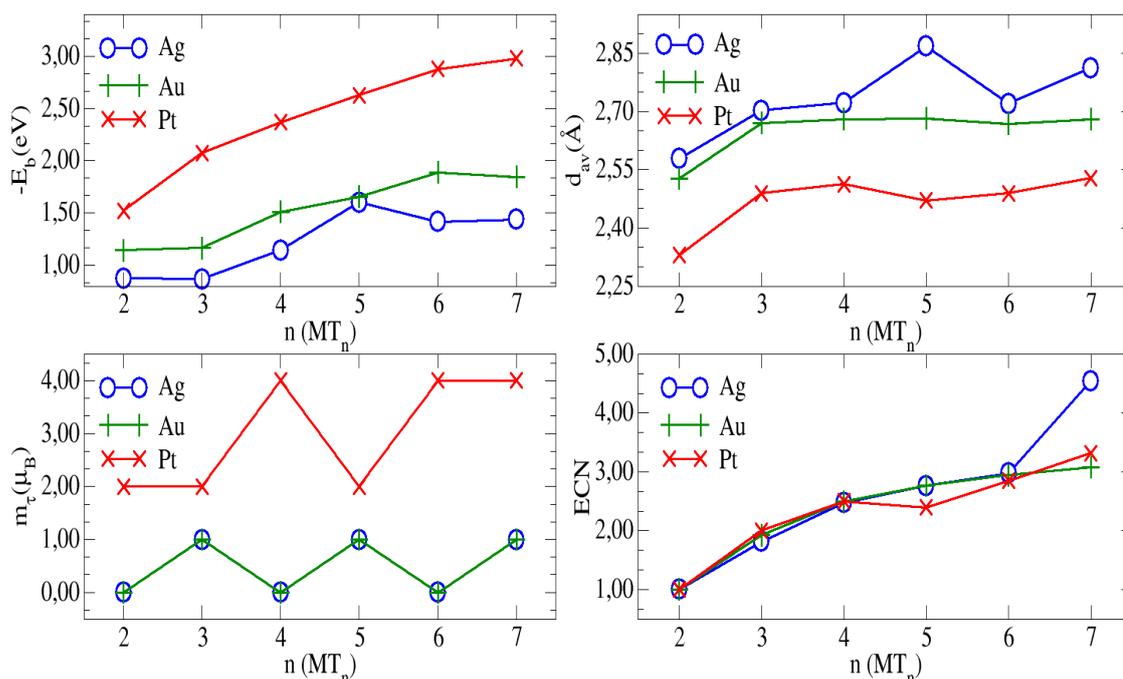


FIGURA 2 – Energia de ligação (E_B), comprimento médio de ligação (d_{av}), momento magnético total (m_T) e número de coordenação efetivo (ECN) para as estruturas mais estáveis obtidas para cada tamanho de cluster ($MT_n = Ag_n, Pt_n$ e Au_n , $n = 2 - 7$ átomos)

O cálculo da energia de ligação para os clusters estudados nos fornece uma ideia da estabilidade desses sistemas, primeiramente, comparando o aglomerado formado com seus constituintes isolados e, em um segundo momento, nos dá o quão estável os sistemas são em relação ao número de átomos e em relação ao diferente metal de transição em sua constituição. Pela FIGURA 2, observamos que a formação dos aglomerados é preferida (em relação à segregação), porém, podemos notar maior estabilização para certos tamanhos de clusters. O comportamento usual da E_B é aumentar com o aumento do número de átomos, todavia, obtivemos resultados que fogem dessa tendência, isso ocorre principalmente para os clusters de Ag, e se deve as mudanças geométricas de estruturas 2D para 3D (ou vice-versa). As propriedades estruturais, d_{av} e ECN, seguem uma tendência geral de aumento com o número de átomos, com exceções relacionadas às mudanças estruturais que ocorrem devido à adição de novos átomos (destaque para Ag_5 e Ag_7 na FIGURA 2). Cabe destacar que para o cálculo do ECN levamos em consideração um peso diferente para cada ligação atômica em relação a um dado átomo, fato muito importante para os clusters metálicos que sofrem distorções geométricas. Em

relação aos resultados para o m_T , observamos um comportamento oscilatório (zig-zag) para clusters de Ag e Au, fato diretamente relacionado ao caráter nobre desses metais, fato que deixa o m_T dependente da paridade de átomos presente no cluster. Para os clusters de Pt, observamos uma dependência mais complexa do momento magnético em relação ao número de átomos, dependência essa que se relaciona com a variação geométrica e eletrônica no sistema, onde pequenas alterações podem modificar drasticamente os valores de m_T .

4. CONCLUSÕES

Nesse trabalho, realizamos o estudo computacional, via simulações computacionais empregando DFT, de clusters de Ag_n , Pt_n e Au_n ($n = 2 - 7$ átomos), onde obtivemos as estruturas mais estáveis e, posteriormente, caracterizamos os sistemas através do estudo das principais propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas. Definimos os padrões estruturais que se formam, bem como realizamos comparativos em relação aos sistemas (MT) estudados e em relação ao número de átomos. Nossos próximos passos consistem na adsorção de pequenas moléculas (NO, CO, etc.) sobre tais clusters, como mostrado na FIGURA 3.

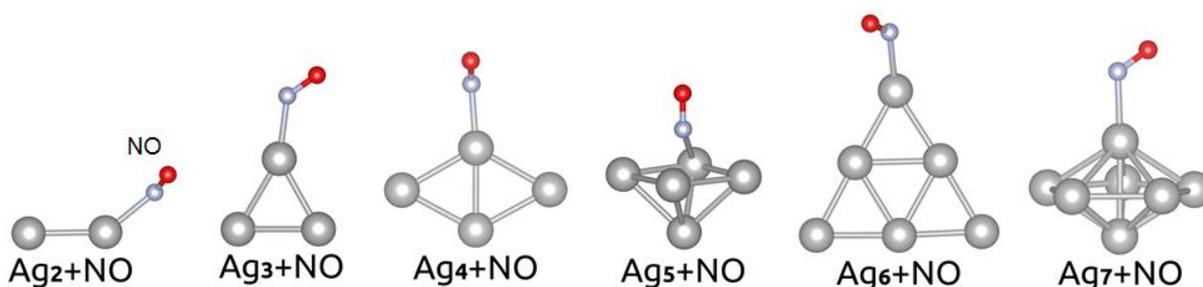


FIGURA 3 – Molécula de NO adsorvida em clusters de Ag_n ($n = 2 - 7$ átomos)

Até o presente momento, obtivemos resultados que permitiram a caracterização dos clusters de Ag, Pt e Au em fase gasosa, estabelecemos as estruturas mais estáveis e as principais tendências das propriedades que caracterizam esses sistemas. Nossas perspectivas consistem no estudo dos clusters mais estáveis obtidos nesse trabalho, interagindo com pequenas moléculas, como NO, CO, etc. Tal estudo pode trazer resultados interessantes e pode vir a colaborar no entendimento da adsorção de moléculas em sistemas metálicos.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SCHMID, G.; FENSKE, D. Metal clusters and nanoparticles. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 368, p. 1207, 2010.
- KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catal. Today**, v. 77, p. 419, 2003.
- 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.