

## **ESTUDO TEÓRICO DE CLUSTERS DE $Ir_n$ ( $n = 2 - 7$ ÁTOMOS) USANDO A TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE**

**KETNE KEILA SCHNEIDER DE MELLO<sup>1</sup>; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – ketne\_schneider@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com

### **1. INTRODUÇÃO**

Dentre 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 (SCHMID; FENSKE, 2010). Nesse sentido, o *design* de novos materiais em nanoescala com novas propriedades tem atraído grande interesse científico. Clusters de metais de transição possuem grande potencial de aplicação em catálise, com forte impacto no quesito de agregação de valores em indústrias petroquímicas, farmacêuticas e setores que buscam o desenvolvimento de energias limpas e, portanto, têm recebido grande atenção (SCHMID; FENSKE, 2010). Todavia, para a obtenção de qualquer entendimento no que diz respeito às propriedades químicas e físicas de clusters, deve-se realizar a investigação das suas estruturas atômicas (BALETTI; FERRANDO, 2005). Do ponto de vista experimental existem grandes dificuldades devido a complexidade envolvida no estudo de sistemas nanométricos (BALETTI; FERRANDO, 2005). Assim, aproximações teóricas baseadas em cálculos de primeiros princípios como, por exemplo, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964 e KOHN; SHAM, 1965) têm sido amplamente usadas para a obtenção da estrutura atômica de clusters e seu posterior entendimento. Neste trabalho realizamos o estudo computacional de clusters de Iridio (Ir) de 2 a 7 átomos, visando à compreensão de tais sistemas nanométricos e buscando a obtenção das configurações mais estáveis e suas propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas.

### **2. METODOLOGIA**

A pesquisa pelas configurações mais estáveis para os clusters de  $Ir_n$  ( $n = 2 - 7$  átomos) é complexa e envolve a exploração de uma superfície de energia potencial com milhões de mínimos locais possíveis, assim, mesmo aproximações teóricas enfrentam grandes desafios. No presente trabalho empregamos cálculos computacionais baseados na DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964 e KOHN; SHAM, 1965), fazendo uso do pacote computacional VASP. O emprego da DFT é justificado no fato de ser considerada como uma das teorias de maior sucesso para a realização de cálculos de estrutura eletrônica. A DFT mapeia o estado fundamental de um gás de elétrons interagentes, no estado fundamental de elétrons não-interagentes, que experimentam um potencial efetivo, e escreve a energia total do sistema como um funcional da densidade, tornando a densidade eletrônica como quantidade fundamental.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente realizamos o estudo e a busca pelo entendimento da estrutura atômica e da estabilidade de clusters de  $Ir_n$  ( $n = 2 - 7$  átomos), para isso, realizamos a determinação e verificação das variações de comportamento e propriedades devido às mudanças na geometria dos clusters. A FIGURA 1 mostra as configurações de mais baixa energia e seus isômeros. Então, calculamos as propriedades que caracterizam esses sistemas, a energia relativa total ( $\Delta E_{total}$ ), o comprimento de ligação médio ( $d_{av}$ ), o momento magnético total ( $m_T$ ) e o número de coordenação efetivo (ECN) em função do número de átomos (ver FIGURA 1).

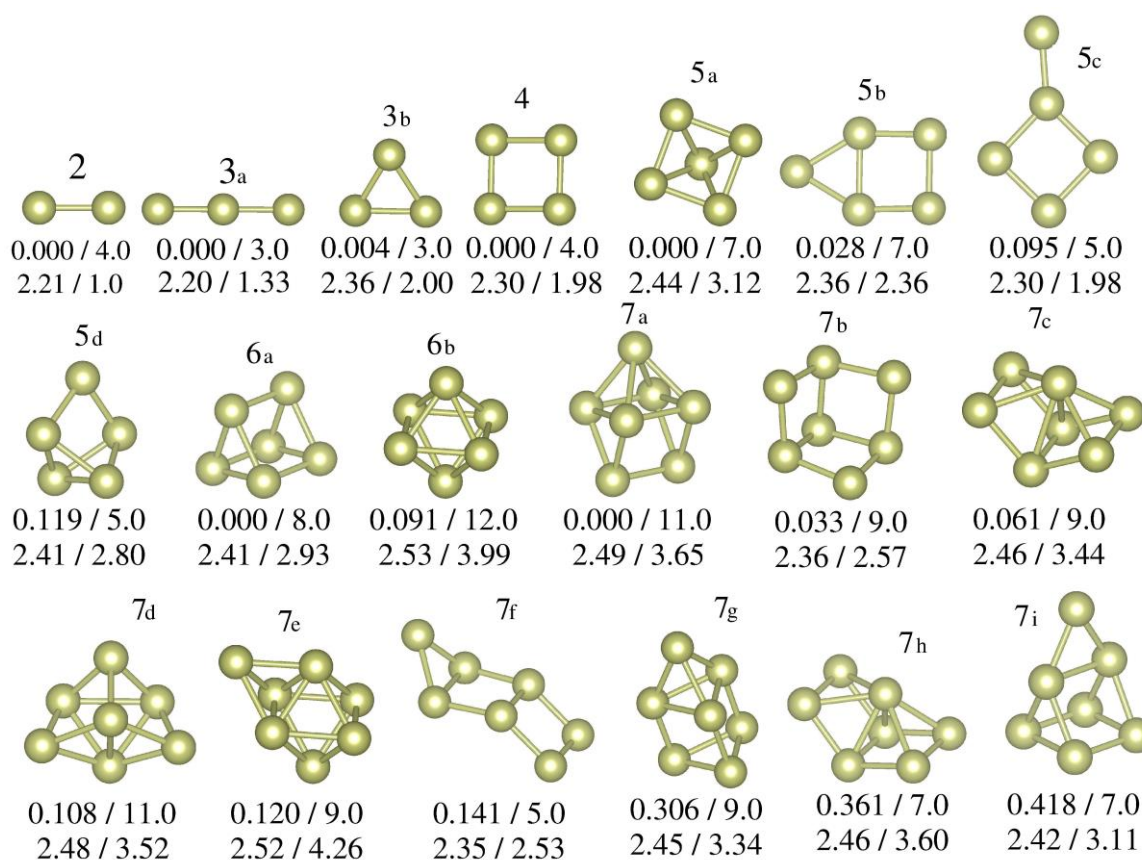


FIGURA 1 – Configurações estruturais dos nanoclusters de  $Ir_n$  ( $n = 2 - 7$  átomos), abaixo a cada estrutura mostra-se na primeira linha a  $\Delta E_{total}$  (eV/átomo) e  $m_T$  ( $\mu_B$ ), e na segunda linha  $d_{av}$  (Angstroms) e ECN

Obtivemos a formação de um padrão estrutural para os clusters de Ir onde há uma clara tendência para a baixa coordenação das estruturas mais estáveis, seguida pela predominância de ligações químicas que maximizam as formações geométricas com ângulos retos. Para os clusters de 2 a 4 átomos as estruturas mais estáveis preservam geometrias bidimensionais (2D), enquanto que de 5 a 7 átomos as estruturas 3D passam a ser as configurações de mais baixa energia. Uma vez estabelecidas as configurações mais estáveis, dentre um conjunto variado de estruturas, passamos ao estudo das propriedades físicas e químicas, para

caracterização dos clusters de Ir com a variação do tamanho do sistema. 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).

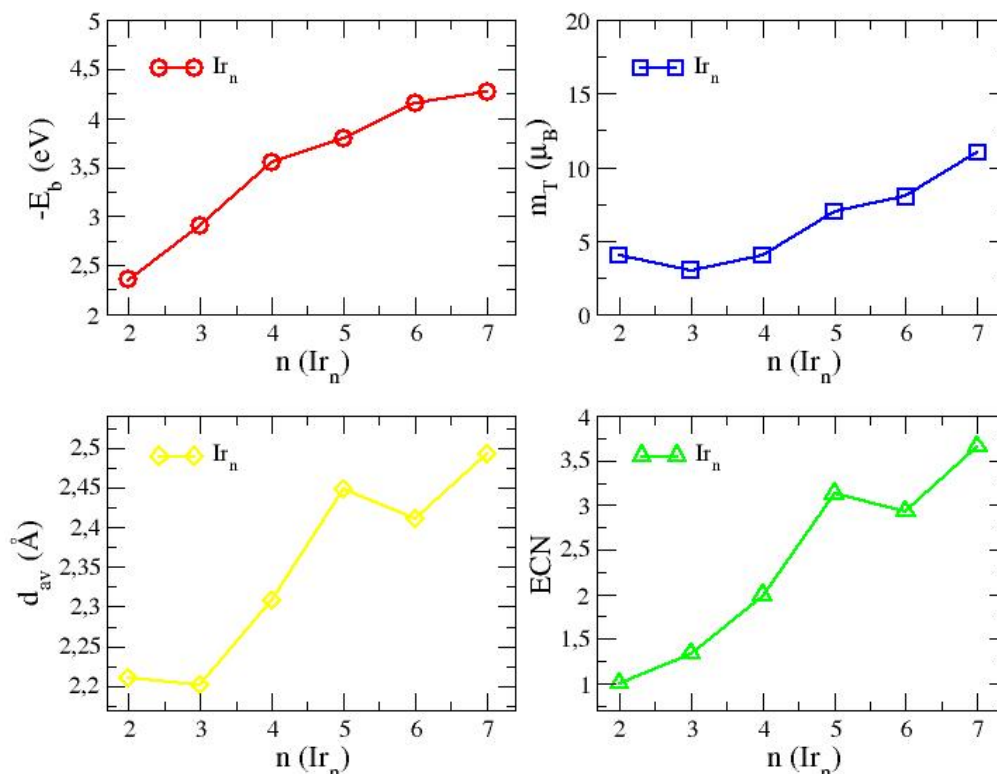


FIGURA 2 – Energia de ligação ( $E_B$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ), momento magnético total ( $m_T$ ) e número de coordenação efetivo (ECN) para as estruturas de mais baixa energia para cada tamanho de cluster.

Observamos que a energia de ligação possui valores negativos para todas as estruturas mais estáveis de Ir, fato que representa a preferência pela formação dos clusters em contrapartida aos constituintes atômicos livres. Além disso, observamos também a estabilização do sistema com o aumento do número de átomos, ou seja, verificamos que a energia de ligação segue o comportamento usual,  $E_B$  aumenta com o aumento do número de átomos (tendendo ao valor da energia de coesão do cristal de Ir). Para o cálculo do número de coordenação efetivo e do comprimento de ligação médio, consideramos uma metodologia que leva em consideração as distorções que podem ocorrer na formação dos clusters metálicos, ou seja, consideramos a coordenação não a partir de um raio arbitrário em relação ao centro do cluster, mas sim, consideramos um peso (de relevância) para cada distância entre dois átomos no cluster. Assim, usando o conceito de ECN verificamos as alterações do comprimento de ligação médio e do número de coordenação dos clusters, onde constatamos a tendência de formação de estruturas abertas (baixa coordenação). No caso do comprimento médio de ligação, não observamos uma tendência clara, ou seja, os clusters de Ir mostram uma grande sensibilidade dessa propriedade estrutural em relação às alterações geométricas. Os resultados do ECN

seguem tendência similar aos resultados de  $d_{av}$ . Para os resultados de momento magnético total, observamos uma leve dependência em relação ao número de átomos nos clusters, ou seja, quanto mais átomos no sistema maiores os valores do momento magnético total.

#### 4. CONCLUSÕES

No presente trabalho realizamos cálculos de simulação computacional, baseados na DFT, para a busca do entendimento das propriedades de clusters de  $Ir_n$  ( $n = 2 - 7$  átomos). Encontramos as configurações de mais baixa energia e, após, caracterizamos os sistemas através de cálculos das principais propriedades energéticas e estruturais. Obtivemos um conjunto representativo para as geometrias dos clusters de Ir e, para as estruturas mais estáveis, observamos o padrão estrutural preferido por esses sistemas. A caracterização estrutural se deu através do cálculo do ECN e do comprimento de ligação médio, onde verificamos as tendências estruturais para os clusters de interesse. Dessa forma, buscamos construir a compreensão básica para clusters de Ir na fase gasosa, esperamos em um futuro próximo, realizar o estudo desses sistemas em diferentes ambientes químicos.

#### 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.