



PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E GEOMÉTRICAS DE CLUSTERS DE Sc UM ESTUDO POR TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

NILTON LUIS MOREIRA¹, PAULO ALEXANDRE DE CASTRO^{1,2}

1. Departamento de Física e Programa de Mestrado Profissional em Ensino de Física,
Regional Catalão da Universidade Federal de Goiás
nilton.lmoreira@gmail.com, padecastro@gmail.com
2. Programa de Mestrado Profissional em Gestão Organizacional, Regional Catalão da Universidade Federal de Goiás
padecastro@gmail.com

Recebido em: 28/10/2014 – Aprovado em: 05/11/2014 – Publicado em: 06/11/2014

RESUMO

Este trabalho apresenta um estudo por DFT, dentro da aproximação GGA, sobre a estrutura geométrica e eletrônica de aglomerados de escândio com até nove átomos e com todos os elétrons inclusos. Estes aglomerados são importantes tanto do ponto de vista tecnológico quanto teórico por conta da sua potencial aplicação na indústria além de um sistema ideal para entender a relação entre tamanho, geometria, estrutura eletrônica e magnetismo em aglomerados de metais de transição 3d. O funcional BPW91 utilizado seleciona estados com multiplicidade $m=5$ para cluster com $n=6,8$ e prediz estrutura de um prisma tetragonal cortado com estado fundamental duplete para $n=9$.

PALAVRAS-CHAVE: Metais de transição, clusters bimetálicos, geometria do estado fundamental, teoria do funcional da densidade.

ABSTRACT

This work presents an all electron DFT study within the GGA approximation of the geometric and electronic properties of small scandium clusters up to nine atoms. This cluster are important of both technological and theoretical point of view due its potential industrial applications and because it is an ideal system to understand the interplay between size, geometry, electronic structure and magnetism in 3d-transition metal clusters. The PBW91 select state with multiplicity $m=5$ for clusters with $n=6,8$ and predict a capped tetragonal prism with a doublet state for $n=9$.

KEYWORDS :Transitions metals, bimetalic clusters, ground state structures, Density functional theory.

INTRODUÇÃO

A dependência das propriedades dos aglomerados (*clusters*) com poucos átomos com o regime de tamanho entre átomos e sólidos, tem sido objeto de intensa investigação devido ao grande espectro de aplicações destes materiais em física da

matéria condensada como desenvolvimento de materiais magnéticos, catálise química entre outras aplicações industriais.

Entre estes novos materiais, os metais de transição têm recebido grande atenção dos pesquisadores a despeito das dificuldades impostas pela presença de camada d semipreenchida, que resulta em um grande número de isômeros muito próximos em energia. O escândio (Sc) é um metal de transição 3d que tem recebido considerável atenção porque na sua fase *bulk* é um sólido paramagnético, contudo, quando formam pequenos aglomerados apresentam grande momento magnético. Experimentos recentes de deflexão de feixes moleculares em aparato de Stern-Gerlach tem mostrado momento magnético de aproximadamente $6,0 \pm 0,2 \mu_B$ para Sc_{13} (YUAN, 2006). As propriedades magnéticas estão intrinsecamente relacionadas com a estrutura geométrica de menor energia e correspondente estrutura eletrônica. Portanto, os clusters de Sc fornecem também um sistema ideal para melhor compreensão da relação entre tamanho, geometria, estrutura eletrônica e magnetismo. Diante disso, estudo das propriedades magnéticas de cluster com poucos átomos de escândio foram realizados por Yuan (2006) e Wang (2007). Contudo, os resultados para a estrutura geométrica de menor energia do aglomerado Sc_n bem como as multiplicidades de spins dos aglomerados Sc_n e Sc_n não são conclusivos. Clusters de $Sc/Sc - Al$ também foram estudados por Tian (2007) reportando diferentes estrutura e multiplicidade para o estado fundamental do cluster Sc_n .

Este trabalho apresenta um estudo por Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional theory*) sobre as propriedades geométricas e eletrônicas dos aglomerados Sc_n com poucos átomos ($2 \leq n \leq 9$) como uma contribuição na tentativa de elucidar o estado fundamental destes aglomerados.

Este trabalho está organizado como segue: Na seção 2 apresentamos os detalhes computacionais. A seção 3 apresenta os resultados e discussões e, finalmente, na seção 4 as conclusões.

DETALHES COMPUTACIONAIS

Os cálculos foram realizados com todos os elétrons inclusos usando DFT dentro da aproximação GGA. O funcional de troca e correlação usado é o BPW91 com a contribuição de troca devido a Becke (1998) e correlação devido a Perdew e Wang (PERDEW, 1992). Outros resultados na literatura mostram que o funcional BPW91 é adequado para metais de transição como óxidos metálicos 3d e apresenta estabilidade em cálculos de frequências harmônicas de estados próximos em aglomerados de ferro (GUSTEV, 2000). Os orbitais atômicos são representados pela base GAUSSIAN 6-311++G** [(15s11p6d1f/10s7p4d1f) de qualidade triplo- ζ . (KRISHNAN, 1980). As estruturas foram relaxadas utilizando a opção **freq** para cálculo das frequências e inclusão da correção de ponto zero. As geometrias tentativas são pré-otimizadas de estudos prévios em metais de transição e ou estruturas disponíveis na literatura e reotimizadas usando pacote GAUSSIAN 09.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Estruturas Geométricas

A figura 1 mostra as estruturas geométricas de menor energia dos clusters de escândio Sc_n com $2 \leq n \leq 9$. A figura mostra também a multiplicidade e o comprimento médio das ligações d . Quando necessário comparar os resultados com os da

literatura, usa-se a seguinte notação: Resultados RA quando fizer referência à Yuan (2006), RB quando fizer referência à Wang (2007) e RC quando fizer referência à Tian (2007). Tal notação tem como único objetivo a brevidade e simplicidade para comparação dos resultados apresentados neste trabalho e estudos prévios.

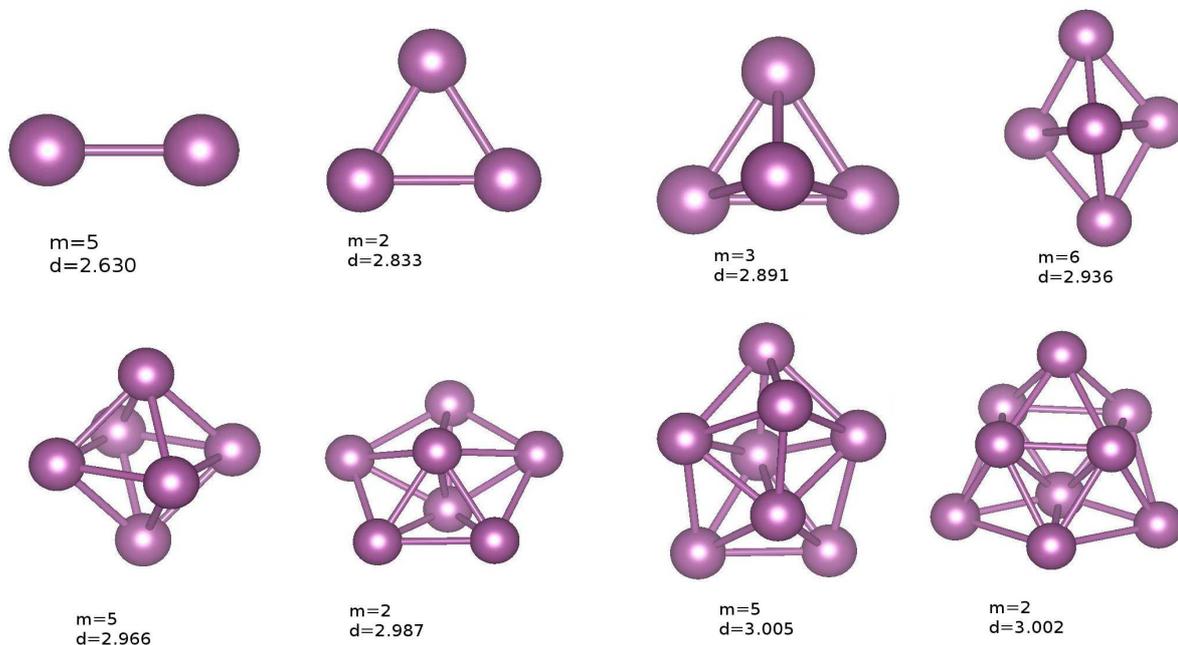


FIGURA 1 Estruturas geométricas, multiplicidade e comprimento médio das ligações para o estado fundamental dos clusters de escândio (Sc).

O cluster mais simples da série ocorre para $n = 2$ e, por tanto, serve como um teste para aproximação utilizada. Os resultados apresentados concordam com todos os resultados prévios mencionados aqui. O estado fundamental é um quinteto com comprimento médio¹ de ligação $d = 2,630\text{Å}$ próximo dos comprimentos de ligação apresentados $d = 2,647\text{Å}$ em RA; $d = 2,64\text{Å}$ em RB e $d = 2,649\text{Å}$ em RC. Para $n=3$, o estado fundamental é um triângulo equilátero com multiplicidade de *spins* 2. O comprimento médio de ligação apresenta concordância com $2,84\text{Å}$ em RA, $2,82\text{Å}$ em RB e, embora a multiplicidade apresentada em RC não seja consistente com o sistema em questão, o comprimento de ligação predito está em ótima concordância $2,83\text{Å}$. Para $n=4$ a estrutura de menor energia é um tetraedro distorcido com maior comprimento de ligação igual a $3,001\text{Å}$ e menor comprimento de ligação igual a $2,852\text{Å}$. O comprimento médio de ligação calculado aqui $2,891\text{Å}$ está em ótimo acordo com os resultados RA. A primeira diferença significativa entre os resultados apresentados neste trabalho e resultados prévios surge para $n=5$. A estrutura do

1 Neste trabalho são apresentados os comprimentos médios de ligação, melhor que o comprimento de ligação, para sistemas com muitos átomos. Para $n=2$ naturalmente que o comprimento médio coincide com o comprimento de ligação.

estado fundamental é uma bipirâmide triangular, aqui sextupletos, em desacordo com os resultados da literatura que prediz um estado fundamental singletos. As diferenças de energia do estado sextupletos para quadrupletos sendo 0,11 eV e para o estado dupletos 0,17 eV. Para $n=6$ e estrutura é uma bipirâmide tetragonal (octaedro). A multiplicidade 5 está em concordância com os resultados RA e RC e em desacordo com RB que reporta estado fundamental tripletos. O comprimento médio de ligação apresenta ótima concordância 2,97 Å em RA. Para $n=7$ os resultados apresentados aqui concordam com todos os resultados prévios sendo estado o fundamental singletos, incluindo ótima concordância com comprimento médio de ligação apresentado em RA igual a 2,99 Å. Para $n=8$ embora a estrutura encontrada para o estado fundamental apresente concordância com resultados prévios, o estado quintupletos esta em concordância com RB e RC. A diferença de energia entre os estados quintupletos e tripletos (RA) é apenas 0.06 eV. Finalmente, para $n=9$, este trabalho apresenta como estrutura do estado fundamental um prisma tetragonal cortado no estado dupletos de acordo com RB e em desacordo com RA que reporta mesma multiplicidade com estrutura diferente e RC que reporta mesma estrutura com multiplicidade diferente, um quadrupletos. De fato, neste trabalho, o estado quadrupletos esta apenas 0.13 eV acima do estado dupletos. É importante mencionar que as discordâncias encontradas entre o presente estudo as mencionados referências ocorrem notadamente para as estruturas cujas energias estão muito próximas, $n=5, 6, 8$ e 9 . O estado selecionado deve então depender de um conjunto de fatores relacionados com o funcional de troca e correlação bem como o regime de cálculo utilizado, BPW com todos os elétrons inclusos em RA, PBE com pseudopotencial incluso para os elétrons das camadas mais internas em RB e LYP com todos os elétrons inclusos em RC, além de diferentes conjuntos de bases. Isto resulta em diferentes formas de preencher o orbital d resultando em vários isômeros com energias muito próximas. Como já antecipado aqui, a presença da camada d semipreenchida que no caso de cluster de escândio com poucos átomos resulta em propriedades magnéticas deve impor dificuldades adicionais a todos os métodos na determinação da estrutura do estado fundamental.

Energia de Ligação

A figura 2 mostra as energias de ligação (lado esquerdo), sem e com a correção para o ponto zero, e a energia de vibração do ponto zero (lado direito). As energias de ligação apresentadas nas referências mencionadas foram compiladas aqui graficamente para simplicidade de exposição. O gráfico mostra ótima concordância entre os resultados calculados aqui e a referência RC. Contudo, o gráfico mostra também uma clara superestimativa da energia de ligação das referências RA e RB, muito embora o comportamento das curvas seja idêntico, onde a energia cresce rapidamente até $n=4$ que é a primeira estrutura tridimensional encontrada. Para $n>4$ a energia de ligação cresce lentamente.

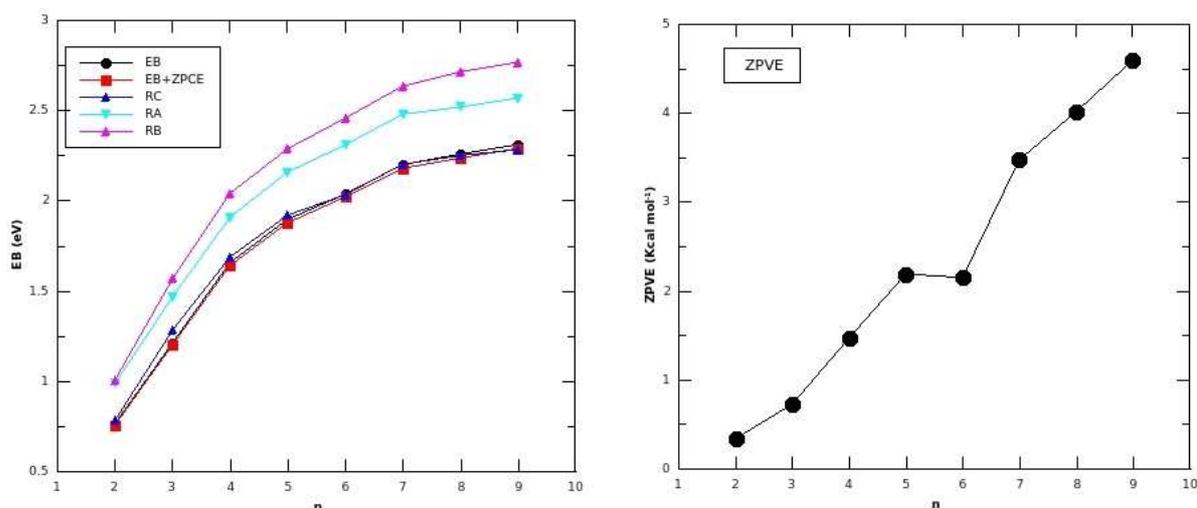


FIGURA 2 Energias de ligação calculadas para cluster de escândio sem e com correção de ponto zero (esquerda). Energias vibracionais de ponto zero (direita).

Observa-se também que a separação entre as curva cresce com o aumento do número de átomos no cluster, como um claro indício de que a diferença esta na forma como os vários funcionais levam em conta a correlação e a troca. Notadamente a maior discrepância encontrada é em relação ao resultado RB onde a aproximação é via funcional PBE que reconhecidamente falha na descrição de metais de transição. De fato, os resultados apresentados aqui estão mais próximos do valor experimental para energia de ligação do Sc_2 $EB = 1.65 \pm 0.22$ eV (PAPAI,1997). Tais diferenças podem eventualmente ser solucionadas dentro de outras formulações de primeiros princípios. Cálculos para essas estruturas com pseudopotencial incluso por Monte Carlo Quântico estão em progresso. Nos casos em que as diferenças encontradas são provenientes da estrutura eletrônica do sistema estes cálculos podem produzir um banco de dados para o estado fundamental destas estruturas. Cálculos por Monte Carlo Quântico para estas estruturas utilizando bases mais largas e pseudopotencial como forma de reduzir o custo computacional e acelerar o processo de convergência já estão em progresso.

CONCLUSÃO

Este trabalho apresenta um estudo das propriedades geométricas e eletrônicas de clusters de escândio com poucos átomos por teoria do funcional da densidade. Os resultados mostram que discordância com os resultados prévios para a multiplicidade para $n=5$. Embora os clusters apresentem energias totais muito próximas (quase degenerados), os resultados estão de acordo com resultados prévios, apresentando estados fundamentais quintupletos para $n=6$ e 8. Para $n=9$ o estado fundamental é um prisma tetragonal no estado duplete. A energia de ligação calculada mostra ótima concordância com resultados RC com EB próximo ao valor experimental. Outros resultados superestimam a energia de ligação, refletindo diferenças nos regimes de cálculos.

REFERÊNCIAS

- BECKE, A. D. **Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior**. Physics Review A, 38, pp. 3098-, 1988.
- GUSTEV, G. L.; WEATHERFORD, C. W.; BELAY, K. G.; RAMACHANDRAN, B. R.; JENA, P. **An all-electron density functional theory of the structure and properties of the neutral and singly charged M_{12} and M_{13} clusters: $M=Sc-Zn$** , The journal of chemical physics, 138, pp. 164303-164315, 2013.
- KRISNAN, R.; BINKLEY, J. S.; SEEGER, R.; POPLE, J. A. **Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions**, The Journal of Chemical Physics 72, pp. 650-, 1980.
- PAPAI, I.; CASTRO, M. **A density functional study of Sc_2 and Sc_3** , Chemical Physics Letter, 267, pp. 551-556, 1997.
- PERDEW, J. P.; WANG, Y. **Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy**, Phys. Rev. B 45, pp. 13244-, 1992.
- TIAN, F-Y.; QUN, J., YUAN-XU, W. **Structure, stability and magnetism of Sc_n Al ($n=1-8,12$) clusters: Density-Functional Theory investigations**, Physical Review A 77, pp. 13202-13209, 2008.
- YUAN, H. K.; CHEN, H.; AHMED, A. S.; ZHANG, J. F. **Density-Functional study of Sc_n ($n=2-16$) clusters: Lowst-energy structures, electronic structure, an magnetism**. Physical Review B, 74, pp. 144434-144441, 2006.
- WANG, Jinlan **Strutural, electronic, and magnetic properties of Sc_n ($n=2-18$) clusters from density functional theory**, Physical review B 75, pp.155422-155430, 2007.