

Estudo das Propriedades Físicas e Químicas da molécula de CH₄ e de clusters de Ni₄ e de (ZrO₂)_n, n = 1-15

Victor M. P. da Silva, Larissa Zibordi-Besse, Juarez L. F. Da Silva

Instituto de Química de São Carlos – USP campus São Carlos

victor.murilo.silva@usp.br

Objetivos

Compreender quais parâmetros físico-químicos regem a formação e a estabilidade dos clusters Ni₄ e (ZrO₂)_n, n = 1-15, e da molécula de metano.

Métodos e Procedimentos

Para entender os sistemas moleculares e de clusters em nível atômico, foram feitos cálculos spin-polarizados de primeiros princípios baseados na Teoria Funcional da Densidade.^{1,2} O funcional de troca-correlação utilizado na descrição dos sistemas foi proposto por Perdew–Burke–Ernzerhof. As equações de Kohn-Sham (KS) foram resolvidas através de uma solução *all-electron* com aproximação relativística de ordem zero (ZORA). Os orbitais de KS foram expandidos em orbitais numéricos centrados nos átomos utilizando o segundo aprimoramento a partir do conjunto de funções mínimas, *light-tier2*, como implementado no pacote FHI-aims.¹ A auto-consistência eletrônica foi encontrada quando a energia total e a força máxima sobre os átomos atingiram valores menores que 10⁻⁶ eV e 10⁻³ eV/Å, respectivamente. A convergência estrutural foi obtida quando a força máxima sobre os átomos foi menor que 10⁻² eV/Å.

Resultados

Dentre os diferentes isômeros dos clusters de Ni₄, o aumento de coordenação favorece o aumento de estabilidade, em que a estrutura tetraédrica, a qual possui a maior coordenação encontrada para um sistema contendo 4

átomos, é a estrutura de menor energia para Ni₄. Além disso, observa-se que a mudança de geometria dos sistemas induz a uma mudança de momento magnético. A estrutura mais estável possui energia de ligação equivalente a -2.09 eV/átomo, similar ao encontrado na literatura.³ Em relação aos clusters de zircônia, observa-se que a curva de energia de ligação em relação ao número de fórmulas unitárias (n) apresenta um caráter assintótico que aumenta, em magnitude, com o aumento de n. Observa-se, também, que a energia de ligação aumenta, inclusive, com o aumento do número de coordenação (NC) dos sistemas. Além disso, a mesma quantidade de elétrons tem que ser redistribuída em um maior número de ligações com o aumento de CN, portanto, temos que o comprimento médio de ligação dos clusters de (ZrO₂)_n aumenta com o aumento de fórmulas unitárias, apresentando um curva com comportamento similar de CN.

Conclusões

Observa-se que tanto os clusters de Ni₄ quanto os de (ZrO₂)_n tendem a estruturas de alto empacotamento, com alto NC. No caso dos clusters de zircônia, o aumento em NC está diretamente relacionado ao aumento da energia de ligação, ambos em relação ao aumento de n.

Referências Bibliográficas

- ¹ Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.*, **136**:B864, 1964.
- ² Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.*, **140**:A1133, 1965.
- ³ Chaves, A. S.; Piotrowski, M. J.; Da Silva, J. L. F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**:15484, 2017.