

Estrutura Eletrônica dos Clusters Al_{13}^- , Al_{13} e Al_{13}^+ por DFT

Diógenes M. Araújo^{1,*} (PG), Sergio E. Galembeck¹ (PQ)

¹Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14040-901, Ribeirão Preto (SP), * diogenes@pg.ffclrp.usp

Palavras Chave: Cluster de Alumínio, Armazenamento de Energia.

Introdução

Os *clusters* vêm se destacando pelas importantes aplicações em catálise e em dispositivos para armazenamento de energia.¹⁻² O *cluster* Al_{13}^- (I_h) apresenta geometria icosaédrica e 40 e^- de valência. Segundo Knight³ sua estabilidade energética se compara aos gases nobres. Os *clusters* Al_{13} (D_{3d}) e Al_{13}^+ (C_{1v}), que também foram estudados apresentam configurações eletrônicas constituídas por 39 e 38 e^- , respectivamente. Visamos nesse trabalho investigar a estabilidade energética dos *clusters* aniônico, neutro e catiônico de alumínio contendo 13 átomos. Foram realizadas otimizações de geometria verificando propriedades geométricas e termodinâmicas. O modelo computacional utilizado foi o TPSSh-D3BJ/def2-TZVPP. Este modelo computacional reproduziu os resultados experimentais desses clusters.⁵

Resultados e Discussão

Os *clusters* Al_{13}^- (I_h), Al_{13} (D_{3d}) e Al_{13}^+ (C_{1v}), Figura 1, são mínimos locais, portanto não apresentaram frequências imaginárias, os valores dos *gaps* HOMO-LUMO são iguais a 2.41, 0.947 e 1.78 eV, respectivamente, o primeiro valor é considerado alto e indicativo de sua estabilidade, os dois últimos refletem a reatividade dos materiais que são comparados aos halogênios e calcogênios, respectivamente. As afinidades eletrônicas, EA, para as espécies citadas anteriormente são: -1.66, 3.1 e 5.46 eV, respectivamente. Entre estes valores, observamos que a EA obtida para o Al_{13}^- é negativa indicando que a adição de um elétron desestabiliza o sistema. Outros parâmetros energéticos que mostram a estabilidade dos *clusters* por meio de diferentes análises são: a energia de estabilização por ligação,⁴ E_{bond} , a energia de coesão,⁵ E_{coh} e o ganho de energia por adição de um átomo,⁴ ΔE_n^- , Tabela 1. Observamos que os valores de estabilização por ligação e ganho energético são maiores para o Al_{13}^- , estando de acordo com resultados da literatura.⁴ Investigamos também as distâncias e ângulos de ligações, que podem ser observados na Figura 1. Os comprimentos de ligações do alumínio central às extremidades no Al_{13}^- (I_h) é 2,65 Å, apresentando uma geometria icosaédrica regular. Essas mesmas ligações no Al_{13} (D_{3d}) apresenta comprimentos entre 2.639-2.687 Å, ocorrendo uma distorção em relação à estrutura anterior, alongando 0.037 Å as ligações compreendidas nos eixos Al(2)-Al(1)-Al(3), Al(5)-Al(1)-Al(10), Al(7)-Al(1)-Al(12) e encurtando 0.011 Å

as ligações compreendidas sobre os eixos Al(4)-Al(1)-Al(9), Al(6)-Al(1)-Al(11) e Al(8)-Al(1)-Al(13). Já o *cluster* Al_{13}^+ (C_{1v}), apresenta geometria piramidal, de base inferior hexagonal e base superior pentagonal, a distância média entre o átomo central Al(1) e os alumínios do anel Al(3)-Al(4)-Al(6)-Al(7)-Al(8)-Al(5) (base inferior) é de 2.738 Å, e a distância média entre Al(1) ao anel Al(12)-Al(13)-Al(10)-Al(9)-Al(11) (base superior) é de 2.819 Å. A menor simetria dos *clusters* neutro e catiônico em relação ao *cluster* aniônico ocorre devido ao efeito Jahn-Teller.

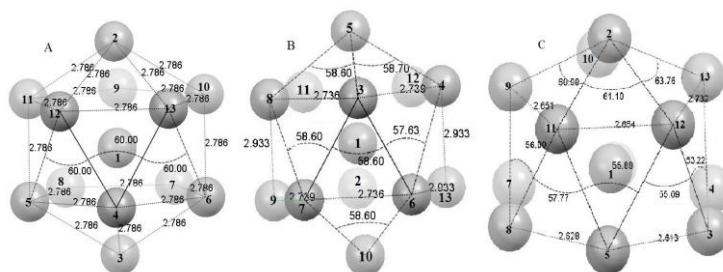


Figura 1. Comprimentos, Å, e ângulos de ligações, °, do Al_{13}^- (I_h) singleto, (a), Al_{13} (D_{3d}) dubleto, (b), e Al_{13}^+ (C_{1v}) singleto, (c).

Tabela 1. Dados energéticos dos *clusters*, kJ/mol.

	Al_{13}^-	Al_{13}	Al_{13}^+
E_{bond}	78,12	76,10	286,79
ΔE_n^-	537,58	459,53	509,86
E_{coh}	269,19	246,04	247,00

Conclusões

Neste trabalho são analisadas as geometrias e alguns parâmetros energéticos dos *clusters* Al_{13}^- (I_h), Al_{13} (D_{3d}) e Al_{13}^+ (C_{1v}). As distorções geométricas podem ser atribuídas ao efeito Jahn-Teller. Pode-se notar que a variação dos parâmetros energéticos é: $Al_{13}^- > Al_{13}^+ > Al_{13}$, a exceção da E_{bond} .

Agradecimentos

À CAPES, FAPESP e CNPQ

¹ Gomes, W. J. A. S. et. al. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 16774.

² Castleman, A. W. e Khanna, S. N. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 2664.

³ Knight, W. D. et. al. *Physical Review Letters* **1984**, *52*, 2141.

⁴ Rao, B. K. e Jena, P. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1890.

⁵ Paranthaman, S. et. al. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 9293.