

ESTUDIO DFT DE PEQUEÑOS AGREGADOS DE MOLIBDENO

DFT STUDY OF SMALL MOLIBDENUM AGGREGATES

Samanta M. Carrión, Reinaldo Pis Diez y Alicia H. Jubert

Universidad Nacional de La Plata, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química,
CEQUINOR (CONICET), 45 esquina 115, La Plata - Argentina
(e-mail: carrionmagui@hotmail.com)

Recibido: 04/01/2011 - Evaluado: 11/03/2011 - Aceptado: 28/03/2011

RESUMEN

Este trabajo presenta un estudio basado en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) de pequeños agregados metálicos neutros e iónicos de molibdeno Mo_n ($n=2-6$), para el mismo se utilizó el funcional de intercambio de Becke y el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr, tal como está implementado en el programa ADF. Las funciones base utilizadas son de calidad triple zeta con funciones de polarización. Se determinaron estructuras geométricas, estados electrónicos, frecuencias vibracionales, energías de atomización, potenciales de ionización y afinidades electrónicas de los sistemas más estables. Los resultados muestran que las estructuras más estables de los agregados son las que poseen un estado de espín singlete para los sistemas con número par de átomos y triplete para los sistemas con número impar de átomos de molibdeno.

ABSTRACT

This work presents a study based on the Density Functional Theory (DFT) of small neuter and ionic metallic aggregates of molybdenum Mo_n ($n=2-6$), for this study the functional of exchange of Becke and the functional of correlation of Lee, Yang and Parr were used, just as it is implemented in the ADF program. The basis functions used are of triple zeta quality including a set of polarization functions. Geometric structures, electronic states, vibrational frequencies, atomization of energies, ionization potentials and electronic affinities of the stablest systems are reported. Present results show that the stablest structures of the aggregates are those that possess a singlet electronic state, whereas aggregates with odd number of atoms present a triplet electronic states.

Palabras clave: agregados de molibdeno; teoría del funcional de la densidad; reactividad; estructura geométrica
Keywords: molybdenum aggregates; density functional theory; reactivity; geometrical structure

INTRODUCCION

Durante las últimas dos décadas las propiedades estructurales y electrónicas de agregados atómicos de diferentes tipos y tamaños han sido foco de diversos estudios, tanto teóricos como experimentales (Arratia-Pérez et al., 1998; Bosnick et al., 1999; Jaque y Toro-Labbé, 2002; Micheline et al., 2001; Pereiro y Baldomir, 2007; Heaven et al., 2011). El marcado interés en estos sistemas es debido a sus aplicaciones industriales, especialmente en catálisis y en la producción de nuevos materiales (Murugan et al., 2007). Por otra parte, el rápido desarrollo de técnicas experimentales en los últimos años ha hecho posible obtener agregados de metales de transición de tamaño controlado cuyas propiedades, tales como la geometría y momentos magnéticos, son fuertemente dependientes del tamaño del agregado (Sun et al., 2009; Frenkel et al., 2011). Este comportamiento sorprendente puede ser atribuido al hecho de que los metales de transición tienen los orbitales *d* incompletos caracterizados por una gran localización y alta densidad de estados. Sin embargo, la información acerca de las propiedades estructurales de pequeños agregados de molibdeno es escasa, tanto desde el punto de vista experimental como teórico. El primer estudio sistemático sobre la geometría, estructura electrónica y propiedades vibracionales y magnéticas de pequeños agregados de molibdeno, de entre dos y cuatro átomos, fue realizado por Pis Diez (2000), aplicando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), usando las aproximaciones LSDA y GGA. Por otro lado, Koteski et al. (2005), reportaron las estructuras más estables y las propiedades electrónicas de Mo_n ($n=3 - 6$) usando el método de Car-Parinello. El más extenso estudio en esta área fue el realizado por Zhang et al. (2004), quienes investigaron las propiedades de los agregados de Mo_n ($n=2 - 55$), usando funcionales de tipo GGA. Recientemente, Aguilera-Granja et al. (2008), reportaron estructuras, energías de enlace y momentos magnéticos de los agregados de Mo_n ($n=2 - 13$) usando funciones de la familia GGA.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio teórico, aplicando DFT, de las propiedades geométricas y electrónicas de los agregados más estables del sistema Mo_n ($n=2 - 6$).

En una primera parte se analizan las estructuras de Mo_n energéticamente más estables, caracterizando la geometría por la distancia interatómica Mo-Mo. Los efectos de la configuración electrónica se analizan considerando diferentes multiplicidades de espín. En una segunda etapa se determinan las frecuencias de las estructuras de Mo_n optimizadas. Finalmente se calculan los potenciales de ionización (IP) y afinidades electrónicas (AE) adiabáticos.

METODOLOGÍA

Los cálculos fueron realizados en el contexto de la DFT, utilizando el funcional de intercambio de Becke y el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr (BLYP) y funciones base de calidad triple-zeta con funciones de polarización.

Las geometrías de partida de los agregados Mo_n ($n=2 - 6$) fueron escogidas en base a argumentos de simetría. Sin embargo, las mismas fueron optimizadas sin imponer restricciones adicionales. En cada optimización se consideraron diferentes multiplicidades de espín hasta dar con la que minimiza la energía.

Para las estructuras optimizadas se reporta el promedio de las distancias interatómicas Mo-Mo, como caracterización de la estructura.

Los cálculos de frecuencias fueron realizados a partir de las geometrías optimizadas de los agregados de Mo_n puros.

En el caso de los potenciales de ionización y afinidades electrónicas se tomó como punto de partida las geometrías optimizadas de los agregados neutros.

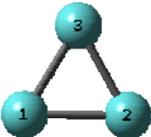
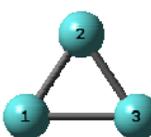
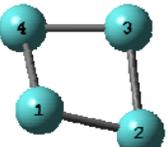
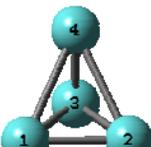
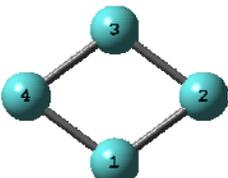
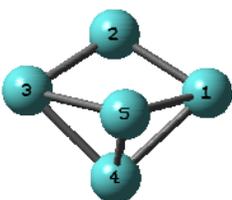
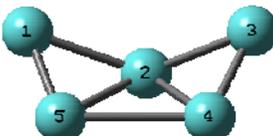
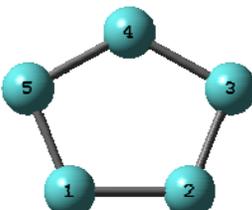
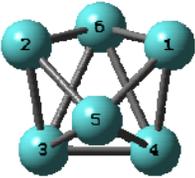
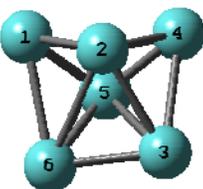
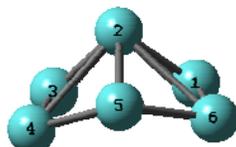
Todos los cálculos se llevaron a cabo con el programa ADF (Fonseca et al., 1998; Te Velde et al., 2001).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se pueden observar los distintos isómeros obtenidos, con su respectiva multiplicidad y energía relativa, para los agregados de molibdeno, partiendo desde un dímero hasta un hexámero. Podemos observar que la estructura más estable para el Mo₃ corresponde a un triángulo equilátero, y en el caso de Mo₄ el isómero más estable corresponde a una estructura mariposa. Se puede ver también en la tabla que los agregados de molibdeno de 5 y 6 átomos poseen una estructura piramidal con base cuadrada distorsionada y una estructura derivada de la octaédrica, respectivamente.

De los isómeros energéticamente más estables se observa que a partir de Mo₄ los agregados presentan estructura tridimensional.

Tabla 1: Estructura, multiplicidad (M) y energía relativa (en eV), para los agregados de Mo_n (n=2-6).

<p>2-1</p>  <p>M=1; 0.000</p>	<p>3-1</p>  <p>M=3; 0.00</p>	<p>3-2</p>  <p>M=3; 0.009</p>
<p>4-1</p>  <p>M=1; 0.000</p>	<p>4-2</p>  <p>M=1; 0.188</p>	<p>4-3</p>  <p>M=1; 0.271</p>
<p>5-1</p>  <p>M=3; 0.000</p>	<p>5-2</p>  <p>M=1; 1.118</p>	<p>5-3</p>  <p>M=1; 1.338</p>
<p>6-1</p>  <p>M=1; 0.000</p>	<p>6-2</p>  <p>M=3; 0.200</p>	<p>6-3</p>  <p>M=1; 0.806</p>

En la Tabla 2 se muestran, el promedio de las distancias interatómicas y frecuencias de vibración armónicas para los isómeros más estables de cada estructura obtenidos en este trabajo, como así también se reporta los valores de las mismas obtenidos en otros trabajos. En el caso del dímero podemos ver que existe una excelente concordancia en la distancia interatómica presentada en este trabajo (2.96 Å) con la obtenida experimentalmente (2.94 Å) (Morse, 1986). Podemos ver en el trímero que existe una diferencia de 0.01 Å en la distancia obtenida en este trabajo con la obtenida en otro trabajo realizado por Pis Diez (2000). Para el tetrámero observamos una diferencia de 0.27 Å de la distancia interatómica obtenida en este trabajo con respecto a otro trabajo (Pis Diez, 2000). En el caso del pentámero observamos una diferencia también de 0.01 Å al comparar nuestro valor con otro trabajo teórico (Aguilera-Granja et al., 2008). En el hexámero la diferencia en cuanto a la distancia es de 0.02 Å de nuestro valor con el obtenido por otro autor (Aguilera-Granja et al., 2008). En cuanto a las frecuencias podemos observar que todas son positivas de manera que representan mínimos locales.

Tabla 2: Comparación de distancia promedio (R, en Å) y frecuencias vibracionales (Freq, en cm^{-1}) de los isómeros más estables de la serie Mo_n ($n=2-6$) obtenidos en este trabajo con los obtenidos en otros trabajos.

Isómero	R	Otros trabajos	Freq	Otros trabajos
2-1	1.96	1.65 (PBE) ^[a] 1.97 (BWN) ^[b] 1.80 (PW91) ^[c] 1.98 (LSD) ^[d] 1.94 (B3LYP) ^[d] 1.94 (PBE) ^[d] 1.94 ^[Exp]	523.1	552 ^[b] 477 ^[Exp]
3-1	2.25	2.19 ^[a] 2.24 ^[b] 2.14 ^[c]	241.4, 242.3, 400.7	271, 271, 446 ^[b]
4-1	2.50	2.23 ^[b]	7.2, 96.3, 226.5, 280.8, 303.2, 351.5	181, 182, 255, 364, 364, 405 ^[b]
5-1	2.47	2.48 ^[a] 2.42 ^[b] 2.51 ^[c]	51.8, 120.7, 123.0, 148.8, 179.2, 230.3, 300.8, 307.4, 385.5	
6-1	2.62	2.64 ^[a] 2.48 ^[c]	33.0, 96.3, 128.8, 143.4, 157.1, 194.2, 200.2, 240.2, 293.9, 300.3, 331.5, 354.8	

[a] Aguilera-Granja et al. (2008); [b] Pis Diez (2000); [c] Zhang (2004); [d] Sun et al. (2009); [Exp] Morse (1986).

La Tabla 3 muestra la energía de atomización por átomo, potencial de ionización y afinidad electrónica de los sistemas más estables presentes en este trabajo, como así también la energía de atomización calculada en otros trabajos. Podemos ver en el dímero en cuanto a la energía de atomización que existe una diferencia de 0.12 eV de nuestro valor con el obtenido experimentalmente (Morse, 1986) y una diferencia de 0.09 eV con respecto a otro trabajo teórico (Aguilera-Granja et al., 2008). En el trímero podemos observar también que existe una diferencia de 0.12 eV en nuestro valor con el obtenido por otro autor (Zhang, 2004), en el tetrámero la diferencia es de 0.91 eV con respecto a otro trabajo (Pis Diez, 2000), para el pentámero la diferencia es de 0.25 eV (Zhang, 2004), y el hexámero presenta una diferencia de 0.36 eV de la energía de atomización obtenida por nosotros con respecto a la obtenida en otro estudio teórico (Zhang, 2004). En general nuestros resultados en cuanto a la energía de atomización se ajustan bien a los obtenidos por otros autores. Podemos ver que la energía aumenta (en términos de valor absoluto) a medida que aumenta el tamaño del agregado.

Tabla 3: Energía de atomización por átomo (EA/n, en eV/at), potencial de ionización (PI, en eV), afinidad electrónica (AE, en eV), de los agregados más estables de Mo_n ($n=2-6$).

Isómero	-EA/n	Otros trabajos	PI	-AE
2-1	2.3091	2.22 ^[a] 2.67 ^[b] 2.54 ^[c] 2.19 ^[Exp]	6.9686	0.6481
3-1	2.3662	1.68 ^[a] 3.08 ^[b] 2.25 ^[c]	5.4843	1.1197
4-1	2.8418	3.75 ^[a]	5.2675	1.4008
5-1	3.0898	2.26 ^[a] 2.84 ^[c]	4.9008	1.1594
6-1	3.3606	2.66 ^[a] 3.00 ^[c]	5.0275	1.0596

CONCLUSIONES

Del análisis de los resultados, se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El estudio geométrico permite determinar que los agregados con más de tres átomos presentan estructuras tridimensionales.
- Del análisis energético obtenemos que las estructuras más estables son las que presentan estado singlete para los agregados con número par de átomos y triplete para los agregados con número impar de átomos.
- Se encuentra que existe una correlación entre la afinidad electrónica y la multiplicidad, observándose mayores AE para las mayores multiplicidades.

REFERENCIAS

- Aguilera-Granja, F.; Vega, A.; Gallego, L.J. (2008); *A density-functional study of the structures, binding energies and magnetic moments of the clusters Mo_N ($N= 2-13$), $Mo_{12}Fe$, $Mo_{12}Co$ and $Mo_{12}Ni$* ; Nanotechnology: 19, 145-704.
- Arratia-Pérez, R.; Hernández-Acevedo, L.; Avarez-Thon, L. (1998); *Calculated paramagnetic hyperfine structure of pentagonal bipyramid Ag_7 cluster*, J.Chem. Phys.: 108, 5795-5798.
- Bosnick, K.A.; Haslett, T.L.; Fedrigo, S.; Moskovits, M.; Chan, W-T.; Fournier, R. (1999); *Tricapped tetrahedral Ag_7 : A structural determination by resonance Raman spectroscopy and density functional theory*, J.Chem. Phys.: 111(19), 8867-8870.
- Fonseca Guerra, C.; Snijders, J.G.; Te Velde, G.; Baerends, E.J. (1998); *Towards an order-N DFT method*; Theoretical Chemistry Accounts: 99(6), 391-403.
- Frenkel, A.I.; Yevick, A.; Cooper, C.; Vasic, R. (2011); *Modeling the Structure and Composition of Nanoparticles by Extended X-Ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy*; Annu. Rev. Anal. Chem.: 4, 23-39.

- Jaque, P.; Toro-Labbé, A. (2002); *Characterization of copper clusters through the use of density functional theory reactivity descriptors*; J. Chem. Phys.: 117(7), 3208-3218.
- Koteski, V.; Cekic, B.; Novakivic, N.; Belosevic, J. (2005); *Lowest Energy Structures and Electronic Properties of Small Molybdenum Clusters*; Mat. Science Forum: 494, 79-82.
- Heaven, M.C.; Merritt, J.M.; Bondybey, V.E. (2011); *Bonding in Beryllium Clusters*; Annu. Rev. Phys. Chem.: 62, 375–393.
- Michelini, M.C.; Pis Diez, R.; Jubert, A.H. (2001); *Density Functional Study of Small Ni_n Clusters, with n= 2-6, 8, using the Generalized Gradient Approximation*; J. Quantum Chem.: 85, 22-33.
- Morse, M.D. (1986); *Clusters of transition-metal atoms*. Chem. Rev.: 86, 1049-1109
- Murugan, P.; Kumar, V.; Kawazoe, V.; Ota, N. (2007); *Ab initio Study of Structural Stability of Mo-S Clusters and Size Specific Stoichiometries of Magic Clusters*; J. Phys. Chem.; 111(14), 2778-2782.
- Pereiro, M.; Baldomir D. (2007); *Structure and static response of small silver clusters to an external electric field*; Phys. Rev. A: 75(3), 033202.
- Pis Diez, R. (2000); *Density Functional Study of Small Molybdenum Clusters*; Int. J. Quantum Chem.: 76(1), 105-112 .
- Sun, Y.; Fournier, R.; Zhang, M. (2009); *Structural and electronic properties of 13-atom 4d transition-metal clusters*; Phys. Rev. A; 79, 043202 (1-9).
- Te Velde, G.; Bickelhaupt, F.M.; S.J.A. Van Gisbergen, S.J.A.; Fonseca Guerra, C.; Baerends, E.J. ; Snijders, J.G.; Ziegler, T. (2001); *Chemistry with ADF*; Journal of Computational Chemistry: 22(9), 931-967.
- Zhang, W.; Ran, X.; Zhao, H.; Wang, L. (2004); *The nonmetallicity of molybdenum clusters*. J. Chem. Phys.: 121(16), 7717-7724.