

## ESTUDIO DFT SOBRE LA ESTRUCTURA Y ENERGIA DE AGREGADOS DE $\text{Be}_n\text{Ge}_n$ ( $n = 1 - 5$ ) Y $\text{Be}_{2n}\text{Ge}_n$ ( $n = 1 - 4$ )

Daniel E. Bacelo y Silvina E. Fioressi

Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Belgrano, Villanueva 1324 CP 1426, Buenos Aires, Argentina. dbacelo@aol.com

### Introducción

Los agregados de germanio tienen un alto potencial como materiales con nuevas propiedades electrónicas y estructurales. [1-3] Numerosos estudios teóricos y experimentales de nanoestructuras de germanio se han publicado recientemente, incluyendo agregados dopados, nanocables y compuestos germanio-orgánicos.[4-7] También se estudiaron nanoestructuras tipo jaula, en la que un metal, Be, B y Al son encapsulados por átomos de Ge [8]. La adición de un átomo de Be puede conducir a la formación de  $\text{Be}@Ge_8$ , una jaula de  $Ge_8$  con un Be endohedral. Estudios DFT sobre estas estructuras [9] encontraron que el Be endohedral estabiliza los agregados de Ge y que la unión Be-Ge tiene carácter covalente. Hasta ahora los estudios reportados se han concentrado en el germanio como base estructural, sin considerar agregados en los que el número de átomos de Be es igual o mayor que el de Ge. El presente trabajo explora las características estructurales y energéticas de los agregados tipo  $\text{Be}_n\text{Ge}_n$  ( $n = 1 - 5$ ) y  $\text{Be}_{2n}\text{Ge}_n$  ( $n = 1 - 4$ ), extendiendo los estudios previos sobre carburos y siliciuros de berilio [10-12] con el fin de identificar las tendencias y establecer la posibilidad de formación de nanoestructuras estables con potencial aplicación tecnológica.

### Metodología

Las geometrías de partida para la optimización DFT fueron tomadas de estructuras estables de los agregados análogos de berilio con silicio [10] y carbono [12] reportados previamente. Las geometrías finales y las frecuencias armónicas se obtuvieron en optimizaciones B3LYP / 6-31G (2df) utilizando Gaussian09. Las energías fueron calculadas a través de cálculos QCISD de un solo punto (T) / 6-31G (2df) evaluados a partir de la geometría optimizada obtenida por B3LYP/6-31G(2df).

### Resultados y Discusión

Las estructuras más relevantes encontradas se muestran en la Figura 1. El estado fundamental del agregado más pequeño, BeGe, es un triplete ( $^3\Sigma^-$ ) con longitud de enlace 2.14 Å, similar a su análogo de silicio [10]. BeC también tiene un estado raso triplete pero con menor longitud de enlace (1.67 Å [12]). Los isómeros de menor energía de  $\text{Be}_2\text{Ge}$  son dos estructuras lineales, Ge-Be-Be y Be-Ge-Be y un triángulo casi equilátero. A nivel B3LYP el triplete es el más estable, al igual que en el caso del  $\text{Be}_2\text{Si}$ , sin embargo para cada isómero los estados singlete, triplete y quintuplete están muy cerca en energía. Las estructuras son similares a las de  $\text{Be}_2\text{C}$  con la distancia Be-C significativamente menor que el Be-Ge pero con Be-Be aproximadamente la misma. Alrededor de un cuarto de la carga del electrón es transferido de Ge a los átomos de Be. La magnitud de carga transferida es aproximadamente la misma que la observada en  $\text{Be}_2\text{Si}$  mientras que en  $\text{Be}_2\text{C}$  el efecto es mucho menor. En general, los agregados de Ge examinados en este estudio tienen mucho más en común con los siliciuros [10] que con los carburos de berilio [12]. Los enlaces Be-Ge, Be-Si y Be-Be son similares en longitud, lo que resulta en

agregados de forma parecida, con simetrías similares a las de los agregados puros y mayormente en estado fundamental singlete.

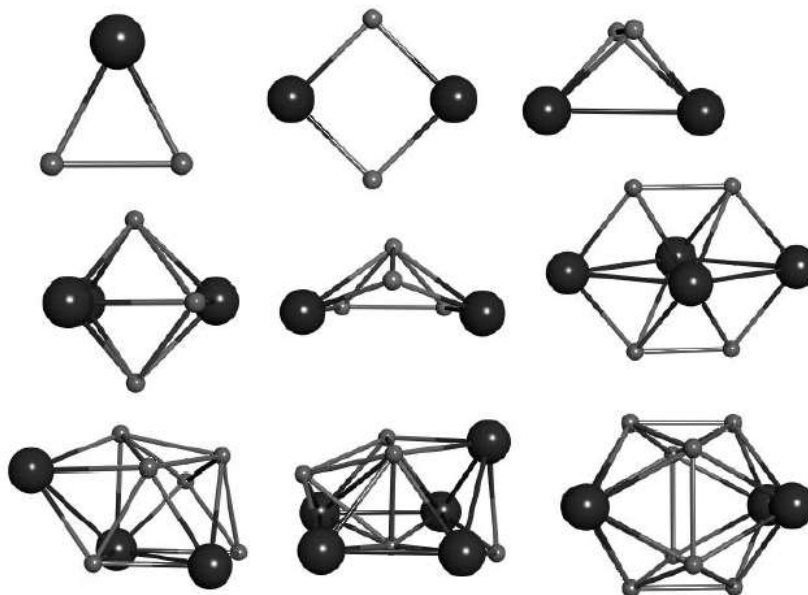


Figura 1. Estructuras más estables de los agregados de Be y Ge estudiados. Los germanios están representados como esferas más grandes solo por claridad.

Los germaniuros muestran una transferencia electrónica significativa hacia el Be. Esta transferencia de carga es responsable de la estabilidad probada de los agregados con forma de jaula de silicio con berilio [11] y es probablemente también un factor estabilizante para la formación de agregados análogos de germanio. Los carburos, en cambio muestran uniones múltiples covalentes entre átomos de C, una mayor tendencia a estructuras planas y más estados fundamentales triplete. Las cortas distancias Be-C no favorecen la formación de nanoestructuras en forma de jaula. La estabilidad de los agregados, medida como  $E_{\text{atomización}} / (N_{\text{átomos}} - 1)$ , es mayor para los agregados tipo 1:1 que para los 2:1, posiblemente debido a que cada Ge contribuye con el doble de electrones de valencia, permitiendo que los grupos con menor relación Be:Ge tengan mayor potencial para formar más enlaces por átomo. En general, las energías de atomización más altas las presentan los carburos seguidos de los germaniuros, mientras que los siliciuros muestran las más bajas. La mayor estabilidad de los agregados de Ge respecto de los de Si probablemente reside en la mayor capacidad del Ge para donar carga al Be. Esta propiedad podría entonces conducir a la estabilización de estructuras con forma de jaula en agregados de Be y Ge, una cuestión digna de investigación ya que este tipo de estructuras tienen un alto potencial para la generación de nanomateriales con aplicabilidad tecnológica.

### Referencias

1. Köhl, G. (1954). Zeitschrift für Naturforschung A, 9(11), 913.

# XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

2. Wang, J., Wang, G., & Zhao, J. (2001). *Physical Review B*, 64(20), 205411.
3. Tai, T. B., & Nguyen, M. T. (2011). *Journal of Chemical Theory and Computation*, 7(4), 1119.
4. Uță, M. M., King, R. B. (2015) *Journal of Coordination Chemistry* 68(19), 3485.
5. Shi, Shunping, et al. (2015) *Computational and Theoretical Chemistry* 1054, 8.
6. Shanawer, N. I. A. Z., Slimani, S., Badar, M. A., Subhan, G., Khan, M. A. (2015) *Sensors & Transducers*, 189(6), 162.
7. Kysliak, O., Schnepf, A. (2016) *Dalton Transactions* 45, 2404.
8. Qin, W., Lu, W. C., Xia, L. H., Zhao, L. Z., Zang, Q. J., Wang, C. Z., Ho, K. M. (2015) *AIP Advances* 5(6), 067159.
9. Uță, M. M., King, R. B. *Journal of Physical Chemistry A* (2012) 116, 5227.
10. Binning, R. C., Bacelo, D. E. (2005). *The Journal of Physical Chemistry A*, 109(5), 754.
11. Fioressi, S. Bacelo, D. E., Binning, R. C. (2012) *Chemical Physics Letters* 537, 75.
12. Fioressi, S. E., Binning, R. C., Bacelo, D. E. (2014). *Chemical Physics*, 443, 76.