

ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E ELETRÔNICAS DE NANOLIGAS DE $\text{Pt}_{55}\text{MT}_{55-n}$ (MT = Y, Zr, Nb, Mo e Tc) VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.

KRYS ELLY DE ARAÚJO BATISTA¹; JUAREZ L. F. DA SILVA²; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI³

¹Universidade Federal de Pelotas – keabatista@gmail.com

²Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos – juarez_dasilva@iqsc.usp.br

³Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

A nanociência mostra-se muito promissora principalmente do ponto de vista tecnológico, com grande destaque para aplicações que envolvem metais de transição (MTs), em especial, a Pt. A Pt é um dos elementos químicos mais empregados em dispositivos catalíticos, contudo, possui custo elevado, o que diminui a razão custo-benefício dos dispositivos que a empregam. Assim, o estudo de sistemas nanométricos, como nanoclusters bimetálicos combinando Pt com outros MTs é atrativo e desafiador, pelo fato das propriedades desses sistemas variarem com tamanho, composição e geometria (FERRANDO, 2008). Uma das principais questões a ser respondida está associada ao ordenamento atômico desses sistemas, uma vez que os nanoclusters bimetálicos (nanoligas) podem apresentar-se segregados, misturados ou, ainda, formando *core-shell* (configuração composta por caroço e camadas). Estudos existentes sobre nanoclusters bimetálicos (PIOTROWSKI, 2012 e GUEDES-SOBRINHO, 2015) têm encontrado que os átomos de MTs com raio atômico menor localizam-se preferencialmente na região do caroço dos nanoclusters, enquanto átomos de MTs maiores localizam-se na região de superfície. No entanto, este não é o único mecanismo relevante, vários outros estudos sugerem que a energia de superfície também deve exercer um papel importante, pois os átomos de MT com menor energia de superfície devem preferir a região da superfície dos nanoclusters. Todavia, muitas questões permanecem em aberto, especialmente, a competição entre os fatores que influenciam na formação das nanoligas e a contribuição de cada um deles. A proposta de nosso estudo é combinar Pt com diferentes MTs (MT = Y, Zr, Nb, Mo e Tc), para isso empregamos o modelo de nanoclusters com 55 átomos. A escolha dos MTs se deu pelo fato de possuírem diferentes tamanhos atômicos em comparação com a Pt, além do fato de serem candidatos com menor custo para uma possível combinação e até substituição da Pt. Dessa forma, nosso objetivo foi realizar um estudo teórico, via simulação computacional, para os sistemas $\text{Pt}_n\text{MT}_{55-n}$, com $n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$ e 55, a fim de entender a estabilização energética, os padrões estruturais e as correlações nas propriedades estruturais e eletrônicas das nanoligas de PtMT.

2. METODOLOGIA

A metodologia empregada baseia-se em cálculos de primeiros princípios, onde fizemos uso da Teoria do Funcional da Densidade – DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964 e KOHN; SHAM, 1965). Essa teoria é bem fundamentada e consequentemente muito eficiente, além disso, possui grande aplicação em cálculos de física do estado sólido. Ao contrário de outras teorias, a DFT utiliza a

densidade eletrônica como variável-chave, substituindo o problema de 3N variáveis, onde N é o número de elétrons, por um problema de 3 variáveis (baseado na densidade eletrônica). A DFT escreve a energia total como um funcional da densidade. Com isso, realizamos os cálculos baseados na DFT conforme implementada no código computacional *Vienna Ab-initio Simulation Package* - VASP (KRESSE et al., 1993 e 1996).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente realizamos o estudo dos sistemas unários com 55 átomos, com a intenção de determinar as configurações mais estáveis para os sistemas monometálicos, visto que partimos do pressuposto que as nanoligas devem possuir estruturas e propriedades similares aos seus sistemas unários. Dessa forma, obtivemos as seguintes configurações mais estáveis, para Y_{55} – ICO (icosaedro), Zr_{55} e Pt_{55} – DRC (distorcida de caroço reduzido), Nb_{55} e Mo_{55} – HCP (fragmento da estrutura cristalina hexagonal compacta) e Tc_{55} – FCC (fragmento da estrutura cúbica de face centrada). Os resultados encontrados para os sistemas unários estão em acordo com a literatura (DA SILVA, 2010; LI, 2013; RAPPS, 2013). Com isso, determinamos os modelos estruturais iniciais a terem sua composição alterada, ou seja, escolhemos a estrutura mais estável de Pt_{55} e dos MT_{55} , além de uma estrutura de alta simetria, neste caso, o modelo ICO, que permite a construção da configuração *core-shell*. A construção das nanoligas se deu pela substituição de n átomos de Pt por MTs, dessa forma, fazendo uma varredura de 0 a 100% de Pt. Logo, obtivemos o conjunto com as estruturas mais estáveis, onde na FIGURA 1 destacamos alguns sistemas e composições como exemplo.

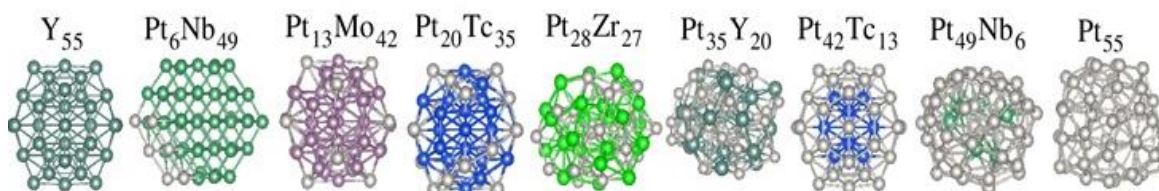


FIGURA 1: Algumas estruturas mais estáveis para as nanoligas de Pt_nMT_{55-n} , com $n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$ e 55 , e $MT = Y, Zr, Nb, Mo$ e Tc .

Após obtenção das estruturas mais estáveis, calculamos a *excess energy*, propriedade energética relacionada a estabilidade do sistema, que fornece o indicativo de preferência por mistura ou segregação. Cabe ressaltar que todas as composições apresentam valores negativos de *excess energy*, o que significa que a combinação de Pt com esses MTs favorece a formação das nanoligas. Com isso, obtivemos como composições mais estáveis: $n = 42$ (PtY), $n = 35$ ($PtZr$), $n = 28$ ($PtNb$), $n = 28 - 42$ ($PtMo$) e $n = 42$ ($PtTc$). Destacamos a preferência energética da composição $Pt_{42}Tc_{13}$, formando uma configuração icosaédrica do tipo *core-shell*, com átomos de Tc no caroço (*core*) e Pt na superfície (*shell*). As demais composições são formadas por estruturas DRC ($Pt_{42}Y_{13}$, $Pt_{35}Zr_{20}$, $Pt_{35}Nb_{20}$) e HCP levemente distorcida ($Pt_{28}Mo_{27}$).

Entre as propriedades estruturais, destacamos o parâmetro de ordem de ligação, que fornece informações relacionadas à distribuição espacial dos átomos de Pt e MT na nanoliga, ou seja, se a configuração obtida prefere fazer ligações homogêneas (Pt-Pt e MT-MT) e/ou heterogêneas (Pt-MT). De maneira geral, à

medida que Pt é adicionada ao sistema, o parâmetro de ordem sofre variação, isso acontece para PtY, PtZr e PtNb, as composições com metade de Pt são as que possuem uma tendência a fazer ligações heterogêneas, enquanto que PtMo e PtTc tendem a fazer ligações homogêneas. A possível explicação para a tendência em formar ligações heterogêneas pode ser a intensidade das ligações entre esses elementos, apesar do raio atômico de Y, Zr e Nb ser maior que o da Pt, as ligações PtY, PtZr e PtNb são mais intensas, favorecendo esse tipo de ligação. Para PtMo e PtTc, apesar do Mo possuir raio atômico próximo a Pt, e Tc raio atômico menor que a Pt, o que prevalece são as ligações Pt-Pt e Mo-Mo (Tc-Tc). Além disso, o fato do átomo de Tc ser ligeiramente menor que o átomo de Pt, leva a um rearranjo estrutural, visando a acomodação atômica e liberação do *stress* no nanocluster. Para complementar a análise estrutural, calculamos a função de distribuição radial, $g(r)$, essa propriedade estrutural faz o mapeamento dos átomos em relação ao centro da nanoliga, com isso, temos uma noção da localização espacial desses átomos. Para essa propriedade, cabe destacar as configurações ICO que possuem característica diferenciada, por possuírem camadas, apresentam picos elevados, fornecendo uma noção mais clara dos agrupamentos de átomos ao longo da nanoliga, enquanto que as demais configurações mostram características correspondentes aos tipos estruturais DRC ou HCP. Através da análise estrutural e considerando as estruturas mais estáveis, observamos que os padrões seguem uma mesma característica, ou seja, para baixa ou nenhuma composição de Pt as estruturas mais estáveis pertencem à família dos sistemas unários de MTs. No entanto, para alta ou máxima composição de Pt, temos a formação do modelo estrutural da Pt (DRC) e para as composições intermediárias de Pt, observamos variações nos modelos estruturais assumidos pelas nanoligas, podendo ser DRC, ICO ou fragmentos de *bulk* (HCP).

A formação da nanoliga ocorre através de uma combinação de fatores, ou seja, o tamanho atômico (raio atômico) e a intensidade das ligações na nanoliga. A localização dos átomos menores na região de caroço e os átomos maiores na região de superfície resulta em um alívio de pressão interna no nanocluster, o que representa um ganho de energia para o sistema. No entanto, o argumento da diferença raio atômico não é suficiente para explicar completamente a localização do MT (região de superfície ou caroço), é necessário considerar também informações sobre a intensidade das ligações entre os constituintes da nanoliga.

Em termos de propriedades eletrônicas, calculamos o centro de gravidade dos estados d ocupados, C_g^d , para os átomos de caroço, superfície e total, com isso, observamos que à medida que a Pt é adicionada ao sistema, ocorre variação no C_g^d , com destaque para os átomos de superfície. Em geral, os melhores valores de C_g^d , considerando os átomos de superfície, são obtidos para as composições com um número maior de MTs (poucos átomos de Pt), nesse caso, os sistemas PtY, PtZr, PtNb e PtMo. Para PtTc, o C_g^d , praticamente, independe da composição.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho, realizamos um estudo computacional via cálculos baseados na DFT, de nanoligas de Pt_nMT_{55-n} (MT = Y, Zr, Nb, Mo e Tc), onde procuramos entender as principais propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas das nanoligas PtMT. Com isso, obtivemos as estruturas mais estáveis para esses sistemas variando a composição de Pt e verificamos as alterações que ocorrem nas propriedades físicas. Para os sistemas unários, conseguimos obter bons resultados, em acordo com a literatura. Uma vez definidos os sistemas unários,

realizamos os cálculos para as nanoligas, incluindo o modelo ICO como estrutura de alta simetria em nosso conjunto. De maneira geral, obtivemos o padrão estrutural das nanoligas através da variação de Pt e focamos em composições específicas de Pt, ou seja, $n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$ e 55 . Através da análise da *excess energy*, verificamos que a formação das nanoligas é favorável, pois todas as composições apresentam valores negativos de *excess energy*. Sendo as composições de maior estabilidade: $n = 42$ (PtY e PtTc), $n = 35$ (PtZr e PtNb) e $n = 28 - 42$ (PtMo). Através da $g(r)$ conseguimos obter uma noção da localização espacial dos átomos, fato muito importante, pois o conhecimento do elemento químico de superfície, por exemplo, viabiliza uma possível aplicação, já que nessa região tem-se as reações químicas. De maneira geral, observamos que a formação da nanoliga não está somente relacionada com a diferença de raio atômico, mas outros fatores podem contribuir, como a intensidade das ligações. Quanto ao C_g^d , observamos que a mudança na composição de Pt consiste em uma boa forma de mudar o C_g^d .

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- FERRANDO, R. et. al. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloys Clusters and Nanoparticles. **Chem. Rev.**, v. 108, n. 3, p. 845, 2008.
- PIOTROWSKI, M. J., Piquini, P., and DA SILVA, J. L. F. Platinum-Based Nanoalloys Pt_nTM_{55-n} (TM = Co, Rh, Au): A Density Functional Theory Investigation. **J. Phys. Chem. C**, v. 116, n. 34, p. 18432, 2012.
- GUEDES-SOBRINHO, D. Structure, Electronic, and Magnetic Properties of Binary Pt_nTM_{55-n} (TM = Fe, Co, Ni, Cu, Zn) Nanoclusters: A Density Functional Theory Investigation. **J. Phys. Chem. C**, v. 119, n. 27, p. 15669, 2015.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 864, p. 136, 1964.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev. A**, v. 40, p. 11331, 1965.
- KRESSE, G.; HAFNER, J. *Ab initio* Molecular Dynamics for Open-shell Transition Metals. **Phys. Rev. B**, v. 48, p. 13115, 1993.
- KRESSE, G.; FURTHMÜLLER, J. Efficient Iterative Schemes for *Ab initio* Total-energy Calculations using a Plane-wave Basis Set. **Phys. Rev. B**, v. 54, p. 11169, 1996.
- DA SILVA, J. L. F.; et al. Reconstruction of Core and Surface Nanoparticles: The example of Pt_{55} and Au_{55} . **Physical Review B**, v. 82, p.205424, 2010.
- LI, S. P.; et al. Stacking Principle and Magic Sizes of Transition Metal Nanoclusters Based on Generalized Wulff Construction. **Phys Rev. Lett.** v. 111, p. 115501, 2013.
- RAPPS, T.; et al. On the Structures of 55-Atom Transition-Metal Clusters and Their Relationship to the Crystalline Bulk. **Angew. Chem. Int. Ed.**, v. 52, p. 6102, 2013.