

## ESTUDO AB-INITIO DO PAPEL DO RAIo ATÔMICO NA FORMAÇÃO ESTRUTURAL DE NANOCLUSTERS Pt<sub>n</sub>MT<sub>55-n</sub> (MT = Y, Zr, Nb, Mo e Tc)

KRYS E. A. BATISTA<sup>1</sup>; JUAREZ L. F. DA SILVA<sup>2</sup>; MAURÍCIO J. PIOTROWSKI<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – keabatista@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade de São Paulo, Instituto de Química de São Carlos, Caixa Postal 780, São Carlos, SP, Brasil – juarez\_dasilva@iqsc.usp.br

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com

### 1. INTRODUÇÃO

Dentro da promissora área da nanociência, os nanoclusters (NCs) de metais de transição (MTs) possuem grande destaque, principalmente, devido às mudanças de propriedades que ocorrem nessa escala (SCHMID, 2008). Dentre os diversos MTs a serem investigados, a platina (Pt) é um dos elementos químicos mais estudados, proporcionando um leque de possíveis aplicações tecnológicas como, por exemplo, na área de catálise (MEUNIER, 2008). Apesar da Pt ser muito empregada em dispositivos catalíticos, a mesma possui custo elevado, o que resulta em uma razão custo-benefício menor e dificulta sua aplicação e produção em larga escala. Para contribuir na solução deste problema, pode-se empregar os NCs bimetálicos baseados em Pt. Esses NCs têm sido amplamente utilizados devido à possibilidade de controlar suas propriedades físicas e químicas em função da forma, tamanho, composição química, entre outros (FERRANDO, 2008). Por isso, existe um grande interesse em combinar Pt com outros MTs. No entanto, um dos desafios é determinar quais os fatores que contribuem na formação do sistema bimetálico. Embora a composição de Pt seja experimentalmente controlável, por enquanto, não é possível controlar a localização dos átomos de Pt nos NCs, dada a influência de vários fatores como energia de superfície, energia de segregação, raio atômico, etc. Por exemplo, estudos recentes de NCs de Pt combinados com MTs mostram que a diferença de raio atômico é fundamental na formação dos NCs, assim, átomos com raio atômico menor preferem as regiões de caroço, enquanto os átomos com raio atômico maior, preferem as regiões de superfície (PIOTROWSKI, 2012 e GUEDES-SOBRINHO, 2015). Com essas questões em aberto e a serem respondidas, a proposta do nosso estudo é combinar Pt com diferentes MTs (MT = Y, Zr, Nb, Mo e Tc) e com 55 átomos. A escolha dos MTs deu-se pelo fato de possuírem diferentes tamanhos atômicos em comparação com a Pt e por serem candidatos viáveis economicamente para uma possível substituição da Pt. Dessa forma, nosso objetivo é realizar uma investigação teórica, via simulação computacional dos NCs bimetálicos (Pt<sub>n</sub>MT<sub>55-n</sub>), a fim de entender como acontece sua formação, através da análise de suas propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas.

### 2. METODOLOGIA

A metodologia do presente trabalho possui caráter teórico, sendo baseada 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 possui grande aplicação em cálculos de física do estado sólido e com excelentes resultados. Além disso, a DFT utiliza a densidade eletrônica como variável chave, escrevendo a energia total e as demais proprieda-

des do sistema como funcionais da densidade. Esta metodologia está 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, onde determinamos as configurações mais estáveis para  $Y_{55}$  – ICO,  $Zr_{55}$  – DRC,  $Nb_{55}$  – HCP,  $Mo_{55}$  – HCP,  $Tc_{55}$  – FCC e  $Pt_{55}$  – DRC (BATISTA et al., 2016). Em seguida, obtivemos as configurações mais estáveis para os NCs bimetálicos ( $Pt_nMT_{55-n}$ , com  $n = 0, 6, 13, 20, 28, 35, 42, 49$  e  $55$ ), através da variação de Pt. Para exemplificar, destacamos  $Pt_nTc_{55-n}$ , Figura 1, com suas configurações mais estáveis para cada composição e algumas propriedades. Com a análise de excess energy obtivemos as composições mais estáveis para cada sistema:  $n = 42$  ( $PtY$ ),  $n = 35$  ( $PtZr$  e  $PtNb$ ),  $n = 28-42$  ( $PtMo$ ) e  $n = 42$  ( $PtTc$ ). Além disso, calculamos o parâmetro de ordem ( $\sigma$ ) para obtermos informações sobre a distribuição espacial dos átomos de Pt e MT. Através da função de distribuição radial,  $g(r)$ , conseguimos obter uma noção da localização espacial dos átomos em relação ao centro do NC. Essa informação é de suma importância, pois são os átomos de superfície que interagem durante as reações químicas. Outra análise que realizamos é do comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo (ECN). Observamos que o  $d_{av}$  tem uma relação direta com as transições estruturais, pois a medida que muda a composição de Pt, temos variação no valor de  $d_{av}$ . Quanto ao ECN, verificamos que esta propriedade é extremamente sensível ao tipo estrutural, colaborando na explicação do padrão estrutural obtido.

De maneira geral, observamos que nas composições ricas em Pt, os átomos de MTs estão localizados na região de caroço. No entanto, em composições com aproximadamente 50% de Pt e MT, existem duas situações: (i) distribuição homogênea ( $PtY$ ,  $PtZr$ ) e (ii) composições ricas em Pt ( $PtNb$ ,  $PtMo$ ,  $PtTc$ ). Com a finalidade de colaborar na compreensão da formação desses sistemas, calculamos a energia de superfície, onde consideramos a energia relativa entre a energia de ligação para os NCs e o *bulk*. Com isso, conseguimos obter os valores de energia de superfície para  $Y_{55}$  (0,80 eV),  $Zr_{55}$  (1,03 eV),  $Nb_{55}$  (1,24 eV),  $Mo_{55}$  (1,54 eV),  $Tc_{55}$  (1,35 eV) e  $Pt_{55}$  (0,90 eV). Através desses resultados, observamos que os átomos de Pt preferem a região de superfície, com exceção de  $PtY$ , onde existe uma competição entre átomos de Pt e Y, com uma pequena sobreposição de átomos de Y na região de superfície. Considerando a combinação entre o modelo de esferas rígidas e o conceito de coordenação efetivo, conseguimos obter o raio atômico para os NCs. Os sistemas Y (27,8%), Zr (14,3%), Nb (5,0%) e Mo (0,7%) são maiores que a Pt, enquanto Tc é menor 2,8% que a Pt. Dessa forma, a justificativa de que átomos menores preferem a região de caroço e átomos maiores a região de superfície não é suficiente para explicar a formação de NCs PtMT. Para analisar a transferência de carga entre as espécies químicas, bem como investigar a contribuição da interação de Coulomb envolvida entre a região de caroço e superfície dos NCs, empregamos a análise de carga efetiva de Bader. Com isso, observamos uma interação de Coulomb entre os átomos de caroço e superfície, com um caroço catiônico e uma superfície aniônica. Em relação à eletronegatividade de Pauling, 1,22 (Y), 1,33 (Zr), 1,60 (Nb), 2,16 (Mo), 1,90 (Tc) e 2,28 (Pt), para os NCs de  $PtNb$ ,  $PtMo$  e  $PtTc$  a região de superfície é composta por Pt, corroborando com a tendência da eletronegatividade. No entanto,  $PtY$  e  $PtZr$ , não seguem o conceito da eletronegatividade de Pauling, pois as regiões de caroço e superfície mostram uma distribuição quase homogênea para esses sistemas. Por último,

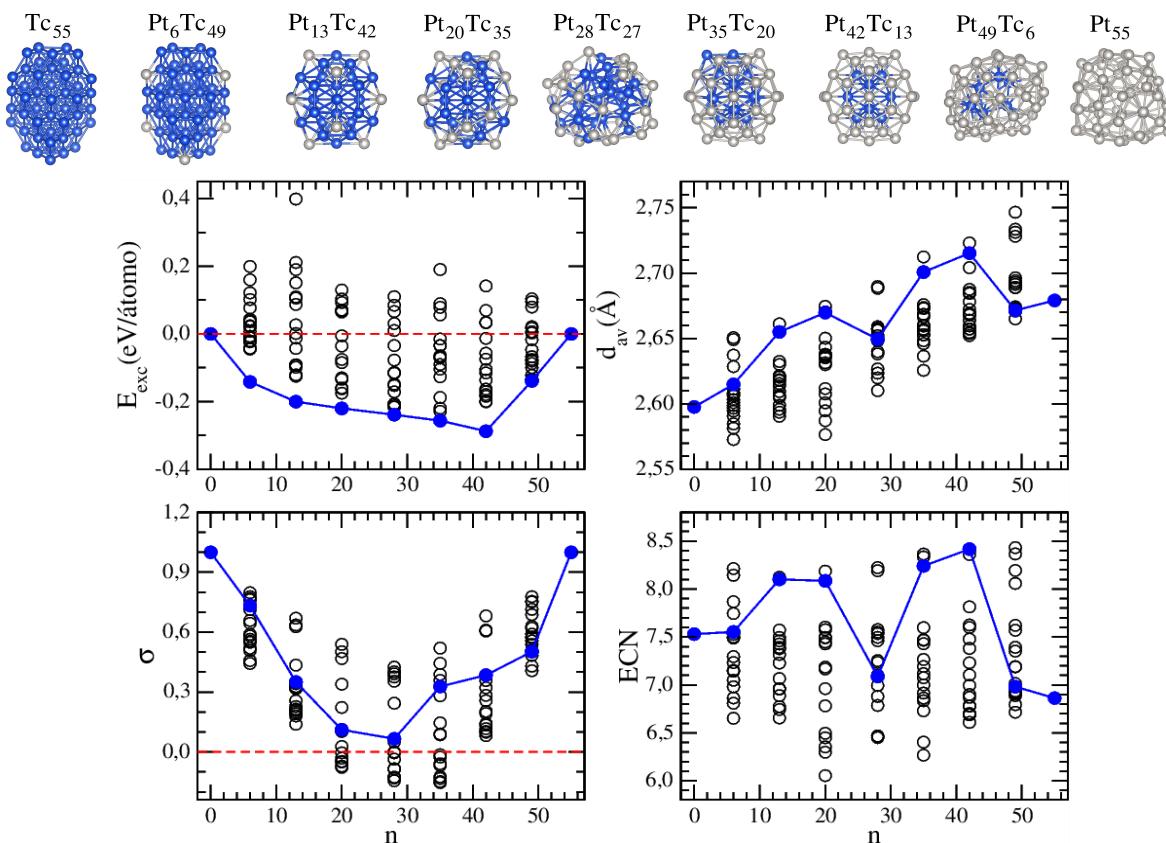


Figura 1: Estruturas mais estáveis para  $\text{Pt}_n\text{Tc}_{55-n}$ , com as análise de excess energy ( $E_{\text{exc}}$ ), parâmetro de ordem ( $\sigma$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{\text{av}}$ ) e número de coordenação efetivo (ECN).

consideramos a intensidade das ligações homogêneas e heterogêneas, dada pela energia de ligação dos dímeros e obtivemos os seguintes valores -5,89 eV (PtZr), -5,87 eV (PtY), -5,20 eV (PtNb), -4,60 eV (PtTc), -3,98 eV (Mo<sub>2</sub>), -3,79 eV (Zr<sub>2</sub>), -3,78 eV (PtMo), -3,70 eV (Pt<sub>2</sub>), -2,93 eV (Tc<sub>2</sub>), -2,37 eV (Nb<sub>2</sub>) e -1,37 eV (Y<sub>2</sub>). Observamos que os maiores valores (em módulo) para a energia de ligação das ligações heterogêneas favorecem a mistura, no entanto, quando há dímeros homogêneos, temos segregação.

Com isso, acreditamos que a formação dos NCs podem ser entendidas considerando uma combinação de fatores (BATISTA et al., 2017), uma vez que as diferenças de raio atômico não são suficientes. Em nosso caso, consideramos diferentes tamanhos atômicos, átomos com raio atômico maiores (Y, Zr e Nb), semelhantes (Mo) e menores (Tc) que a Pt, assim, é necessário considerar todos os fatores que influenciam a segregação, mistura e ordenamento na formação de NCs bimétálicos, como energia de superfície, raio atômico, transferência de carga, eletronegatividade e intensidade das ligações.

#### 4. CONCLUSÕES

Realizamos uma investigação teórica, utilizando DFT, a fim de compreender os mecanismos de formação dos NCs bimétálicos  $\text{Pt}_n\text{MT}_{55-n}$  (MT = Y, Zr, Nb, Mo e Tc). Nesse contexto, realizamos o estudo das propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas para os NCs PtMT com 55 átomos como uma função da composição de Pt. Dessa forma, obtivemos as estruturas mais estáveis para cada composição juntamente com as composições mais estáveis, obtidas através da ex-

cess energy. Além disso, para as composições ricas em Pt, observamos que os átomos MT estão localizados na região de caroço e os átomos de Pt estão localizados na região de superfície. Porém, o mesmo não é válido para aproximadamente 50% de Pt e MT, dando origem a duas situações: distribuição homogênea (PtY, PtZr) e composições ricas em Pt (PtNb, PtMo, PtTc). Com isso, podemos concluir que os sistemas PtMT em que Pt possui um tamanho ligeiramente maior ou similar, os átomos de Pt preferem a região de superfície, liberando a energia induzida pelas interações de Coulomb atrativas entre a superfície aniónica e o caroço catiônico. Para PtY e PtZr, as diferenças de raio atômico são maiores, aproximadamente 27,8 e 14,3% respectivamente, com isso a energia liberada vem da desordem nos NCs.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SCHMID, G. The Relevance of Shape and Size of Au<sub>55</sub> Cluster. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, p. 1909, 2008.
- MEUNIER, F. C. Bridging the Gap between Surface Science and Industrial Catalysis. **ACS Nano**, v. 2, p. 2441, 2008.
- 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<sub>n</sub>MT<sub>55-n</sub> (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<sub>n</sub>MT<sub>55-n</sub> (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.
- BATISTA, K. E. A.; et al. A theoretical investigation of the structural and electronic properties of 55-atom nanoclusters: The examples of Y-Tc and Pt. **J. Chem. Phys.**, v. 144, p. 054310, 2016.
- BATISTA, K. E. A. et al. Ab-Initio Investigation of the Role of the Atomic Radius in the Structural Formation of the Pt<sub>n</sub>MT<sub>55-n</sub> (TM = Y, Zr, Nb, Mo, and Tc) Nanoclusters. Artigo submetido à revista The Journal of Physical Chemistry C.