

## INVESTIGAÇÃO DOS MECANISMOS DE ADSORÇÃO DE MOLÉCULAS EM SUBNANOCLUSTERS DE Pt<sub>n</sub> (n = 2-7 ÁTOMOS) VIA DFT-PBE+D3

JOÃO PAULO CERQUEIRA FELIX<sup>1</sup>; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Universidade Federal de Pelotas, Inst. de Física e Matemática – joao.felix@ufpel.edu.br*

<sup>2</sup>*Universidade Federal de Pelotas, Inst. de Física e Matemática – mauriciomjp@gmail.com*

### 1. INTRODUÇÃO

Nanomateriais têm sido protagonistas do avanço científico e tecnológico no cenário mundial atual (MIYAZAKI; ISLAM, 2007). A nanociência, responsável pelo estudo das propriedades e da manipulação da matéria nessa escala (10-100 nm, sendo 1 nm = 10<sup>-9</sup> m) busca, cada vez mais, obter materiais mais sustentáveis e eficientes, visando propriedades que satisfaçam a relação de bom custo-benefício, em termos econômicos e tecnológicos (EL-KAMMAH *et al.*, 2022).

Um dos pontos-chave da nanociência se baseia no fato de que esses nanomateriais apresentam propriedades físico-químicas diferenciadas, quando comparados aos seus respectivos sistemas macroscópicos (*bulks*) (ALONSO, 2000). Na nanoescala são observadas alterações positivas na reatividade e na habilidade catalítica, em propriedades ópticas, eletrônicas, estruturais e magnéticas, por exemplo (FERNANDO; *et al.*, 2015). Nessa classe de nanomateriais, temos os nanoclusters de metais de transição (3d, 4d e 5d), que são amplamente estudados por suas potenciais aplicações, onde evidencia-se o indiscutível destaque em processos envolvendo catálise (KASPAR; *et al.*, 2003).

No contexto da catálise, materiais com a composição baseada na Pt se destacam de forma proeminente através de suas vastas aplicações, como na síntese de fármacos e na indústria química, exatamente por serem catalisadores eficientes e estáveis em condições extremas de temperatura e pressão (SUN *et al.*, 2009). Entretanto, vale ressaltar que materiais compostos por Pt são substancialmente custosos, em termos econômicos, o que limita a utilização desses materiais. Com isso, surge a necessidade da descrição das propriedades físico-químicas e do comportamento desses sistemas, via simulação computacional de alta precisão, em escala nanométrica, uma vez que essa forma de utilização da matéria potencialmente destaria a adequação de gastos e a disponibilidade de matéria-prima.

Neste trabalho, realizamos uma breve discussão sobre os mecanismos de interação de nanoclusters subnanométricos de Pt, de tamanhos entre 2 e 7 átomos, com espécies moleculares de CO, NO, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. No contexto da adsorção molecular, as interações são regidas pelo princípio de Sabatier, o qual estabelece que o catalisador ideal deve interagir de forma moderada com os intermediários da reação.

### 2. METODOLOGIA

Dada a intenção de se realizar um estudo sistemático em caráter atomístico a nível de Mecânica Quântica, empregou-se no presente trabalho a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965). Essa metodologia foi utilizada como principal abordagem para a solução e obtenção das propriedades de interesse, dada a impossibilidade

analítica de solução e obtenção através de métodos convencionais de Mecânica Quântica.

As configurações atômicas foram obtidas a partir de um conjunto representativo de estruturas, associado a princípios físicos de simetria, de ordenamento e de configurações magnéticas, bem como sistemas propostos na literatura (CHAVES; *et al.*, 2017). Todas as estruturas foram construídas e pré-otimizadas no Avogadro, que é um *software* de modelagem estrutural e de pré-otimização clássica.

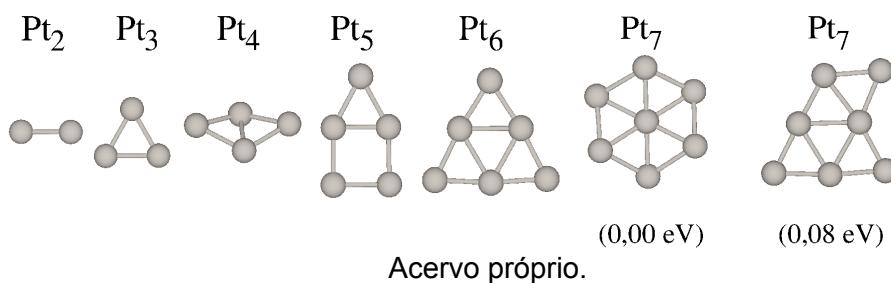
Associada a DFT, utilizamos o funcional de troca e correlação PBE (PERDEW; *et al.*, 1996) para a densidade eletrônica, o qual leva em consideração não apenas a densidade eletrônica, mas também o gradiente generalizado da densidade (GGA), incluindo assim os efeitos de não-localidade associados. Não obstante, incluímos a correção DFT+D3 (GRIMME; *et al.*, 2010), a qual descreve dispersões da classe de interações de van der Waals (vdW), levando em consideração interações fracas e de longo alcance.

Além disso, empregamos o método de projetor de ondas aumentadas (PAW) (BLÖCHL, 1994), o qual está implementado no VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) (KRESSE; *et al.*, 1993 e 1996), que é um pacote de simulações e cálculos *quantum-mecânicos* “*ab initio*”, como forma de obtenção das soluções das equações de Kohn-Sham (KOHN; SHAM, 1965).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as configurações de mais baixa energia obtidas para os subnanoclusters de Pt, para cada tamanho (2-7 átomos), através das simulações DFT-PBE+D3.

Figura 1 - Configurações de mais baixa energia de Pt<sub>n</sub>.

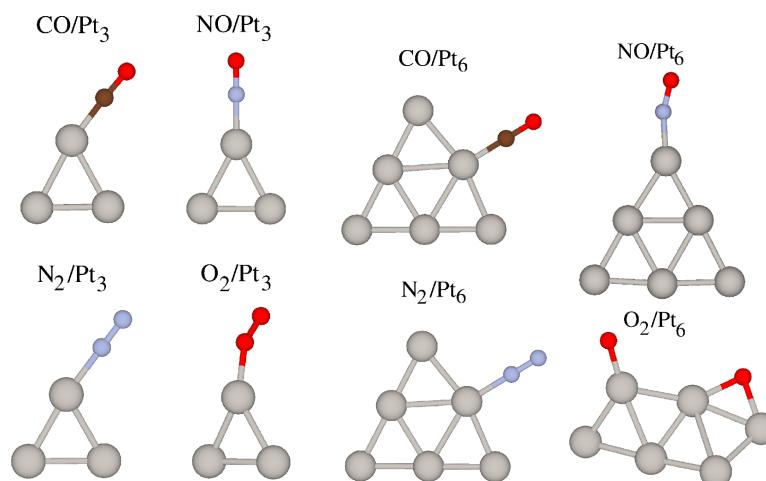


Na Figura 1 observamos, para os sistemas de Pt<sub>2-6</sub>, uma nítida preferência por conformações planas (ou quase planas, como no caso de Pt<sub>4</sub>) e com uma unidade básica de crescimento do tipo triangular, com exceção de Pt<sub>5</sub>, que apresenta uma estrutura quadrada-triangular. Para Pt<sub>7</sub> observamos a existência de dois isômeros, os quais apresentam energias relativas muito próximas. A estrutura de Pt<sub>7</sub> (0,00 eV) apresenta uma leve distorção da forma planar, porém, também apresenta um padrão de crescimento baseado na unidade triangular, assim como a estrutura de Pt<sub>7</sub> (0,08 eV).

Através da função estabilidade,  $\Delta^2E$ , obtivemos as estruturas mais estáveis dentro do conjunto de estruturas de mais baixa energia. A função estabilidade realiza um comparativo da estabilidade energética de sistemas com tamanhos vizinhos de mais baixa energia, a fim de determinar os tamanhos mais estáveis e, por sua vez, substratos viáveis para a adsorção de moléculas. Nessa análise,

obtivemos os sistemas de  $\text{Pt}_3$  e  $\text{Pt}_6$  como tamanhos mais estáveis. Para as adsorções, consideramos todas as possibilidades de adsorção em sítios não equivalentes *top*, *bridge* e *hollow*, com a molécula interagindo com um, dois ou três átomos do substrato, respectivamente. Na Figura 2, apresentamos algumas das configurações de adsorção de mais baixa energia.

Figura 2 - Configurações de mais baixa energia para as moléculas de CO, NO,  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  adsorvidas em subnanoclusters de  $\text{Pt}_3$  e de  $\text{Pt}_6$ .



Acervo próprio.

Na Figura 2, podemos observar que há, em geral, uma evidente preferência por adsorção em sítio *top*, onde observamos um ângulo entre as moléculas e substratos de  $\text{Pt}_3$  da ordem de  $180^\circ$  para CO, NO e  $\text{N}_2$  ( $176,87^\circ$ ,  $179,62^\circ$  e  $179,76^\circ$ , respectivamente) e de aproximadamente  $143,20^\circ$  para  $\text{O}_2$ . Observa-se, portanto, uma maior distorção na interação de  $\text{O}_2$  com  $\text{Pt}_3$ . Para as moléculas de CO e  $\text{N}_2$  adsorvidas em  $\text{Pt}_6$ , encontramos conformações da ordem de  $180^\circ$  ( $179,95^\circ$  e  $179,89^\circ$ , respectivamente). Para as moléculas de NO e  $\text{O}_2$  adsorvidas em  $\text{Pt}_6$ , há uma conformação de  $163,14^\circ$  na adsorção de NO e um rompimento total da molécula de  $\text{O}_2$ , bem como uma distorção significativa na estrutura do substrato. Obtivemos os valores de energia de adsorção ( $E_{\text{ads}}$ ), de energia de interação ( $\Delta E_{\text{int}}$ ) e da variação percentual do comprimento de equilíbrio da ligação molecular ( $\Delta d_0$ ) para a adsorção em  $\text{Pt}_3$ : CO (-2,868 eV, -3,059 eV e 2,027%, respectivamente), NO (-3,420 eV, -3,361 eV e 0,941%, respectivamente),  $\text{N}_2$  (-1,545 eV, -1,611 eV e 1,722%, respectivamente) e  $\text{O}_2$  (-1,731 eV, -1,826 eV e 3,801%, respectivamente); adsorção em  $\text{Pt}_6$ : CO (-2,692 eV, -2,926 eV e 1,858%, respectivamente), NO (-2,103 eV, -2,813 eV e 2,927%, respectivamente),  $\text{N}_2$  (-1,177 eV, -1,385 eV e 1,543%, respectivamente) e  $\text{O}_2$  (-2,685 eV, -9,718 eV e um rompimento total da ligação molecular, respectivamente).

A partir desses resultados, podemos observar que as moléculas de CO e NO interagem mais intensamente com os substratos de Pt em relação às espécies de  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ , o que se evidencia através de uma imediata comparação entre os valores de  $E_{\text{ads}}$  e de  $\Delta E_{\text{int}}$  para esses sistemas adsorvidos. A molécula de  $\text{N}_2$  interage fracamente com os substratos, o que se evidencia pela moderada expansão da ligação da molécula, em conjunto com os baixos  $|E_{\text{ads}}|$  e  $|\Delta E_{\text{int}}|$ . Por sua vez, a molécula de  $\text{O}_2$  apresenta a maior expansão da distância de equilíbrio da molécula, a qual deve ser acompanhada de uma grande transferência de

carga, em um comparativo com as outras espécies moleculares adsorvidas. A forte interação de O<sub>2</sub> com os substratos ainda é observada através do alto valor de |ΔE<sub>int</sub>| e da quebra da molécula e do substrato na adsorção em Pt<sub>6</sub>.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo teórico-computacional, através da metodologia DFT-PBE+D3, acerca dos mecanismos de adsorção de espécies moleculares de CO, NO, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> em subnanoclusters mais estáveis de Pt<sub>n</sub> (n = 2 - 7 átomos). De forma preliminar, observamos a influência do tamanho do sistema na sua reatividade, as preferências de adsorção desses substratos e que, de fato, a interação entre as moléculas e os substratos se balizaram pelo princípio de Sabatier. Nos próximos passos, além da análise de fluxo de cargas, realizaremos uma análise de decomposição de energia, considerando os termos de ligação, de interação, de adsorção e de distorção. Com isto, devemos verificar uma competição energética entre essas quantidades e analisar como essa competição pode nos fornecer informações sobre os mecanismos da adsorção de moléculas.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALONSO, J. A. Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition -Metal Clusters. **Chem. Rev.**, v. 100, p. 637-677, 2000.
- BLÖCHL, P. E. Projector augmented-wave method. **Phys. Rev. B**, v. 50, n. 24, p. 17953–17979, 1994.
- CHAVES, A. S.; *et al.* Evolution of the structural, energetic, and electronic properties of the 3d, 4d, and 5d transition-metal clusters (30 TM<sub>n</sub> systems for n = 2–15): a density functional theory investigation. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2017, 19, 15484.
- EL-KAMMAH, M. *et al.* Cost-effective ecofriendly nanoparticles for rapid and efficient indigo carmine dye removal from wastewater: Adsorption equilibrium, kinetics and mechanism. **Environ. Tech. Innov.**, v. 28, p. 102595, 2022.
- FERNANDO, A. *et al.* Quantum Mechanical Studies of Large Metal, Metal Oxide, and Metal Chalcogenide Nanoparticles and Clusters. **Chem. Rev.**, v. 115, p. 6112-6216, 2015.
- GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. **J. Chem. Phys.** 2010, 132, 154104.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 864, p. 136, 1964.
- KASPAR, J. *et al.* Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catal. Today**, v. 77, p. 419-449, 2003.
- 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.
- MIYAZAKI, K.; ISLAM, N. Nanotechnology systems of innovation—An analysis of industry and academia research activities. **Technov.**, v. 27, n. 11, p. 661–675, 2007.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865, 1996.
- SUN, S.-G. *et al.* Ethanol electrooxidation on a carbon-supported Pt catalyst at elevated temperature and pressure: A high-temperature/high-pressure DEMS study. **J. Pow. Sour.**, v. 190, n. 1, p. 2–13, 2009.