

NANOCLUSTERS SUBNANOMÉTRICOS DE Pt_n ($n = 2 - 7$ ÁTOMOS): UM ESTUDO VIA DFT-PBE

OCTAVIO RODRIGUES FILHO¹; JOÃO PAULO CERQUEIRA FELIX²;
MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI³

¹Universidade Federal de Pelotas – octavio.fisica.lab@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – joao.felix@ufpel.edu.br

³Universidade Federal de Pelotas – mauricio.piotrowski@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

Em 29 de dezembro de 1959, o Físico norte-americano Richard P. Feynman (1918-1988) realizou uma palestra para a Sociedade Americana de Física intitulada “Há muito espaço lá em baixo” (FEYNMAN, 1960). Nesta palestra, Feynman levantou questionamentos a respeito das possíveis formas de manipular e rearranjar átomos, abrindo assim precedente para estudos e desenvolvimento em Física de nanomateriais.

Entre a classe dos nanomateriais, temos os nanoclusters (NCs), que são agregados atômicos, de ordem nanométrica ou subnanométrica ($1\text{ nm} = 10^{-9}\text{ m}$, ou seja, um bilionésimo do metro) e, em geral, constituídos de poucos átomos e que, atualmente, são estudados de forma ampla por apresentarem propriedades diferentes das propriedades observadas em macroescala (ALONSO, 2000). Em especial, nanoclusters de metais de transição (MTs) são mais eficientes e reativos quando aplicados em nanocatálise, quando comparados as mesmas espécies em macroescala (FERNANDO; *et al.*, 2015), e possuem aplicabilidade em diversos campos de estudo dentro e fora da Físico-Química como, por exemplo, na catálise, em biosensores (SHELLAIAH; SUN, 2017), em tecnologias farmaco-medicinais como o “*drug delivery*” (CAPELETTI; *et al.*, 2014), entre outros. O aumento na eficiência e na reatividade desses materiais nanométricos, quando comparados as suas fases cristalinas, se deve ao aumento da razão de átomos superficiais, o que permite uma maior interação com o ambiente que os envolve (ALONSO, 2000). Com isso, podemos encontrar alterações estruturais de acordo com o ambiente, favorecendo o estudo de ambientes químicos e de interações com moléculas (FELIX; *et al.*, 2021).

O estudo desses sistemas é governado pela Mecânica Quântica (MQ). Porém, se tratando de um problema de muitos corpos (considera-se aqui um sistema de M núcleos e N elétrons), que é um problema sem solução analítica em MQ, é conveniente o emprego da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG & KOHN, 1964 e KOHN & SHAM, 1965), a qual faz uso da densidade eletrônica, $n(\mathbf{r})$, que é uma função de três variáveis espaciais, na descrição das propriedades observáveis desses sistemas, tornando dispensável a utilização das funções de onda eletrônicas, assim reduzindo um problema de três $3N$ variáveis a um problema de 3 variáveis espaciais.

Neste trabalho, é feita uma investigação sobre Ncs subnanométricos de Pt, de 2 a 7 átomos, a respeito das suas propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas e de coordenação. A Pt é considerada o principal metal utilizado nos eletrocatalisadores. Todavia, seu alto custo, entre outros fatores, limitam sua utilização em diversos processos, consequentemente, uma alternativa é a utilização de

nanopartículas de Pt atuando em processos catalíticos e em reações em ambientes químicos.

2. METODOLOGIA

O problema de um sistema de muitos corpos em MQ se torna tecnicamente insolúvel através da equação de Schrödinger, como dito anteriormente. Logo, é necessária, como alternativa, a utilização de simulações computacionais na obtenção das propriedades desses sistemas.

Para tais simulações, utiliza-se o VASP (*Vienna Ab initio Simulation Package*) (KRESSE *et al.*, 1993 e 1996), que é um pacote de simulações de sistemas quantum-mecânicos, através de cálculos (computacionais) de primeiros princípios, e o funcional de troca e correlação DFT-PBE (PERDEW; *et al.*, 1996), que utiliza uma aproximação nos termos quânticos através da densidade eletrônica e de seu gradiente generalizado. Com isso obtém-se, dentro de um conjunto representativo de estruturas construídas através do Avogadro, que é um *software* de edição e dinâmica molecular clássica, as estruturas de mais baixa energia e suas propriedades eletrônicas e estruturais.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra as estruturas de mais baixa energia obtidas para os nanoclusters de Pt, para cada tamanho (2-7 átomos), obtidas através do funcional DFT-PBE.

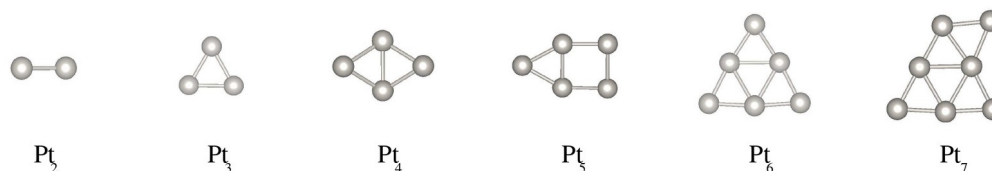


Figura 1: estruturas mais estáveis de nanoclusters de Pt (2-7 átomos), utilizando DFT-PBE.

Observa-se que as estruturas de Pt, entre 2 a 7 átomos, tendem a se estabilizar em conformações espaciais triangulares com configurações planares, devido a efeitos relativísticos, com exceção da Pt₄, que tende a se estabilizar como uma estrutura não planar “butterfly” (111,47°), o que está em total acordo com a literatura (CHAVES; *et al.*, 2017). A Tabela 1 mostra as propriedades de energia de ligação (E_b), comprimento médio de ligação (d_{av}), número de coordenação efetivo (ECN) e momento magnético total (m_T) das estruturas de mais baixa energia para os nanoclusters de Pt, para cada tamanho (2-7 átomos), obtidas através do funcional DFT-PBE.

Tabela 1: propriedades referentes as estruturas mais estáveis de Pt (2-7 átomos), via DFT-PBE.

n	E_b (eV/átomo)	d_{av} (Å)	ECN	m_T (μ_B)
2	-1.70	2.33	1.00	2.00
3	-2.34	2.46	2.00	2.00
4	-2.63	2.50	2.49	2.00
5	-2.89	2.47	2.39	2.00
6	-3.14	2.48	2.86	2.00
7	-3.20	2.49	3.04	2.00

A Figura 2 mostra o comportamento desses sistemas estudados, em termos de suas propriedades tabeladas acima (E_b , d_{av} , ECN e m_T) em função do número de átomos. A energia de ligação (E_b) representa o ganho energético que um sistema de n átomos livres tem ao formar um nanocluster de n átomos, o que permite discorrer sobre a estabilidade de cada um desses sistemas.

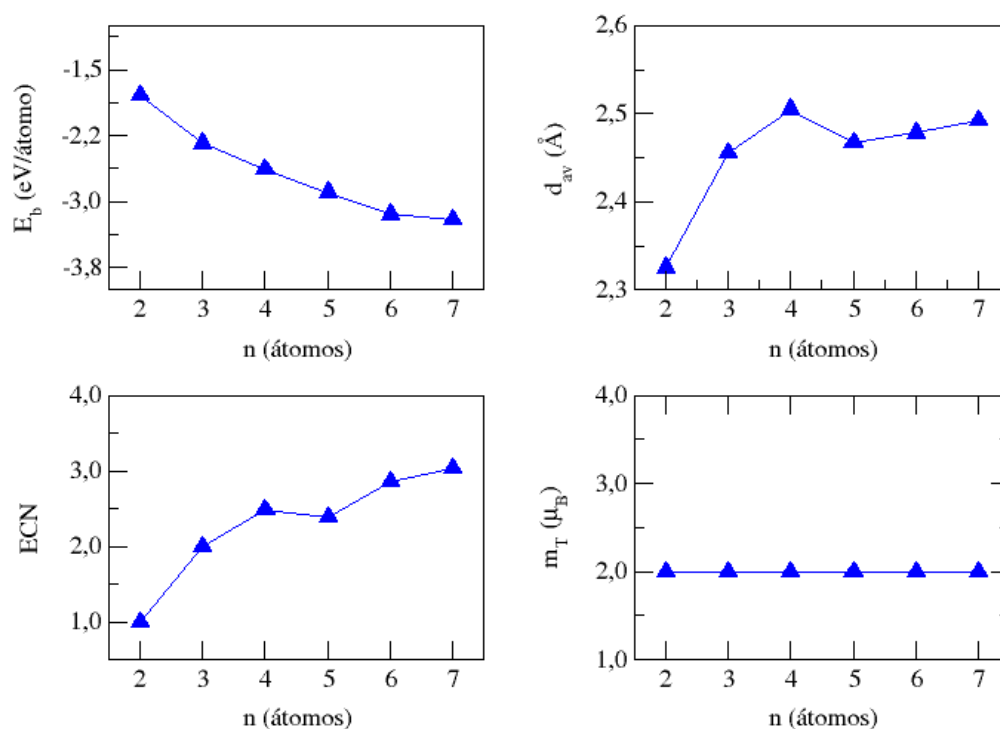


Figura 2: relação entre estruturas e as propriedades obtidas via DFT-PBE.

E_b é um parâmetro de estabilidade para esses sistemas, e indica que há a tendência de estabilização à medida que o tamanho da estrutura se aproxima, com a adição gradativa de átomos, da fase cristalina (n suficientemente grande), o que está de acordo pelo fato de nanoclusters serem mais instáveis e reativos. Os gráficos de d_{av} e ECN indicam que há uma tendência global, com algumas flutuações associadas a efeitos relativísticos e estruturais, de crescimento desses parâmetros à medida que átomos são adicionados de forma gradativa ao sistema, o que é esperado. Em relação ao momento magnético total, m_T , observa-se que, em geral, nanoclusters de Pt_n (2-7 átomos) possuem momento magnético total não nulos e iguais a $2,0 \mu_B$.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizada uma investigação, via DFT-PBE, a respeito das propriedades eletrônicas e estruturais de nanoclusters subnanométricos de Pt de 2 a 7 átomos e as variações dessas propriedades de acordo com o tamanho dos nanoclusters. Nos próximos passos, serão realizadas adsorções moleculares de espécies químicas como N_2 , CO, NO e O_2 (que se adsorvem fraca, moderada e fortemente) sobre nanoclusters de Pt_n , onde n será determinado a partir do critério da função estabilidade, $\Delta^2 E$ (função esta que compara a estabilidade entre os tamanhos das estruturas de mais baixa energia).

A realização da adsorção molecular possibilita uma investigação mais ampla sobre a dinâmica e as características da interação dessas moléculas com os sistemas de NCs de Pt_n . Com isto, deve-se verificar o princípio de Sabatier, que diz que o catalisador ideal deve ser atraído moderadamente pelos intermediários da reação, que neste caso são as moléculas adsorvidas.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALONSO, J. A. Electronic and Atomic Structure, and Magnetism of Transition-Metal Clusters. **Chem. Rev.**, v. 100, p. 637-677, 2000.
- CAPELETTI, L. B.; et al. Tailored silica-antibiotic nanoparticles: Overcoming bacterial resistance with low cytotoxicity. **Langmuir**, v. 30, p. 7456-7464, 2014.
- CHAVES, A. S.; et al. Evolution of the structural, energetic, and electronic properties of the 3d, 4d, and 5d transition-metal clusters ($30 Tm_n$ systems for $n = 2-15$): a density functional theory investigation. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, 2017, **19**, 15484.
- FELIX, J. P. C.; et al. Uma investigação sobre a estabilidade de nanoclusters de Ag, Pt e Au 2 - 7 átomos via Teoria do Funcional da Densidade. **XXIX Congresso de Iniciação Científica**, 2020.
- FELIX, J. P. C.; et al. Adsorção molecular sobre nanoclusters subnanométricos de Ag e Au 2-7 átomos. **XXX Congresso de Iniciação Científica**, 2021.
- 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.
- FEYNMAN, R. Há mais espaços lá embaixo. **Caltech's Engineering and Science**, 1960.
- 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.
- PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Phys. Rev. Lett.**, v. 77, p. 3865, 1996.
- PIOTROWSKI, M. J. et al. Adsorption of NO on the Rh_{13} , Pd_{13} , Ir_{13} , and Pt_{13} clusters: a density functional theory investigation. **The J. of Phys. Chem. C**, v. 116, n. 38, p. 20540-20549, 2012.
- SHELLAIAH, M.; SUN, K. W. Luminescent Metal Nanoclusters for Potential Chemosensor Applications. **Chemosensors**, v. 5, p. 36, 2017.