

Mobilidade atômica em nanoligas de ouro e platina.

Rodrigo Q. Albuquerque (PQ),^{1*} Linn Leppert (PG),² Adam S. Foster (PQ),³ Stephan Kümmel (PQ)²

¹ Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos – SP, Brasil.
Email: rodrigo_albuquerque@iqsc.usp.br

² Theoretical Physics IV, University of Bayreuth (UBT), D-95440 Bayreuth, Alemanha.

³ COMP/Department of Applied Physics, Aalto University School of Science, FI-00076 Aalto, Finlândia.

Palavras Chave: Mobilidade atômica, deslocamento médio quadrático, nanoligas, dinâmica molecular.

Introdução

O processo de formar ligas mistas a partir de dois elementos metálicos puros constitui uma forma interessante de gerar novos materiais que exibem certas propriedades desejadas [1]. Por exemplo, paládio e níquel podem ser combinados para formar nanoligas com propriedades catalíticas melhores do que aquelas com os respectivos metais puros separadamente [2]. Neste último caso, o gráfico da atividade catalítica versus o teor de paládio ou níquel geral uma curva com formato peculiar [3]. Neste trabalho, mostraremos que tais curvas estão relacionadas às mobilidades atômicas, ou deslocamentos médios quadráticos (MSD) na nanoliga, assim como à densidade de estados (DOS) da mesma. Uma nova forma de medir a mobilidade atômica em nanoligas será mostrada aqui baseando-se no parâmetro MSD. Para isto, nanoligas do tipo AuxPty de geometrias, composições e tamanhos diferentes foram tratadas usando DFT (PBE/TZVP) e dinâmica molecular (MD, NVT Evans, 1 ns, potencial Sutton–Chen, 200 e 300 K) para calcular o DOS e o MSD.

Resultados e Discussão

O parâmetro MSD (total), calculado pela dinâmica molecular usando intervalos pequenos de 1 ps, para as nanoligas de ouro e platina mostrou uma dependência linear com o teor de ouro da nanoliga, independente do tamanho ou geometria usados nas simulações. Estes resultados estão de acordo com valores de barreiras difusionais calculadas usando DFT, onde verificou-se que o aumento do teor de ouro diminui a barreira de difusão de átomos de ouro ou platina sobre superfícies de diferentes composições. A integral da densidade de estados do nanomaterial 1 eV abaixo do nível de Fermi, isto é, com energias próximas aos orbitais ocupados de fronteira do sistema, apresentou uma relação inversamente proporcional ao teor de ouro. Desta forma, quanto menos ouro (ou mais platina) estiver presente na nanoliga, maior será o número de estados eletrônicos ocupados de alta energia. Este último parâmetro está relacionado à reatividade da

nanoliga com relação à adsorção de diferentes moléculas. Por um lado, aumentar o teor de ouro aumenta a mobilidade atômica das nanoligas, o que está relacionado à facilidade com que a superfície do nanomaterial se deforma para acomodar moléculas adsorvidas, assim como reflete a facilidade com que estas superfícies atômicas se reconstróem após a molécula (produto) sofrer desorção. Do ponto de vista do catalizador, é então preferível um maior teor de ouro. Em contrapartida, um maior teor de platina na nanoliga (=maior DOS) significa dizer que haverá uma maior probabilidade de existir um estado eletrônico adequado que permita a adsorção de moléculas em geral na superfície do nanomaterial. Claramente deverá existir um compromisso entre aumentar ou diminuir o teor de ouro para maximizar a atividade catalítica das nanoligas. Postulamos aqui que uma função simples do produto normalizado MSD x DOS é suficiente para descrever esse fenômeno.

Conclusões

Em resumo, nós mostramos que o deslocamento médio quadrático (MSD) calculado em períodos curtos de 1 ps pode ser usado com sucesso para descrever as mobilidades atômicas de nanoligas sólidas à temperatura ambiente. Podemos concluir que os parâmetros MSD e DOS são fundamentais na discussão de atividades catalíticas de nanoligas e que tais parâmetros atuam em sentidos opostos, de modo que pode-se usar uma função do tipo MSD x DOS para descrever de forma teórica atividades catalíticas em geral.

Agradecimentos

Os autores agradecem R. L. Johnston, a Universidade de Bayreuth, o Centro de Ciências Finlandês, a FAPESP, a CAPES e o INCT-INAMI.

¹ Leppert, L.; Albuquerque, R.Q.; Kümmel, S.; *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 241403.

² Hermansdörfer, J.; Friedrich, M.; Miyajima, N.; Albuquerque, R.Q.; Kümmel, S.; Kempe, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11477.

³ Sabatier, P. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1911**, *44*, 1984.