



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIAS
CURSO DE QUÍMICA LICENCIATURA

MATHEUS ALLEN PESTANA DA SILVA

Estudo Teórico de Clusters de PtnAl (n= 3-12)

São Luís – MA

2018

MATHEUS ALLEN PESTANA DA SILVA

Estudo Teórico de Clusters de PtnAl (n= 3-12)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química pela Universidade Federal do Maranhão – Campus São Luís, para obtenção do grau de Licenciado em Química.
Orientador: Prof. Dr. Jaldyr Gomes Varela Junior

São Luís – MA
2018

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Silva, Matheus Allen.

Estudo Teórico Cluster PtnAl n=3 - 12 / Matheus Allen
Silva. - 2018.
32 f.

Orientador(a): Jaldyr Gomes Varela Junior.
Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade
Federal do Maranhão, São Luís, 2018.

1. Bimetálico. 2. Custer de Platina Alumínio. 3.
Teoria Funcional da Densidade. I. Gomes Varela Junior,
Jaldyr. II. Título.

MATHEUS ALLEN PESTANA DA SILVA

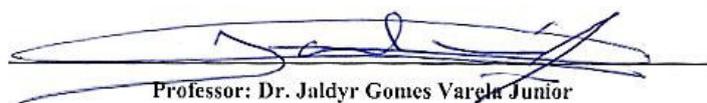
Estudo Teórico de Clusters de PtnAl (n=3-12)

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Química pela Universidade Federal do Maranhão – Campus São Luís, para obtenção do grau de Licenciado em Química.

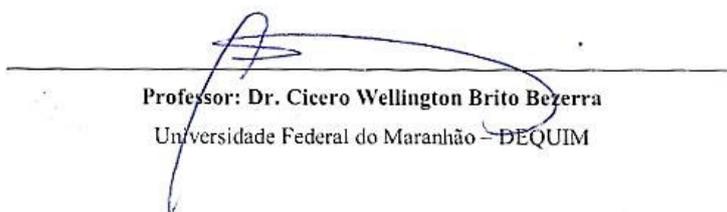
Orientador: Prof. Dr. Jaldyr Gomes Varela Junior

Aprovada em: 03/ 12 / 2018

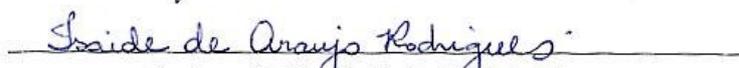
BANCA EXAMINADORA



Professor: Dr. Jaldyr Gomes Varela Junior
Universidade Federal do Maranhão – PPGQUIM



Professor: Dr. Cicero Wellington Brito Bezerra
Universidade Federal do Maranhão – DEQUIM



Professor (a): Dra. Isaíde de Araújo Rodrigues
Universidade Federal do Maranhão – DEQUIM

“Ensinar não é transferir conhecimento, mas
criar as possibilidades para sua própria
produção ou a sua construção”

Paulo Freire

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela oportunidade conquistada e por me dar força nos momentos mais difíceis, por me guiar nas realizações dos meus sonhos e por ser meu Pai.

Aos meus avós, Vilma Nolasco da Silva e Estevam Coelho da Silva que me ensinaram, educaram e me acolheram como filho. Também por sempre acreditarem em mim, incentivando e sendo sempre meu porto seguro nos bons e maus momentos, a toda minha família. Amo-os muito.

A Dona Conceição por me ajudar e acolher nesses últimos anos, pela sua eterna paciência e pelos bons conselhos.

Aos meus amigos do Diretório Acadêmico de Química; Delis, Pamela, Jairo, Alan, Pamela Thais, Antônio, Yllana, Marília, Quinho, Gabi, Karla, Vangeles Pires e Mariana pelos momentos de descontração e pelas brincadeiras, pelas belas tardes de café, e por sempre nos ajudarmos nessa caminhada, vocês são para mim minha família.

A Igor Carvalho por ser essa pessoa maravilhosa e por inúmeras vezes auxiliar-me na coordenação do curso de Química. Muito obrigado!

Ao quarteto; Andressa, Elias e Carlos pelos “programas de índio” já feitos. Vocês são os melhores!

Aos meus amigos do Laboratório de Química Quântica pela contribuição aos meus conhecimentos. Ao meu orientador Jaldyr Varela por toda atenção e orientação. Obrigado por tudo!

A todos os meus professores que contribuíram dividindo seus conhecimentos e sendo peça fundamental na minha formação. Agradeço a todos. Um forte abraço e que Deus os ilumine e os guarde sempre.

O meu muito obrigado!

RESUMO

Neste trabalho foi realizado um estudo teórico sistemático de doze átomos de platina dopados com um átomo de alumínio com objetivo de determinar estabilidade dos clusters otimizados, usando a metodologia do algoritmo genético (GA) e refinado pela teoria do funcional da densidade (DFT) com base nos funcionais (PBE/DZP) e B3LPY. Com informações adquiridas através do pacote computacional SIESTA 3.2, pode-se encontrar a densidade projetada de estado (PDOS) e as contribuições dos orbitais envolvidos, os quais são 5d, da Pt, e 3p, do Al. Com os resultados da Energia de Ligação e Segunda Diferença de Energia $\Delta 2E$, observou-se que os clusters 7, 9 e 12 possuem uma maior estabilidade, as análises da Afinidade Eletrônica Vertical Adiabática, da Energia de Ionização Adiabática e do Gap de Kubo, descrevem o comportamento dos clusters em seus estados carregados e seu caráter metálico. Usando também, cálculos feitos no pacote computacional Gaussian 09 para encontrar a multiplicidade dos clusters mais estáveis.

Palavras-chave: Clusters de Platina Alumínio. Teoria do Funcional da Densidade. Bimetálico.

ABSTRACT

A systematic theoretical research study with the aim of studying a cluster optimization strategy fixes a series of PtAl clusters using a DFT methodology to elucidate as more stable structures. With the information about the data, we can find a projected state measure (PDOS) and the databases involved to form the 5d, Pt, and 3p relations of Al. The simulations were done through the SIESTA computational package, with the level of the theory (PBE / DZP) and B3LPY through the data optimizations of the Second Energy Difference $\Delta 2E$; Adiabatic Vertical Affinity and Adiabatic Ionization Energy. Using calculations in the Gaussian computational package 09 to refine the more stable structures and investigate the multiplicity of clusters.

Key-words: Platinum Aluminum Clusters. Theory of Density Functionality. Bimetallic.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Energia de Ligação por átomo da série dos clusters puros bimetálicos de PtAl.....	18
Figura 2. Segunda Diferença de Energia Δ^2E dos puros e bimetálicos.....	19
Figura 3. Correlações da Segunda Diferença de Energia dos clusters.....	20
Figura 4. Energia de ionização vertical adiabática dos clusters.....	21
Figura 5. Afinidade eletrônica vertical adiabática dos clusters.....	21
Figura 6. Gap de Kubo dos clusters.....	22
Figura 7. Representação das estruturas mais estáveis em forma de bastão.....	23
Figura 8. Densidade Projetada de Estado (PDOS) do cluster Pt ₇	25
Figura 9. Densidade Projetada de Estado (PDOS) do cluster Pt ₆ Al.....	26
Figura 10. Densidade Projetada de Estado (PDOS) do cluster Pt ₈ Al.....	27
Figura 11. Densidade Projetada de Estado (PDOS) do cluster Pt ₁₁ Al.....	28
Figura 12. Densidade Projetada de Estado (PDOS) do cluster Pt ₁₂ Al.....	29

Lista de Tabelas

pág

Tabela 1. Relação da carga com o aumento do tamanho do cluster em comparação a ausência da presença do AI	24
---	----

SUMÁRIO

	pág.
1 INTRODUÇÃO	12
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1 <i>Algoritmo Genético</i>	13
2.2 <i>Potencial</i>	14
2.3 <i>Teoria Funcional da Densidade (DFT)</i>	15
2.4 <i>Aproximação do gradiente generalizado (GAA)</i>	15
2.5 <i>O funcional Perdew-Burke-erzenhf (PBE) e B3LYP</i>	16
3 METODOLOGIA	16
3.1 <i>Análise dos clusters</i>	17
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
5 CONCLUSÃO	30
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas cinco décadas, a aliança feita entre Ciência e Tecnologia provocou grandes mudanças que possibilitaram a aceleração do desenvolvimento tanto de uma, quanto da outra. Antes da década de 1950 e início dos anos 1960, químicos teóricos apenas tinham à disposição simples modelos analíticos, os quais eram muitas vezes incompletos e resultavam, na melhor das hipóteses, em representações qualitativas de moléculas e aglomerados de moléculas. Porém, com o acesso aos computadores, os químicos puderam rapidamente investigar e chegar às propriedades de modelos teóricos mais completos, realizando cálculos mais exatos para modelos aceitos e induzindo ao uso de computadores para o tratamento de sistemas moleculares complexos. (ORTOLAN.2014.)

Clusters são aglomerados de átomos ou moléculas, constituindo um estágio embrionário da matéria, situado entre a física atômica e a física da matéria condensada. Dada a forte relação entre os graus eletrônicos e de liberdades estruturais, as propriedades físico-químicas não variam de forma suave ou monotônica, porém, a inclusão ou remoção de um átomo ou de elétron pode causar alterações abruptas. Por consequente, as propriedades físico-químicas dos clusters variam em tamanho, estados de carga e composição (clusters bimetálicos), fomentando em diferentes aplicações tecnológicas, ao mesmo tempo, são significativamente diferentes da fase *bulk*. Por exemplo, a formação de estruturas com simetrias quádruplas não-cristalinas, possíveis apenas em sistemas finitos devido à ausência de propriedade de translação; alta atividade catalítica de clusters de Au, enquanto Au *bulk* é inerte. (CHAVES, 2015.)

Os aglomerados atômicos são definidos como um grupo finito de átomos que são mantidos juntos, ou pelo menos em uma extensão significativa, por interações químicas diretas entre os átomos. O conceito de cluster também pode ser usado para caracterizar complexos moleculares formados em plasmas por processo de clusterização. (NGUYEN; KIRAN, 2017.)

O estudo de nanopartículas é um importante assunto de pesquisa devido às suas diversas aplicações em muitos campos. Ao estudar as propriedades dos nanopartículas como uma função do tamanho, espera-se aprender como as propriedades do volume evoluem e podem fornecer pistas importantes para a compreensão do mecanismo de catálise e outras propriedades químicas. Em ambos os aspectos, teóricos e experimentais, mais estudos sobre os clusters melhoram os processos de compreensão de suas estruturas, propriedades eletrônicas e catálise. Ao se analisar os estudos teóricos feitos de aglomerados já relatados que foram preditos com sucesso, pois não há técnicas experimentais que possa fornecer informações diretas sobre a geometria dos clusters, assim o estudo teórico se faz necessário para prever possíveis estruturas. Os catalizadores são utilizados para aumentar a reatividade e seletividade, portanto o estudo de aglomerados bimetálicos pode ter suas propriedades aplicadas em reações catalíticas. (MOHADDESEH HABIBZADEH 2016)

Superfícies de ligas bimetálicas são candidatas promissoras para o projeto de catalisadores heterogêneos devido à possibilidade de controlar as estruturas eletrônicas e geométricas da superfície determinando a reatividade. A platina, que é bem conhecida pelas suas propriedades catalíticas, é

frequentemente usada como catalisador em diferentes células de combustível. Assim, esforços experimentais e teóricos recentes em eletrocatalise têm se concentrado em projetar e testar novos materiais para aumentar a atividade catalítica usando materiais menos caros. Pelo método de condensação a gás de plasma (PGC), a estrutura e as propriedades magnéticas de filmes aglomerados em liga. As propriedades estruturais e magnéticas de nano-ligas de Ni-Pt suportadas em sílica indicam que a platina parece desempenhar um papel importante, aumentando a redução do íon de níquel e protegendo o Ni contra a corrosão durante uma síntese, moléculas de gás adsorvido nos clusters. (*X. An, L. Guo, N. Ren, C. Wen, X. Dong 2015*)

Os estudos de aglomerados metálicos mistos apresentam muitas propriedades fantásticas que são distintas do seu estado bruto e podem ser blocos de construção para o desenvolvimento de novos nanomateriais. Atualmente, os clusters de metais de transição e seus aglomerados bimetálicos são de particular interesse para muitos cientistas, pois os aglomerados correspondentes apresentam aplicações tecnológicas, como magnetismo, supercondutividade e catálise. Os cientistas realizaram estudos teóricos e experimentais sobre as estruturas de alguns clusters de alumínio neutros e carregados. O revestimento misto na liga de Pt dopada com um átomo de Al pode aumentar a resistência à oxidação e corrosão, pequenas pesquisas têm sido conduzidas, mas menos estudos teóricos das estruturas de Pt dopados com Al são realizados. (*L. Guoa, 2014*)

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Algoritmo Genético

O algoritmo genético foi desenvolvido por John Holland em 1970 baseando-se na evolução dos átomos, seguindo a proposta de Charles Darwin. Em particular, os problemas de natureza química são frequentemente modulados utilizando algoritmos evolucionários do tipo genético (GA). O GA é baseado na genética da população e evolução do nível da população, bem como a compreensão da estrutura e mecanismo da genética mendeliana. (*SILVA, 2017*).

Algoritmos genéticos (GA) funcionam em quatro etapas:

- 1) Da população usando uma geração randômica;
- 2) Avaliação da capacidade de cada indivíduo da população;
- 3) Repetir as etapas anteriores até que umas das condições seja satisfatória:
 - a) Selecionar os melhores indivíduos de cada população para a reprodução.
 - b) Realizar operações genéticas, crossover e mutação para gerar novos indivíduos.
 - c) Avaliar os melhores indivíduos de novos membros.

- d) Realocar o último indivíduo melhor com novos indivíduos.
- 4) Reportar a melhor solução, isto é, o indivíduo mais adaptado.

A liga de platina e alumínio Pt-Al foi otimizada utilizando o algoritmo genético desenvolvido por Marques e Pereira, com base nos trabalhos feitos a partir de Zn-Cd, no qual é proposto soluções iniciais para formação do cluster buscando determinar as estruturas de menores energias. (ZANVETTOR; MARQUES, 2014) e (SILVA, 2017).

2.2 Potencial

O potencial semi-empírico proposto foi o potencial Gupta para a liga de Pt-Al, pois na literatura reportada tem mostrado resultados satisfatórios com estruturas metálicas, essa metodologia através das equações demonstra aproximação de ligação forte. (GUPTA, 1981) e (SILVA, 2017).

$$V_{cluster} = \sum_{i=1}^N (V_i^{banda} - V_i^{repulsão}) \quad eq. (1)$$

Para descrever a repulsão foi utilizado o potencial de banda que nos fornece equações que determinam o potencial de atração e repulsão dos átomos.

$$V_i^{banda} = - \sqrt{\sum_{j \neq i} \xi_{\alpha,\beta}^2 \exp \left[-2q_{\alpha,\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_{\alpha,\beta}^0} - 1 \right) \right]} \quad eq. (2)$$

$$V_i^{repulsão} = \sum_{j \neq i} A_{\alpha,\beta} \exp \left[-p_{\alpha,\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_{\alpha,\beta}^0} - 1 \right) \right] \quad eq. (3)$$

Estes parâmetros Gupta, que são obtidos para elucidação do cluster metálico foram aplicados ao sistema estudado como sistema inicial de análise.

2.3 Teoria Funcional da Densidade (DFT)

A teoria funcional da densidade se baseia nas equações Hartree-Fock-Roothaan, de acordo com ORTOLAN *et al* (2014) D. R. Hartree propôs em 1947 sendo um método autoconsistente para a solução numérica da Equação de onda de Schrödinger, o qual relaciona a interação do elétron com o núcleo e com os 6 demais elétrons de um sistema (HARTREE, 1947). Este método é conhecido como SCF (*Self Consistent Field*, da sigla inglesa para campo autoconsistente), pois resolve as equações propostas por Hartree. Escolhendo um conjunto inicial de funções, observa-se o potencial obtido e com

este calcula-se as novas funções de onda, as quais são utilizadas para calcular um novo potencial médio, o qual novamente é utilizado para resolver novas funções de onda, até que os valores da energia final não mais variem em cada etapa. O DFT se baseia na energia eletrônica que pode ser completamente determinada pela densidade eletrônica, o que significa que existe uma exata correspondência entre a energia e a densidade eletrônica de estado do sistema. (SILVA, 2017).

O desenvolvimento do DFT foi impulsionado pela criação de funcionais de troca-correlação mais precisos e algoritmos eficientes de integração numérica. (LIMA, 2013)

$$E_v[\rho(r)] = \int v(r) \rho(r) dr + F[\rho] \quad eq. (4)$$

Na equação acima, temos F o funcional universal de ρ , que independe do potencial, $v(r)$ sendo energia de estado fundamental e $\rho(r)$ funções de onda de estado fundamental, essas propriedades governam a metodologia de cálculo.

$$\tilde{E} = \tilde{E}[\rho] = \int v(r) \rho(r) dr + F[\tilde{\rho}] \geq E_0 = E[\rho] \quad eq. (5)$$

Para determinar a função da densidade exata é necessário utilizar a função aproximada, dessa maneira a descrição desse sistema não é exata, portanto utiliza-se o processo de autoconsistência para descrever a melhor função ρ que possa minimizar a energia do sistema. (SILVA, 2017).

2.4 Aproximação do gradiente generalizado (GAA)

Um dos métodos para corrigir a energia de correlação é a aproximação do gradiente generalizado, (GAA) descrito pelo funcional de troca ou gradiente de primeira ordem. Novos funcionais foram propostos corrigindo-os para minimizar os desvios em relação aos sistemas reais. Tais reformulações determinaram o gradiente de densidade reduzido, sendo descrito por:

$$s = \frac{|\nabla\rho(r)|}{(2k_F\rho)} \quad eq. (6)$$

Pela eq. (6) o termo K_F é igual a:

$$k_F = (3\pi\rho)^{\frac{1}{3}} \quad eq. (7)$$

Dessa forma a eq. (6) descreve a não-homogeneidade local da densidade e o funcional de troca é expresso da seguinte forma:

$$E_x^{GGA} = \int d^3r(\rho)\epsilon_x^{uni}(\rho)F_x(s) \quad eq. (8)$$

A expressão acima define a densidade da energia de troca dependendo da dimensão do gradiente segundo (XU; GODDARD, 2004).

2.5 O funcional Perdew-Burke-erzenhf (PBE) e B3LYP

O funcional PBE consiste na modelagem de sólidos a qual integra o funcional do tipo GGA, pois é empregado nos cálculos DFT. Logo PBE é um conjunto de resposta linear do gás uniforme de elétrons sendo um gradiente efetivo na correlação. B3LYP é um funcional híbrido, que contém na sua formulação funcionais GGA de troca e correlação. Esses funcionais são desenvolvidos nos esforços para obter aproximações que melhor descrevem o sistema. (ATKINS; FRIEDMAN, 2005)

3 METODOLOGIA

Os clusters puros e bimetálicos foram obtidos através do algoritmo genético, os puros possuem uma composição de 3-12 átomos de platina, os bimetálicos por sua vez tem composição de 3-12 átomos de platina dopados com um átomo de alumínio. O DFT foi utilizado para refinar as estruturas geradas com base nos funcionais PBE e B3LYP que são funcionais de troca-correlação e tendo como função de base DZP/LANL2DZ, os cálculos foram realizados no pacote computacional SIESTA 3.2. Os parâmetros computacionais serão discutidos a seguir:

3.1 Análise dos clusters

Os clusters de Pt-Al foram calculados utilizando a metodologia **DFT** (Teoria do Funcional da Densidade), utilizando pacote computacional **SIESTA 3.2** (SOLER et al., 2002), baseado no funcional PBE e refinado com **B3LYP** com base no GGA selecionando os mais estáveis (DENG et al., 2011; JU; YANG, 2012), com as funções de base utilizada DZP e LANL2DZ. Para os clusters de Pt-Al foram usados os pseudopotenciais-relativísticos no executável GA para elucidar as estruturas mais estáveis. Para as análises dos clusters foram realizados estudos da energia de ligação e segunda diferença de energia Δ_2E .

$$E_b^{Gupta} = -\frac{V_{clus}}{N} \quad eq. (9)$$

Energia de ligação por átomo.

$$\Delta_2E = -(E(N + 1) + E(N - 1) - 2.E(N)) \quad eq. (10)$$

O Δ_2E expressa a estabilidade relativa dos clusters em relação às composições vizinhas.

Outras análises foram feitas para descrever a afinidade eletrônica vertical (AEV), assim como também a energia de ionização (IPV) e Gap de Kubo (Δ). (JOHNSTON, 1998). Para essas análises utilizamos as equações:

$$\Delta \approx \frac{E_F}{N} \quad eq. (11)$$

A equação 10 determina o Gap de Kubo dividindo nível de Fermi E_F pelo total de átomos, evidenciando o caráter metálico.

$$AEV = E[Pt_nAl]^{-1} - E[Pt_nAl] \quad eq. (12)$$

E

$$IVP = E[Pt_nAl]^{+1} - E[Pt_nAl] \quad eq. (13)$$

As equações 11 e 12 configuram as energias dos clusters neutros, negativos e positivos e expressam as (AEV) e (IPV).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da série de PtAl mostraram pela determinação do algoritmo genético (GA) e DFT que as estruturas mais estáveis puras são Pt₇, Pt₉ e Pt₁₂, os bimetálicos que possuem estruturas em diferentes composições da quantidade de platina no sistema, e dopados com um átomo de alumínio, apresentaram estrutura mais estáveis são Pt₆Al, Pt₈Al, Pt₁₁Al e Pt₁₂Al.

Os dados computacionais obtidos e analisados, sondando suas estruturas eletrônicas foram comparadas com informações de cada conformação com a energia de ligação e potencial de ionização para elucidar a evolução dos clusters e sua estabilidade eletrônica. Na energia de ligação por átomo,

nota-se que, os clusters carregados positivamente tem uma maior energia de ligação que os outros aglomerados. A medida que o volume dos clusters aumenta, tendem a uma continuidade de energia, assim a medida que relacionamos com as propriedades químicas dos átomos estudados com o crescimento dos aglomerados.

Os gráficos a seguir mostram os clusters e suas respectivas energias e composições Pt_nAl .

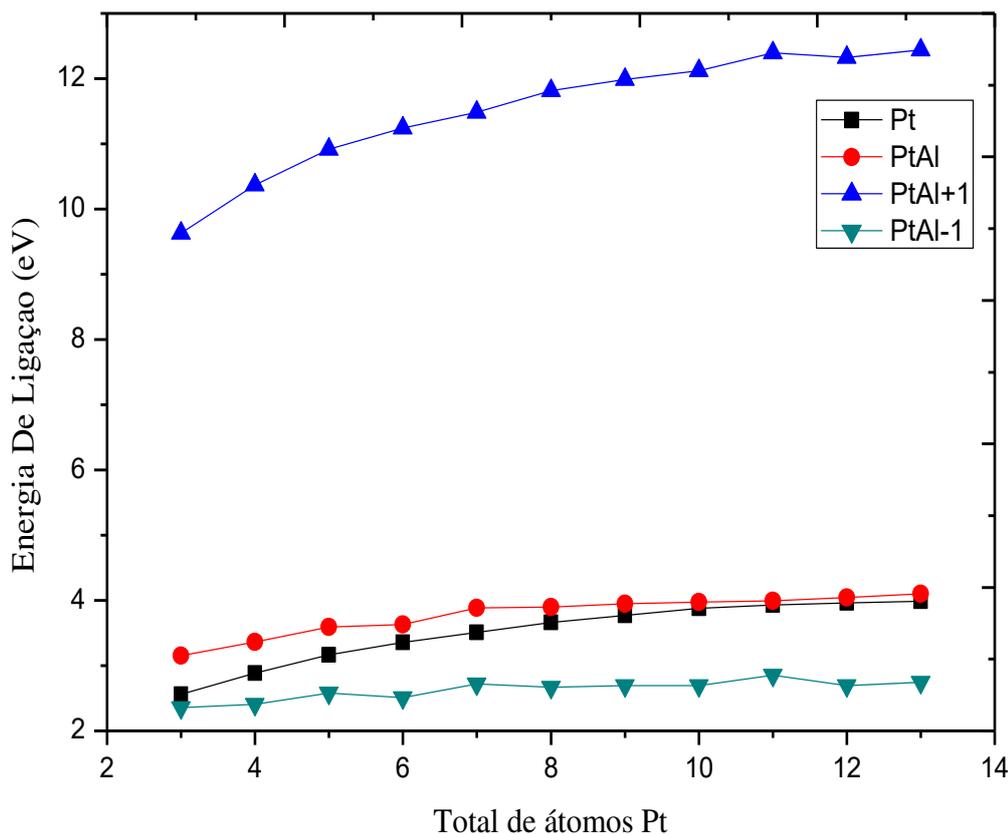


Figura1. Energias de ligações dos clusters de platina pura, platina dopada com alumínio e carregados

Os clusters puros e bimetalicos se segregam em um padrão de núcleo camada, porém não há uma segregação núcleo camada pois o cluster de Pt é dopado com um átomo de Al, que permanece na superfície do cluster e isso é favorecido pela energia de ligação. As energias desses clusters tendem a sofrer variações, essas modificações são mais pronunciáveis nos clusters carregados, observando também que o efeito do átomo de alumínio aumenta a energia de ligação, este efeito desfavorece a segregação. Essa característica de segregação é favorecida nos clusters carregados negativamente.

O princípio da segunda diferença de energia é correlacionado às energias dos puros e tem a estabilidade relativa em relação ao tamanho do cluster, tal relação é feita com respeito aos seus vizinhos, como podemos observar no gráfico abaixo. A Segunda Diferença de Energia (Δ^2E) dos clusters de Pt, em que os pontos mais baixos no gráfico correspondem às estruturas de maior estabilidade, observa-se que há uma diminuição das energias dos clusters. Sendo assim os pontos de mínimo da (Δ^2E) indicam maior estabilidade energética.

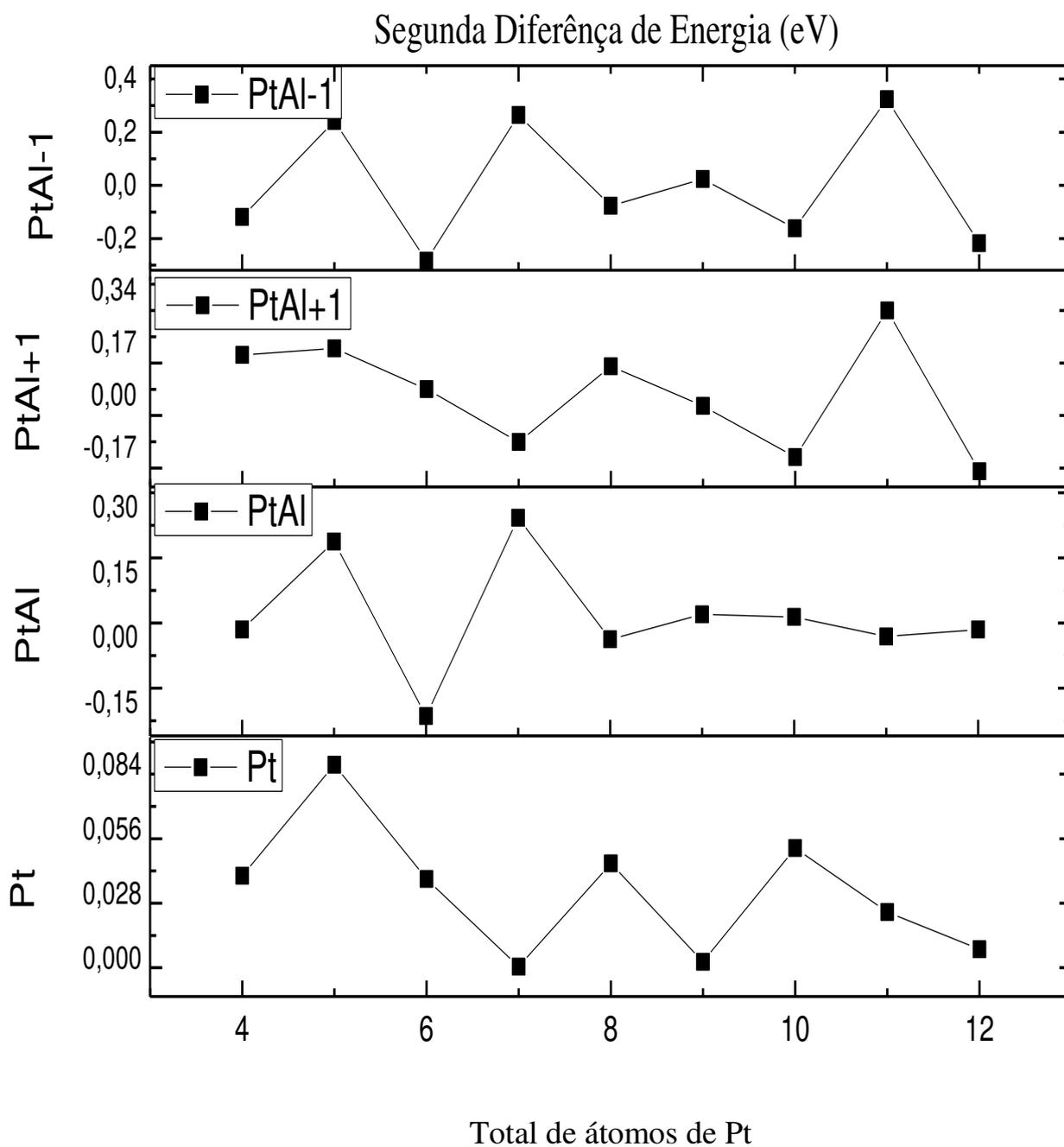
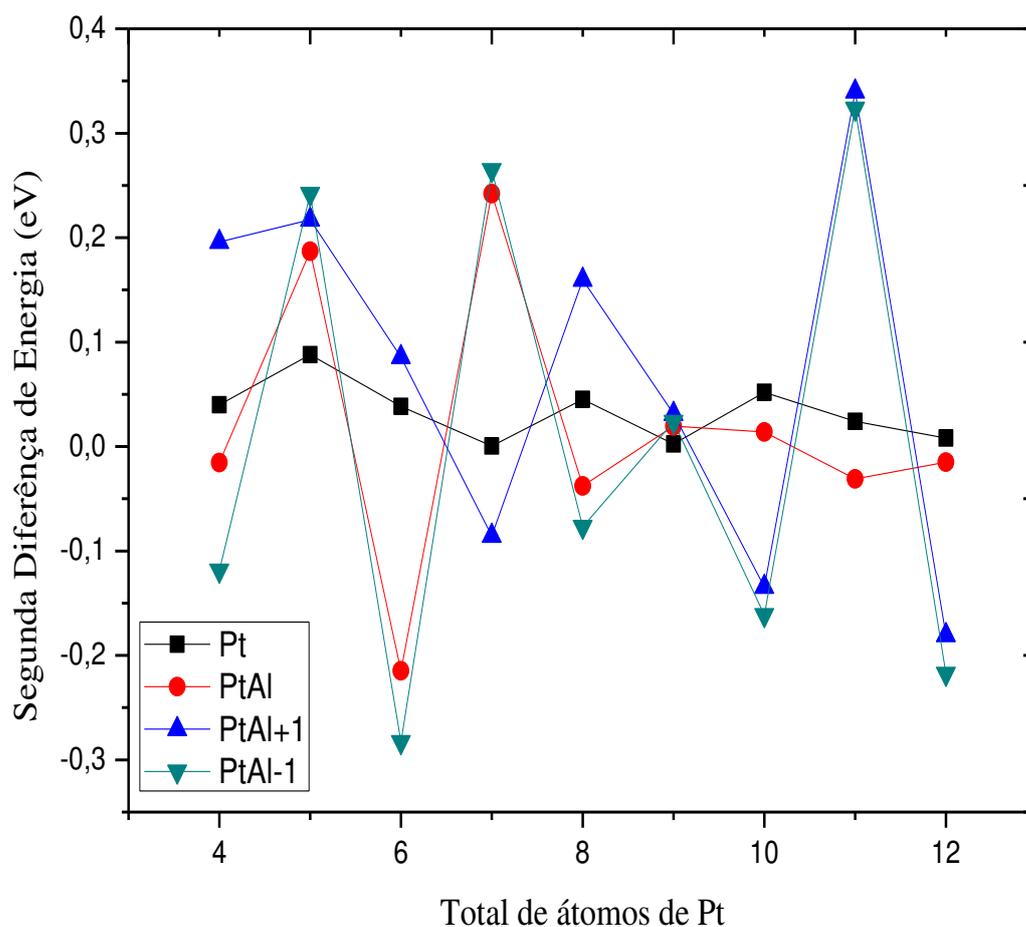


Figura 2. A Segunda Diferença de Energias (Δ^2E) dos clusters de Pt

Pode-se notar que, a adição do átomo de alumínio se relaciona com a estabilidade de alguns clusters, que passam a ser pronunciáveis, essa estabilidade se mostra através das correlações e comportamentos que esses clusters apresentam.

No gráfico podemos observar as correlações das ($\Delta 2E$) dos clusters. Os clusters puros de Pt na medida que são dopados com um átomo de Al, tendem a estabilizar com exceção do cluster Pt7Al. Os clusters carregados positivamente e negativamente observamos que os clusters PtAl-1 apresenta uma



estabilidade maior que os clusters PtAl+1 e há uma inversão nos clusters Pt4Al e Pt7Al.

Figura 3. Gráfico das correlações das ($\Delta 2E$) dos clusters.

Esses efeitos encontrados nos mostram a versatilidade do comportamento que pode ser discutido como efeito da carga no cluster, para poder se estabilizar nas inúmeras formas de rearranjar. A liga bimetálica de PtAl tem como clusters mais estáveis aqueles que possuem uma carga negativa, e isso pode ser visto na sua estabilidade maior do que as outras series de PtAl.

O estudo da segunda diferença de energia em relação à composição, analisando a liga PtAl, mostra as estruturas mais estáveis, estes clusters apresentam segregação pois os átomos de alumínio ocupam a superfície do cluster, isso torna o átomo de alumínio mais positivo distribuindo a carga nos demais átomos.

Os gráficos abaixo mostram as afinidade eletrônica e energia de ionização verticais adiabáticas. As estruturas dos clusters metálicos buscam uma configuração e essas configurações dependem do tamanho de agregação dos átomos, os cálculos otimizados para o entendimento das energias envolvidas e o estudo da afinidade eletrônica que é definida pela diferença entre os clusters neutros e carregados. Assim podemos observar a evolução e o comportamento que podem assumir à medida que a série aumenta, da mesma forma que os cálculos para o potencial de ionização. A presença do átomo de alumínio modifica o comportamento da série estudada.

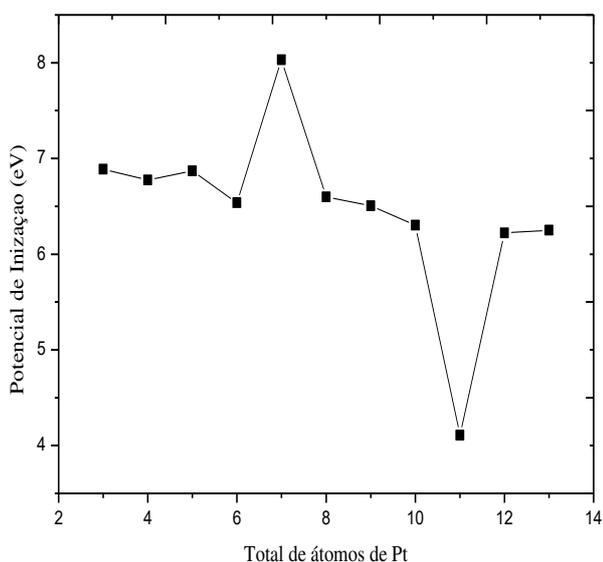


Figura 4. Energia de ionização vertical adiabática dos clusters Pt-Al

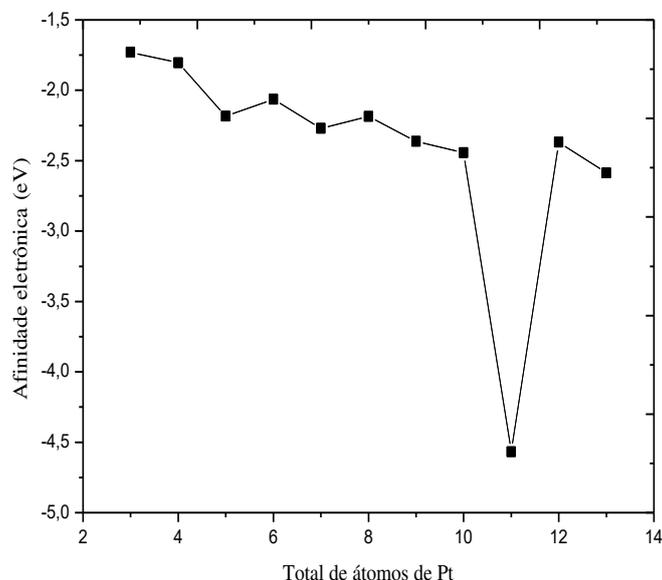


Figura 5. A Figura finidade eletrônica vertical adiabática dos clusters Pt-Al

Em que se observa uma leve diminuição AE, no cluster $Pt_{10}Al$ podemos observar uma redução mais acentuada do que os respectivos clusters. O potencial de ionização é calculado pela diferença dos íons positivos com as geometrias dos clusters neutros, em função do tamanho dos clusters. Em geral observa-se uma diminuição do potencial de ionização obedecendo a características em que a diminuição é proporcional ao tamanho, porém se destacam os clusters Pt_6Al e $Pt_{10}Al$.

Conforme se pode observar no gráfico o potencial de ionização que se correlaciona com o crescimento do cluster, com as transições eletrônicas dos clusters neutros e carregados, sendo elas uma resposta das ligações envolvidas para estabilizar o seu estado positivo. As discontinuidades encontradas nos gráficos acima correspondem diretamente à relação da estabilidade que estes clusters aparentam,

tendo como ponto de partida as propriedades físicas e químicas que os átomos apresentam, e podem ser interpretadas de forma que o rearranjo espacial adquirido na busca de menor energia na sua conformação, essas instabilidades podem ser uma transição desses agregados, pois a série estudada demonstra um comportamento variado dependendo da sua estrutura

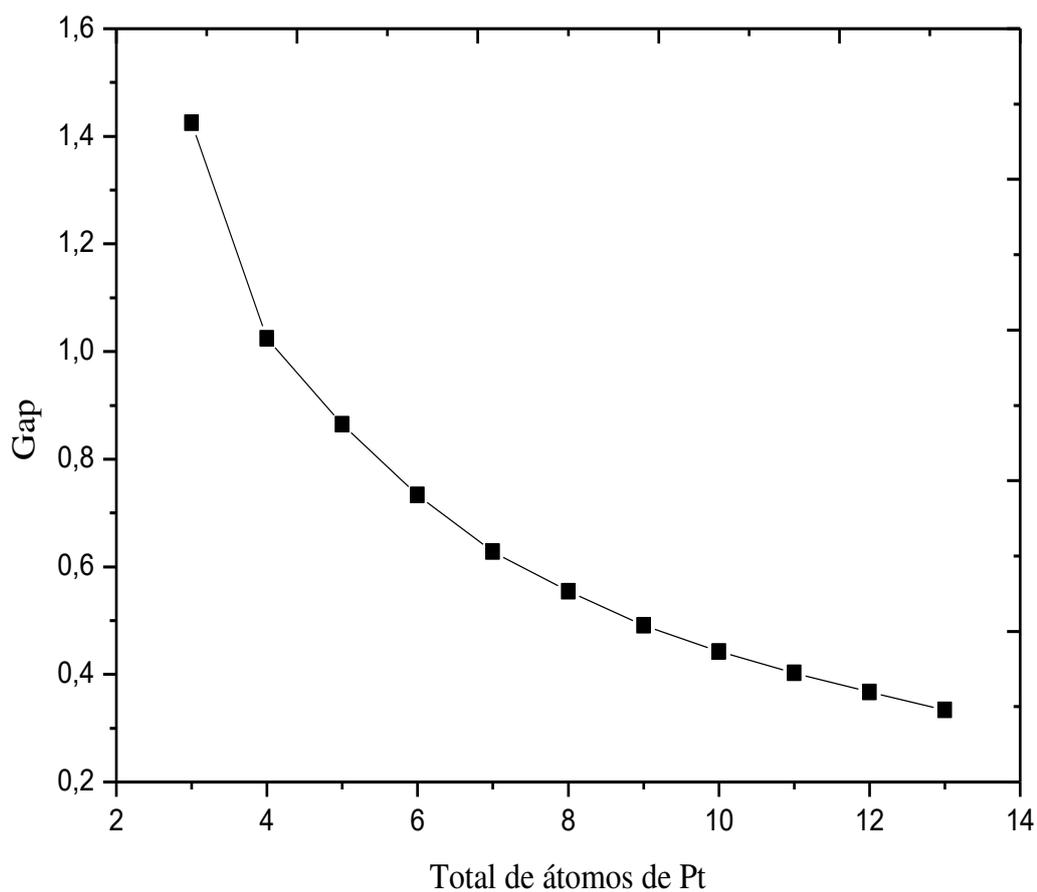


Figura 6. Gráfico do Gap de Kubo dos clusters de Pt-Al

A análise feita do Gap de Kubo mostrou que a série dos clusters bimetálicos de Pt-Al tende a diminuir seu gap de acordo que teor de Pt. O volume do aglomerado aumenta e observa que a medida que o cluster cresce a uma diminuição do gap, de forma geral indica um que o cluster aumenta seu caráter metálico à medida que aumenta a concentração de platina no sistema.

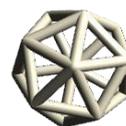
Figura 7. Conformações dos clusters mais estáveis.



Pt₇



Pt₉



Pt₁₂



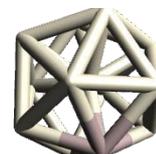
Pt₆Al



Pt₈Al



Pt₁₁Al



Pt₁₂Al



Pt₇Al⁺¹



Pt₁₀Al⁺¹



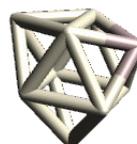
Pt₁₂Al⁺¹



Pt₄Al⁻¹



Pt₆Al⁻¹



Pt₈Al⁻¹



Pt₁₀Al⁻¹



Pt₁₂Al⁻¹

Os clusters agrupados em forma crescente descrevem uma série bimetálica de clusters de platina dopados com um átomo de alumínio. Esses clusters tendem a buscar uma estabilidade e assim observa-se o efeito do átomo de alumínio nas estruturas de platina. Seguindo a série dos puros observa-se que, quando se adiciona um átomo de alumínio a estabilidade tende a ser mais intensa, quando comparamos os clusters puros com os bimetálicos neutros.

Tabela 01. Efeito da carga do Al.

Total de Átomos	Clusters	ΔE	Carga do Al	Comprimento de ligação Al-Pt
07	Pt ₇	0,2421	0	0
09	Pt ₉	-0,0377	0	0
12	Pt ₁₂	0,0197	0	0
07	Pt ₆ Al	-0,0140	0,904	2,52783
09	Pt ₈ Al	-0,0310	1.128	2,524153
12	Pt ₁₁ Al	-0,0150	1.006	2,6204
13	Pt ₁₂ Al	0,2421	1.051	2,667515

Na tabela 01 correlacionamos os puros e bimetálicos e nota-se um comportamento nesses clusters, que minimiza o efeito da carga do alumínio dispersa no cluster, podemos também analisar que a ΔE dos bimetálicos tende a se aproximar das energias encontradas nos puros de Pt, isso indica que a liga PtAl tende a buscar a estabilidade em relação aos puros, pela quantidade total de átomos.

Os clusters bimetálicos carregados tendem a responder diferente dos neutros, observando a carga e a estabilidade, obtivemos as seguintes informações: nos clusters bimetálicos carregados positivamente há uma inversão da estabilidade encontrada nos demais, tendendo a corresponder às mesmas estabilidades nas estruturas Pt₁₀Al⁺¹ e Pt₁₂Al⁺¹. Os clusters carregados negativamente apresentaram uma estabilidade maior do que as outras séries, correspondendo aos resultados já encontrados. Esse efeito da carga é atribuído ao fato de como o cluster distribui na estrutura, sendo assim tivemos interferências ou contribuições acentuadas na estabilidade.

No estudo teórico dos clusters bimetálicos de PtAl, através dos pacotes computacionais analisamos a densidade projetada de estado (PDOS), com objetivo de investigar as contribuições dos orbitais moleculares nas ligações do cluster de PtAl.

Observando a Densidade Projetada de Estados (PDOS) podemos perceber que os orbitais da Pt que participam são os orbitais 6s, 6p e 5d, os orbitais do Al que contribui são os orbitais 3s, 3p e 3d. A banda de maior contribuição é a do orbital p e d da platina e do alumínio são os orbitais p e d.]

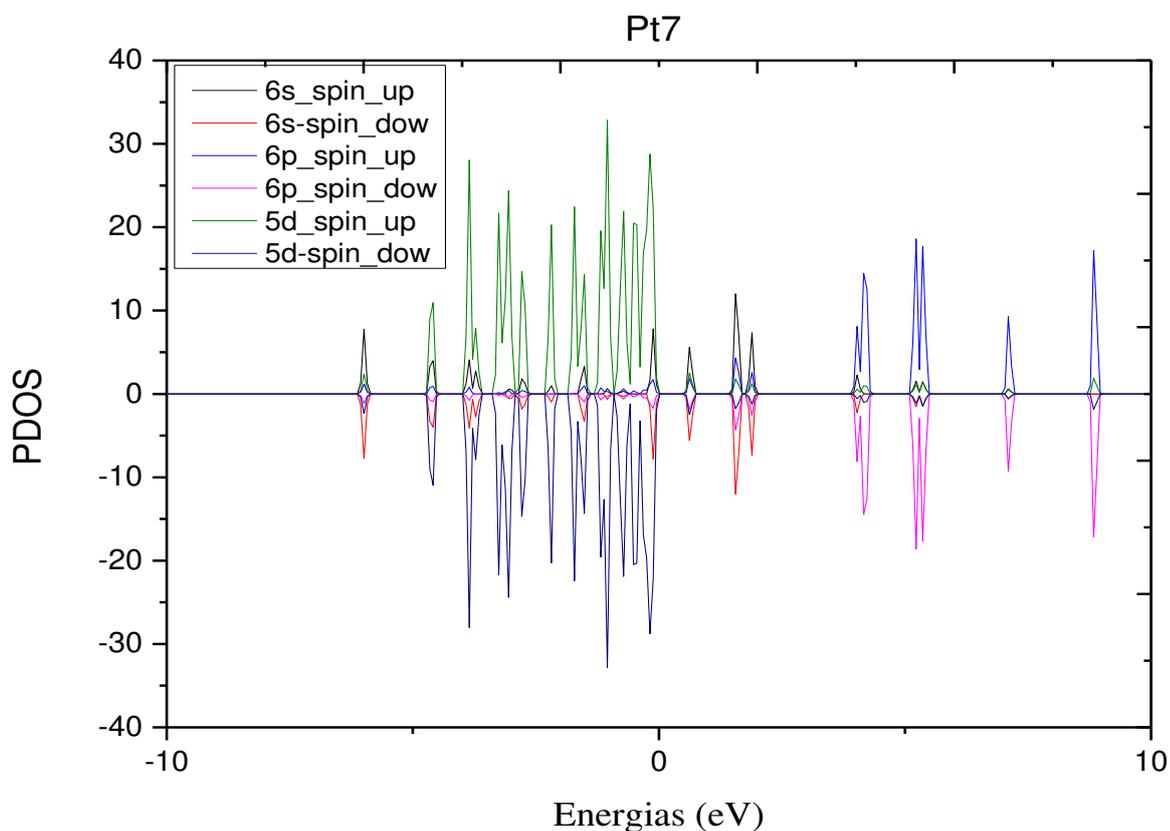


Figura 8. PDOS do cluster Pt7 puro mostra as contribuições dos orbitais moleculares de multiplicidade 2

O gráfico da PDOS do cluster Pt7 puro mostra que os orbitais up e down são espelhados, isso descrever que a diferença entre up e down é 0, pois é diamagnético. Essa característica também é descrita nos bimetáticos como vemos nos gráficos abaixo.

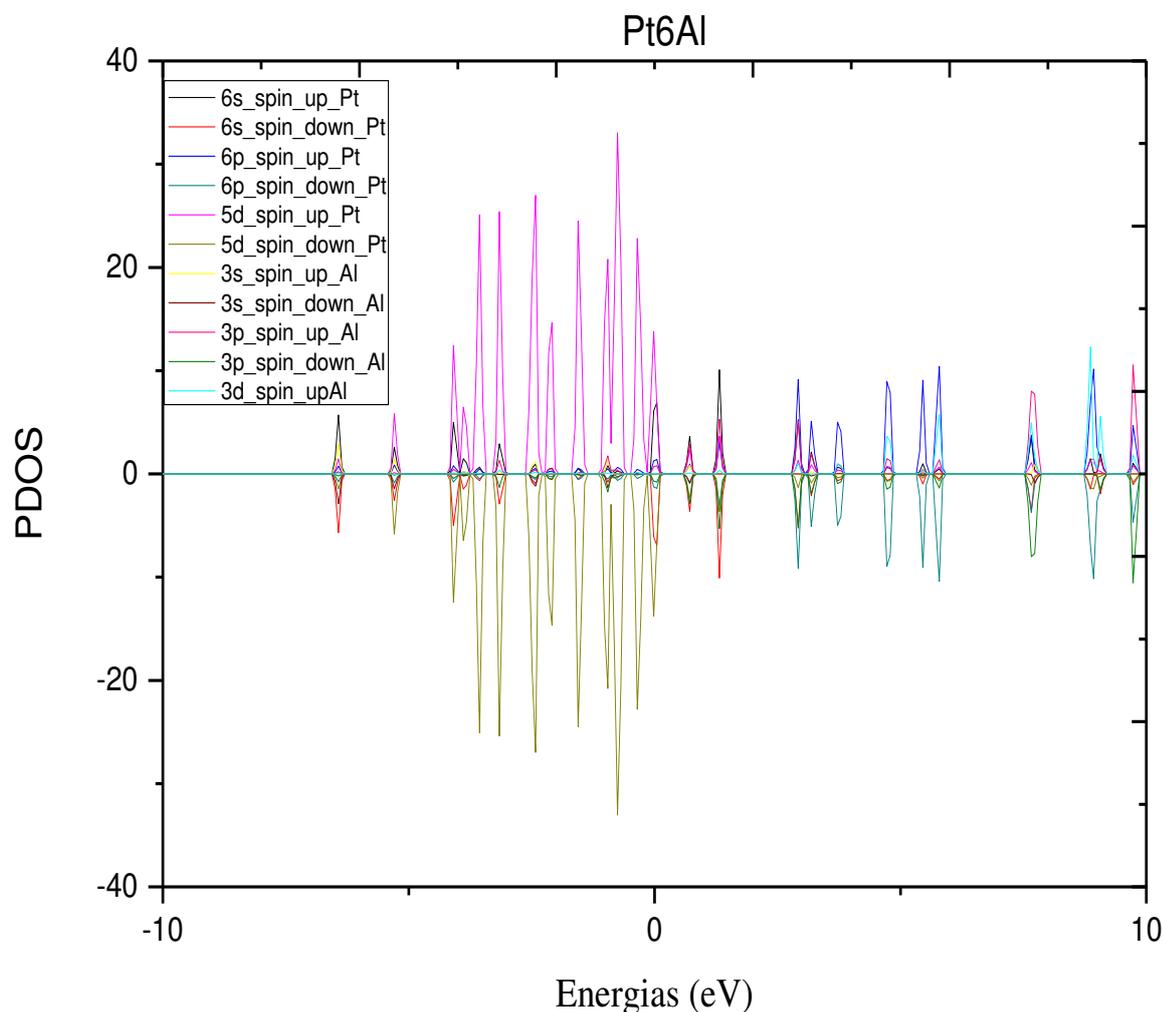


Figura 9. PDOS do cluster Pt6Al puro mostra as contribuições dos orbitais moleculares de multiplicidade 2.

Nos gráficos da PDOS, temos os clusters puro de Pt e dopado com Al esses clusters mostram a contribuições efetivas dos orbitais d da Pt e ligações dos orbitais p e d do Al. É observada uma expansão da camada de valência do alumínio que passa a contribuir de forma que as estruturas analisadas alcancem uma estabilidade proveniente do seu puro.

O cluster de Pt6Al apresenta uma conformação bipiramidal e o átomo de alumínio expande-se para se agregar na superfície do cluster de platina, agindo como ácido de lewis.

Essa expansão da camada de valência observada contribui para que o cluster encontre uma estrutura de baixa energia e equilibrando a distribuição da carga.

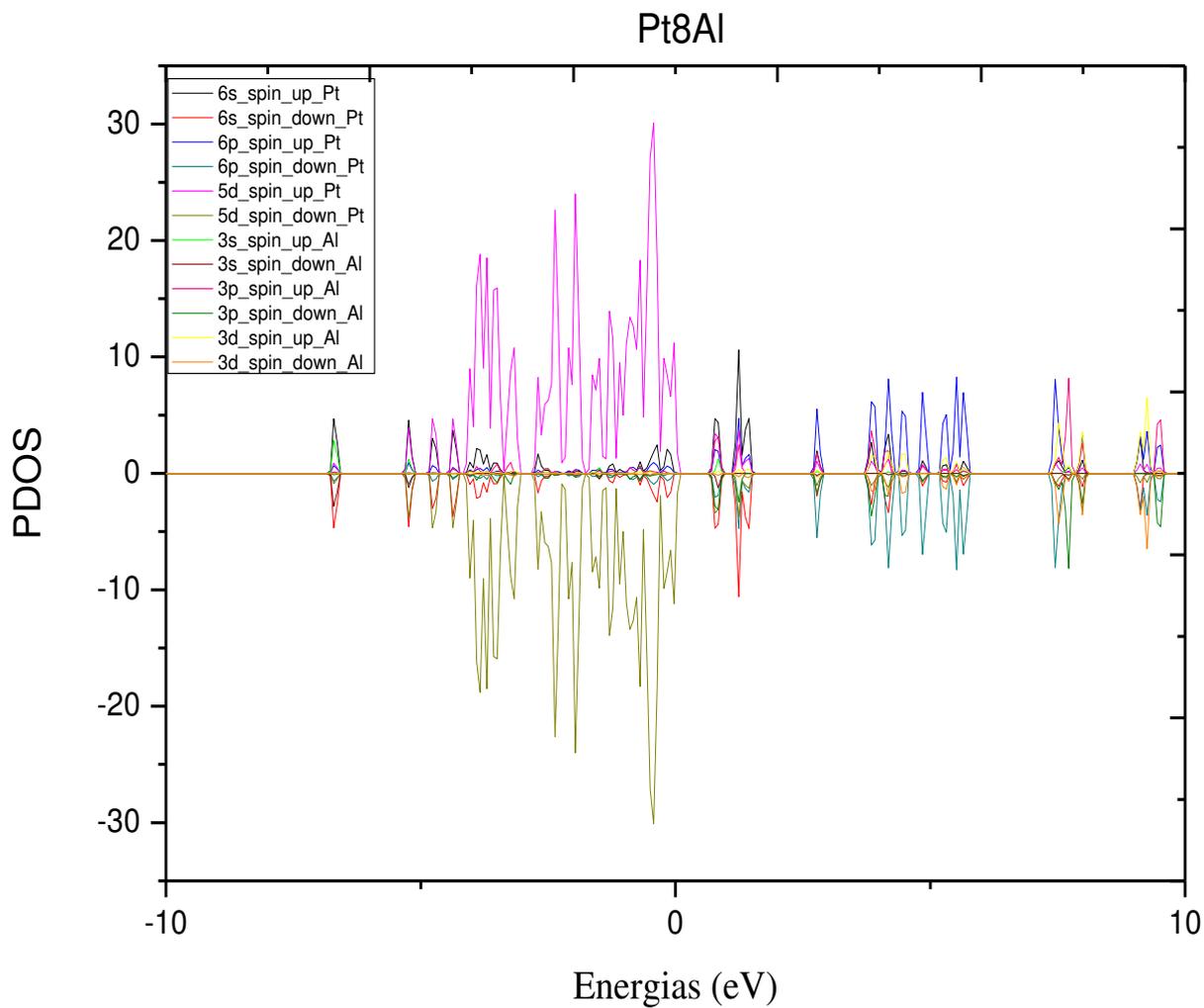


Figura 10. PDOS do cluster Pt8Al mostra as contribuições dos orbitais moleculares de multiplicidade 4.

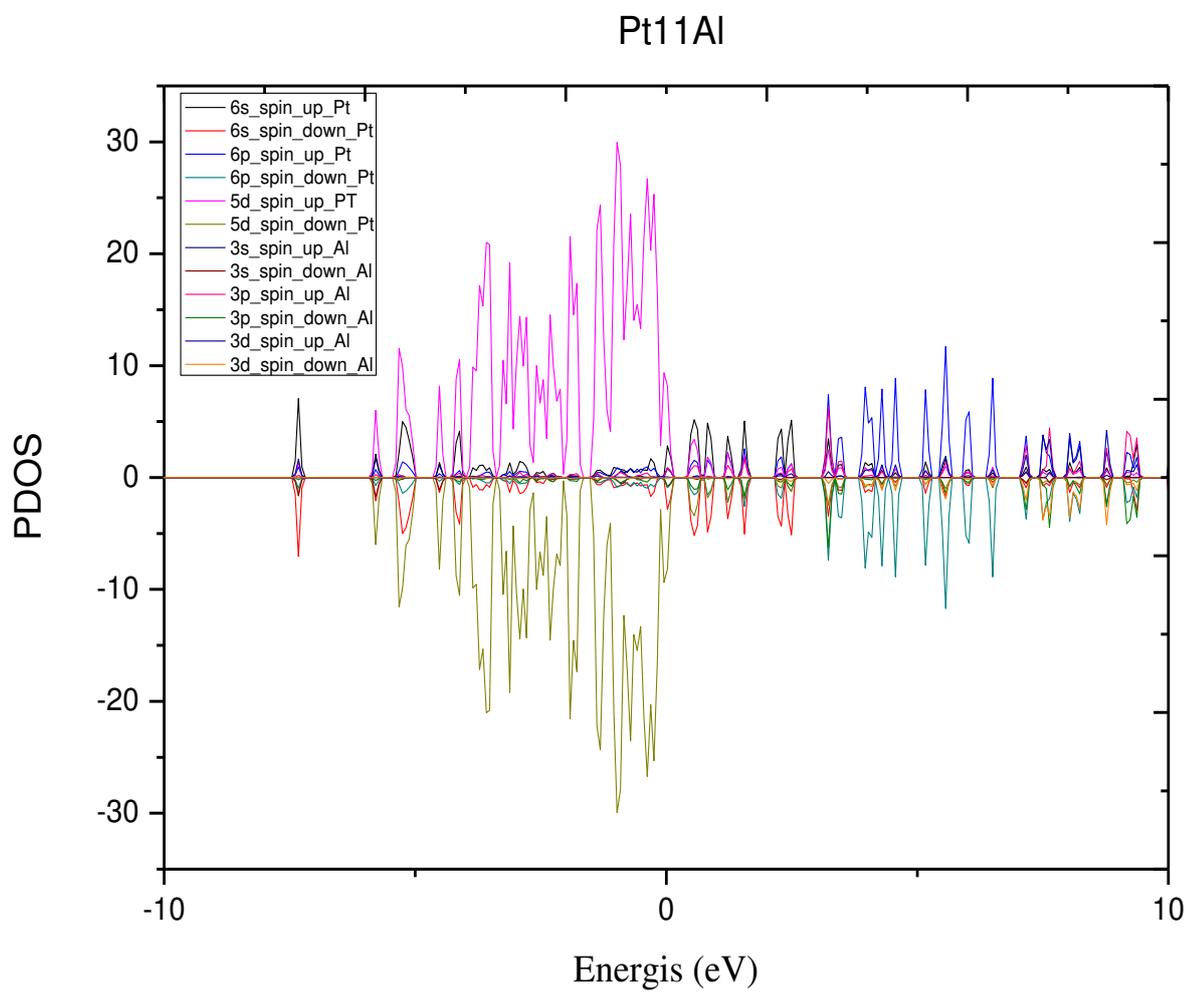


Figura 11. PDOS do cluster Pt11Al mostra as contribuições dos orbitais moleculares de multiplicidade 6.

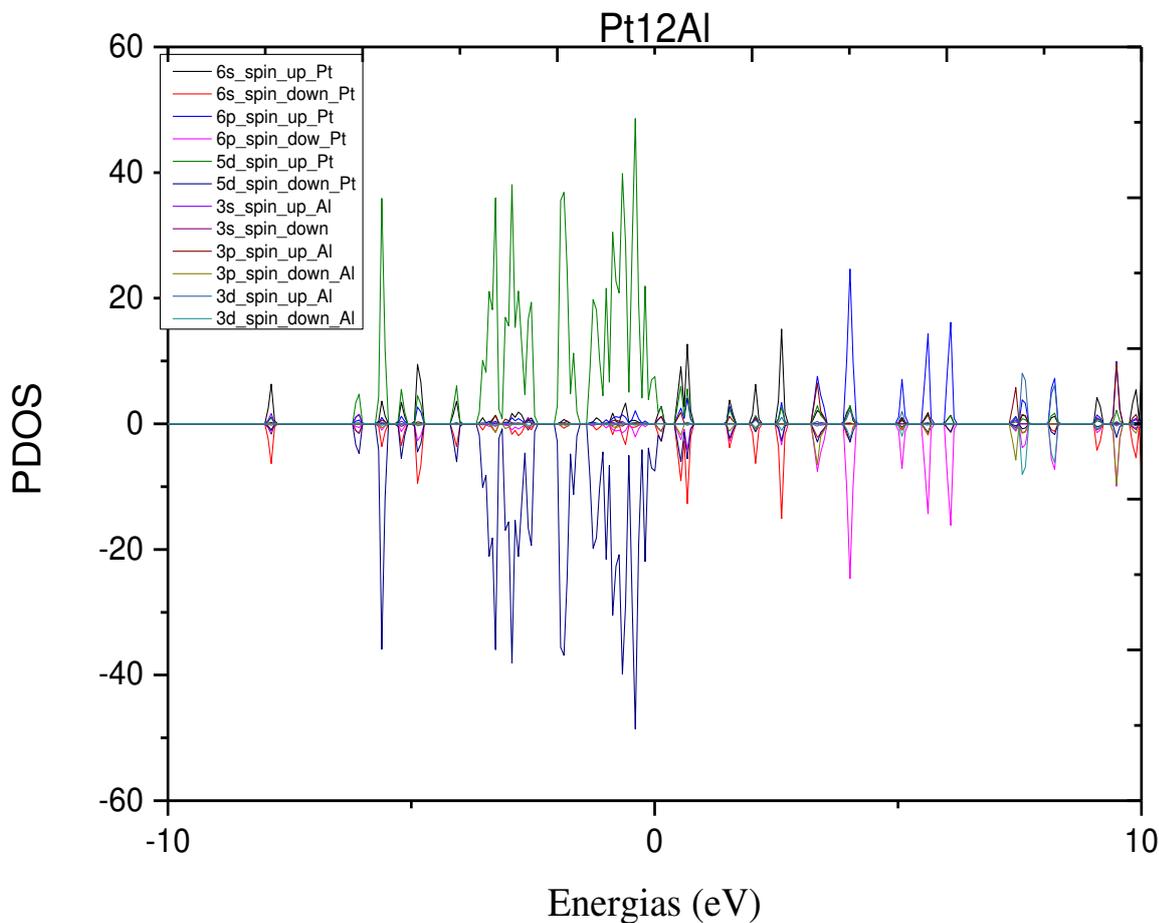


Figura 12. PDOS do cluster Pt12Al mostra as contribuições dos orbitais moleculares de multiplicidade 2

Como pode ser observado através dos clusters mais estáveis as contribuições dos orbitais envolvidos para formar ligações são os orbitais 5d da platina e como a quantidade de átomos de Pt no clusters é maior, contribuem consideravelmente em relação ao alumínio onde o orbital envolvido é o 3d. Dessa forma a população de orbitais que participam de forma significativa são os orbitais d que se desdobram para uma menor estabilidade. Além das contribuições dos orbitais envolvidos na formação dos clusters, na competição ente os dois átomos Pt e Al, observa-se que o alumínio é dissolvido na superfície dos clusters de Pt, isso é proveniente da densidade de platina, ou seja, a quantidade de átomos de platina presente na liga bimetálica.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos através dos métodos computacionais das geometrias dos aglomerados atômicos de PtAl, mostram que as conformações aumentam à medida que o cluster cresce. Nas estruturas mais estáveis observamos que alguns aglomerados atômicos de composição diferenciada se repetem, assim encontramos números mágicos que são os clusters com a quantidade de átomos (7, 9 e 12). Também denotamos que os bimetálicos mostram estabilidade similar aos puros, visto que possuem a mesma quantidade de átomos.

A influência do átomo de alumínio nos clusters bimetálico aumenta a estabilidade dos mesmos, pois os átomos de platina recebem a carga tornando-os negativos e o alumínio positivo neutralizando o cluster, esse efeito aumenta a estabilidade desses aglomerados. Os clusters carregados negativamente mostram uma estabilidade maior, por comportar melhor a carga recebida, por outro lado os clusters carregados positivamente não seguem essa tendência, pois a carga positiva provoca perturbação e desestabiliza os aglomerados 7, 9 e 12 tornando-os instáveis.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICA

- ATKINS, P. ET AL. **INORGANIC CHEMISTRY**. 5TH. ED. OXFORD: OXFORD, 2005.
- AZEVEDO SILVA, A.C. **ESTUDO TEÓRICO ENTRE OXIGÊNIO MOLECULAR E CLUSTERS BIMETÁLICOS DE AU-CU E AU-AG**. 2017. 91 F. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO (PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA/CCET)- UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO, SÃO LUÍS, 2017.
- CHAVES, A. S. **ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ELETRÔNICAS E REATIVIDADE DE CLUSTERS DE TRANSIÇÃO**. 2015. 207 F. TESE (DOUTORADO- PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA) - INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 2015.
- (JUN-QING WEN; TAO XIA; HONG ZHOU; JUN-FEI WANG. **A DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY OF SMALL BIMETALLIC**. JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS. CHINA. N. 75. 528–534.- DECEMB. 2013)
- GUPTA, R. R. LATTICE RELAXATION AT A METAL SURFACE. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 23, n. 12, p. 6265-6270, 1981.
- JU, W.; YANG, Z. **INFLUENCE OF SPIN-ORBIT COUPLING ON ELECTRONIC STRUCTURES OF TM @ AU 12 (TM = 3D, 4D, AND 5D ATOMS)**. v. 376, p. 1300-13305, 2012.
- (KONKOLY THEGE U. **ANISOTROPY DRIVEN ULTRAFAST NANOCLUSTER BURROWING**. RESEARCH INSTITUTE FOR TECHNICAL PHYSICS AND MATERIAL SCIENCE. BUDAPEST, HUNGARY. 29-33.-2013)
- LING GUOA; JIAN GUAB; NING-NING RENA. **CO OXIDATION ON SUBNANOMETER ALPTN CLUSTERS**. ELSEVIER B.V. ALL RIGHTS RESERVED. COMPUTATIONAL AND THEORETICAL CHEMISTRY, CHINA, N. 1036 . 7–15, MARCH, (2014).
- MOHADDESEH HABIBZADEH. **THEORETICAL STUDY OF GEOMETRY, STABILITY AND PROPERTIES OF AL AND ALSI NANOCLUSTERS**. J NANOSTRUCT CHEM, ALI ARAB, N. 6. 111–119.- JAN. 2016.
- NGUYEN, T.M.; KIRAN, B. **CLUSTERS STRUCTURE, BONDING AND REACTIVITY**. VOL. 23. DEPARTMENT OF CHEMISTRY AND BIOCHEMISTRY JACKSON STATE UNIVERSITY, JACKSON, MS, USA. 2017.
- ORTOLAN, ALEXANDRE OSMAR. **APOSTILA DE PRÁTICAS DE QUÍMICA COMPUTACIONAL**. 2014. 88 F. TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO – CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA, UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ. PATO BRANCO, 2014.
- SOLER, J. M. ET AL. THE SIESTA METHOD FOR AB ORDER-N MATERIAL SIMULATION. **JOURNAL OF PHYSICS. CONDENSED MATTER**. v. 14, n. 11, p. 2745, 2002.
- SOUSA, N.S. **ESTUDO DA REDUÇÃO DE OXIGÊNIO CATALISADA POR COMPLEXOS TETRAAZAMACROCICLOS COM DIFERENTES CENTROS METÁLICOS: UMA ABORDAGEM TEÓRICA**. [S.L] UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO, 2013.
- X. AN, L. GUO, N. REN, C. WEN, X. DONG. **A DENSITY FUNCTIONAL THEORY ANALYSIS OF THE MOLECULAR HYDROGEN DISSOCIATION ON ALNPT (N = 1-12) CLUSTERS**. JOURNAL OF STRUCTURAL CHEMISTRY. RUSSIAN. VOL. 56, N. 4, PP. 608-618.- 2015.
- XIAO ZHANGA, LING GUOA, JIAN GUOB, AND NING-NING RENA. **DENSITY FUNCTIONAL THEORY STUDY OF THE STRUCTURES, ELECTRONIC STATES AND STABILITIES OF ALNPT (N = 1–15) CLUSTERS**. RUSSIAN JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY A, 2014, VOL. 88, NO. 3, PP. 457–465.- 2014.
- XU, X.; GODDARD, W A. THE EXTENDED PERDEW-BURKE-EENZERHOF FUNCIONAL WITH IMPROVED ACCURACY FOR THERMODYNAMIC AND ELETRONIC PROPERTIS OF MOLECULAR SYSTEMS. **JORNAL OF CHEMICAL PHYSIES**. v. 121, n.9, p. 4068-4082, 2004.

ZANVETTOR, C. M. A.:MARQUES, J. M. C.ON THE LOWEST-ENERGY STRUTURE OF BINARY ZN-CD NANOPARTICLES: SIZER AND COMPOSITION. **CHEMICAL PHYSTES LETTERS**, v. 608, p. 373-379, 2014.