

ESTUDIO COMPUTACIONAL PARA CARACTERIZAR EL SISTEMA NANOESTRUCTURADO Pt_8Mo_2 Y SUS DIFERENTES ISÓMEROS

Samanta M. Carrión.^{1,2}, María B. López.², Reinaldo Pis Diez³

¹ CITCa, CONICET, Universidad Nacional de Catamarca, Argentina, carrionmagui@hotmail.com;
citcatamarca@conicet.gov.ar

² CIFTA, Facultad de Cs. Exactas y Naturales, UNCa, Argentina, emeblopez@gmail.com; <http://www.unca.exactas.edu.ar>

³ CEQUINOR, CONICET, Departamento de Química, Facultad de Cs. Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Argentina, pis_diez@quimica.unlp.edu.ar; <http://www.unlp.edu.ar>

Palabras claves: DFT, nanoestructuras, geometría.

Resumen. En este trabajo se presentan los resultados del estudio computacional, aplicando la Teoría del Funcional de la Densidad, de las propiedades estructurales, energéticas, electrónicas y vibracionales de la nanoestructuras de Pt_{10} con dopamiento de Mo con estequiometría Pt_8Mo_2 . Los compuestos bimetalicos Pt-Mo se obtuvieron por sustitución de dos átomos de Platino por dos átomos de Mo en el sistema Pt_{10} . Se realizaron todas las combinaciones posibles (24 casos) hasta encontrar las geometrías energéticamente más estables. Todas las estructuras fueron optimizadas sin imponer restricciones a los criterios de convergencia. En cada caso se determinó la multiplicidad de espín que minimiza la energía. Para confirmar que la geometría optimizada corresponde a un mínimo local se diagonalizó la matriz del hessiano buscando que todos sus autovalores sean positivos. La estabilidad energética de cada sistema se analizó a través de la energía de atomización por átomo (EA/n) y las propiedades electrónicas se determinaron a través de las energías de los orbitales fronteras HOMO y LUMO.

1 INTRODUCCION

En las últimas décadas, la necesidad de reducir los niveles de contaminación en el ambiente ha promovido el desarrollo de las denominadas tecnologías “limpias”. Entre estas tecnologías alternativas las celdas de combustible se han convertido en fuentes prometedoras de energía que, eventualmente, podrían reemplazar a los motores de combustión.

La mayoría de las celdas de combustible utilizan platino como catalizador, pero debido al elevado costo del platino y a que pierde su actividad catalítica por envenenamiento a concentraciones de CO, el uso de estos dispositivos aún no se ha generalizado (Zhao, 2007). En consecuencia existe un creciente interés en el diseño de nuevos catalizadores económicamente viables, más efectivos frente a las reacciones electroquímicas y tolerantes a la presencia de CO.

Estudios recientes de espectroscopia de absorción de rayos X, junto a técnicas de voltametría, fueron realizados sobre una aleación de PtMo, soportada en carbono y con una relación 4:1 entre los metales, para investigar el efecto de Mo en la estructura electrónica de Pt y dilucidar un eventual efecto sinérgico en la aleación (Bang and Kim, 2011). Estos estudios revelaron que el CO se adsorbe más débilmente en PtMo/C que en Pt/C como consecuencia del cambio producido en la estructura electrónica de Pt por la presencia de Mo. Además, la mayor actividad del catalizador frente a la electro-oxidación del CO fue atribuida al efecto bifuncional de los átomos de molibdeno que promueven la formación de especies oxigenadas.

No se han reportado en la literatura estudios computacionales sobre agregados de PtMo que permitan analizar sus propiedades estructurales y electrónicas y su incidencia en sus propiedades catalíticas. Así, trabajos en este sentido serían de importancia para analizar diferentes propiedades del sistema bimetálico.

En esta búsqueda de nuevos catalizadores de tamaño subnanométrico, las técnicas de cálculo basadas en la Teoría del Funcional de la Densidad (TFD) constituyen una herramienta muy útil ya que permiten obtener resultados de forma relativamente rápida, y reproduce de forma precisa tendencias (Carlton et al., 2012).

El diseño de catalizadores usando TFD permite tener un conocimiento de los factores que determinan la actividad catalítica y así se capaces de ajustar las propiedades del material átomo por átomo. Las propiedades catalíticas del material son en principio determinadas completamente por su estructura electrónica, de esta forma debe ser posible adecuar la estructura electrónica por medio de cambios en la composición y en la estructura física de los catalizadores.

En este trabajo se presentan los resultados del estudio teórico, aplicando TFD, de las propiedades estructurales, energéticas, electrónicas y vibracionales de agregados bimetálicos Pt_8Mo_2 y sus respectivos isómeros.

2 DETALLE COMPUTACIONAL

Los cálculos fueron realizados usando la Teoría del Funcional de la Densidad. Se utilizó el funcional de intercambio de Becke y el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr (B1LYP) y funciones base LANL2TZ(f) de calidad triple-zeta incluyendo un conjunto de funciones de polarización y funciones difusas. Todos los cálculos se llevaron a cabo con el programa Gaussian09 (Gaussian, 2009).

Para simular la estructura de Pt_{10} (fig. 1) se partió de la estructura previamente optimizada de geometrías bipiramidal, adoptada de otro trabajo teórico (Heredia et al, 2012).

Los compuestos bimetálicos Pt-Mo se obtuvieron por sustitución de dos átomos de platino en el sistema Pt_{10} .

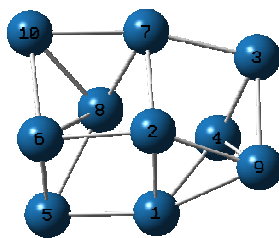


Figure 1 – Estructura de Pt_{10} energéticamente más estable.

Se realizaron todas las combinaciones posibles (24 casos) hasta encontrar las geometrías energéticamente más estables. Todas las estructuras fueron optimizadas sin imponer restricciones adicionales a los criterios de convergencia. Además de la geometría, en cada caso se determinó la multiplicidad de espín que minimiza la energía. Para confirmar que la geometría optimizada corresponde a un mínimo local se diagonalizó la matriz del hessiano buscando que todos sus autovalores sean positivos. Posteriormente, esos autovalores se convirtieron a frecuencias de vibración.

La estabilidad energética de cada sistema se analizó a través de la energía de atomización por átomo (EA/n) que se calcula según:

$$\frac{EA}{n} = \frac{(2E_{Mo} + 8E_{Pt}) - E_{Pt_8Mo_2}}{n} \quad (1)$$

Donde n es el número total de átomos presentes, $E_{Pt_8Mo_2}$ es la energía de la nanoestructura conformada por 2 átomos de molibdeno y 8 átomos de platino, E_{Mo} es la energía del átomo de molibdeno y E_{Pt} es la energía del átomo de platino en sus estados fundamentales respectivamente.

Y finalmente las propiedades electrónicas se determinaron a través de las energías de los orbitales fronteras HOMO y LUMO.

3 RESULTADOS

Se estudiaron 24 isómeros para el sistema Pt_8Mo_2 (ver fig. 2 y 3), de los cuales solo en dos casos no se logró la optimización de la geometría (isómeros 4 y 13). Se puede observar que todos los isómeros poseen estructuras 3D y que las impurezas se posicionan en los extremos del agregado y casi siempre tienden a estar cercanas entre ellas. En la tabla 1 se pueden observar las distancias interatómicas promedio. Considerando que el agregado puro presenta una distancia de 2,43 Å se observa que en todos los casos la distancia aumentó, esto se debe al efecto de dilatación.

Del análisis energético observamos en la tabla 1 que todos los sistemas bimetálicos poseen una energía de atomización por átomo mayor que la del agregado puro, siendo los de mayor energía y en consecuencia los más estables los isómeros 17, 21 y 22 con $EA/n = 4,27$ eV. La tabla 1 muestra que los sistemas con mayor gap son los isómeros 21 y 22. Los isómeros 14 y 24 son los que presentan menor gap y en consecuencia éstos serán los más reactivos.

Se observan que todas las frecuencias poseen valores reales.
 Todos los sistemas estudiados poseen un estado de multiplicidad singlete.

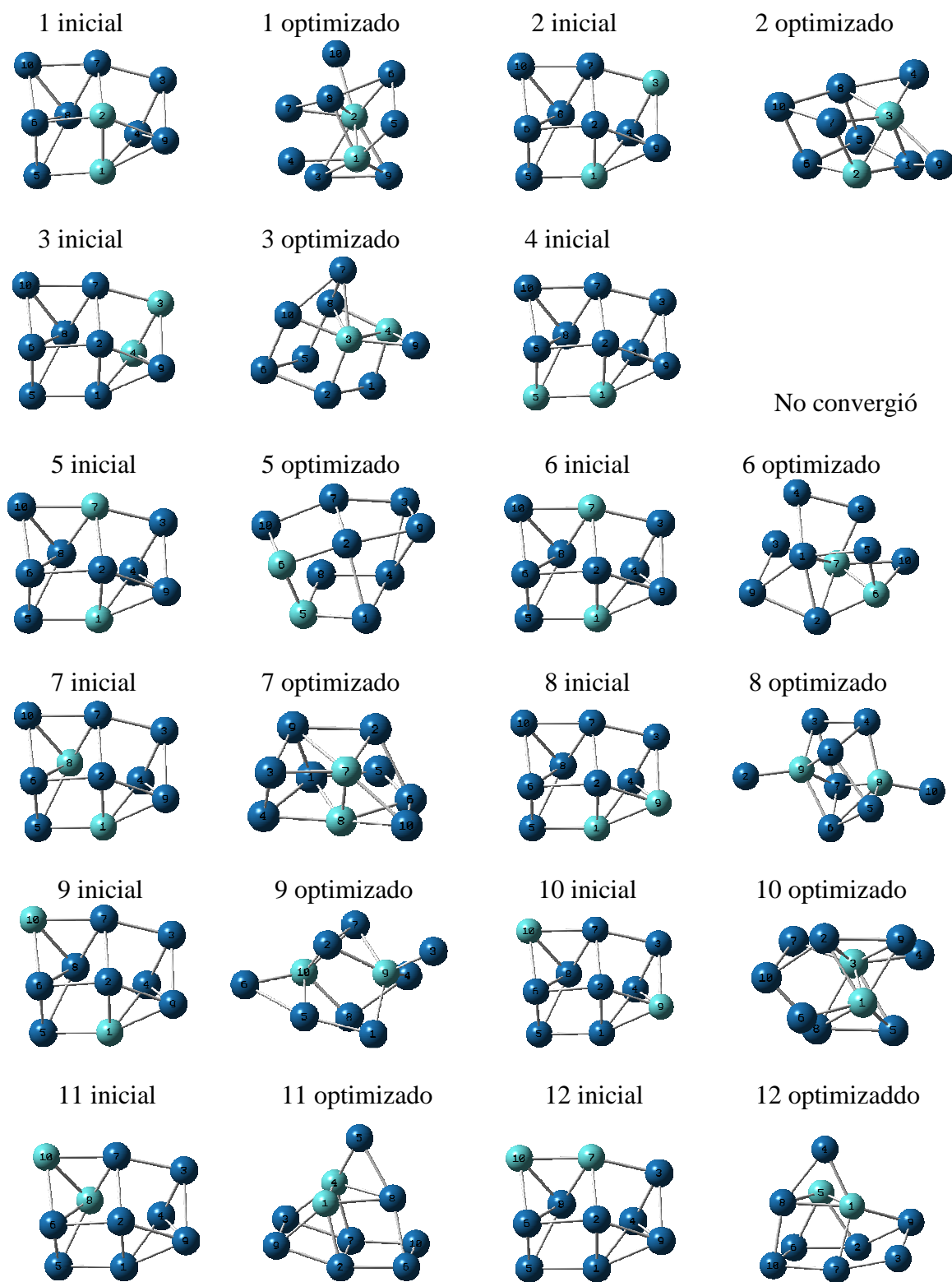


Figure 2: Estructuras iniciales y optimizadas de los isómeros 1 a 12 de Pt_8M

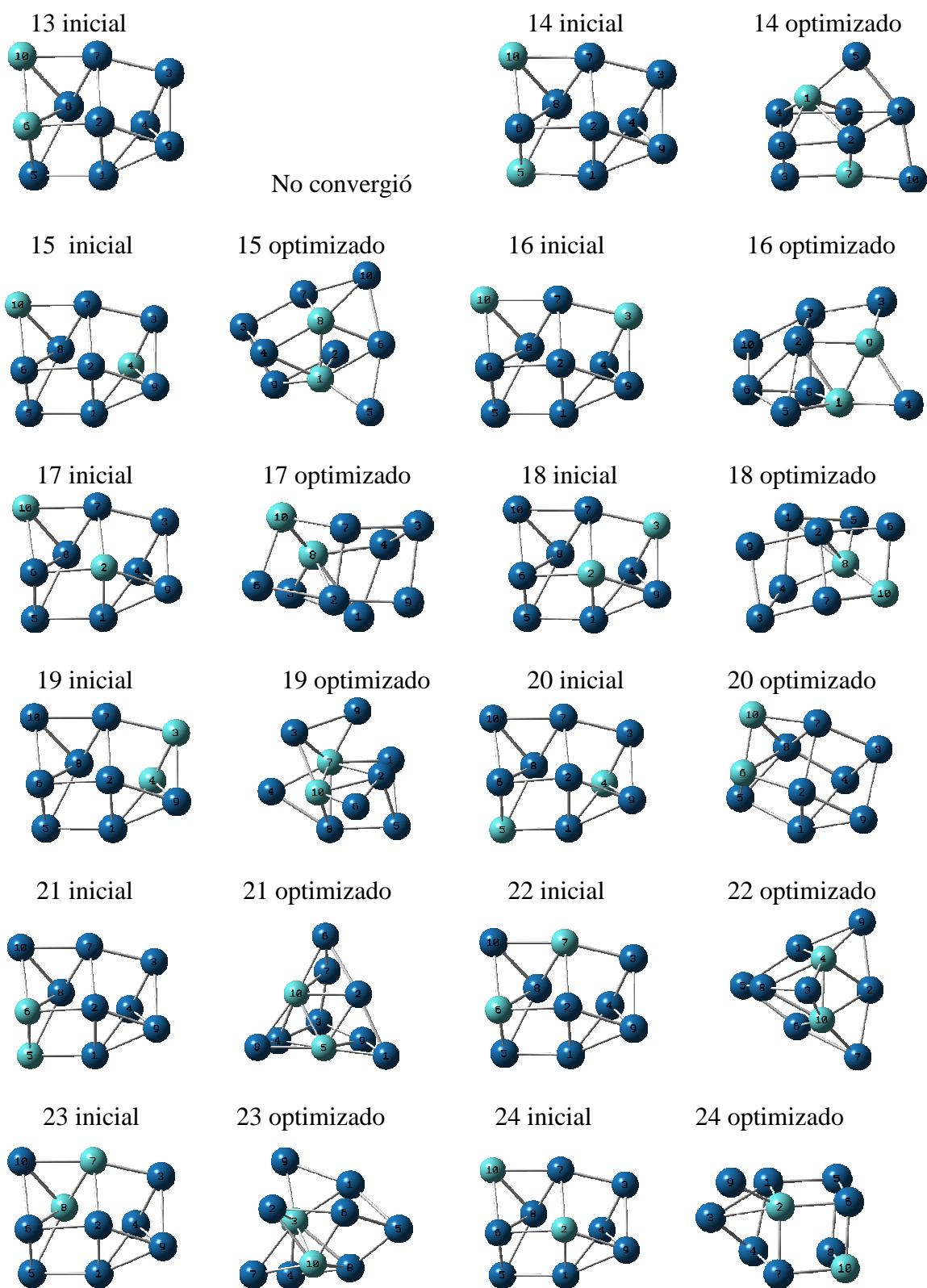


Figure 3: Estructuras iniciales y optimizadas de los isómeros 13 a 24 de Pt_8Mo_2 .

Isómero	$\langle R \rangle$	EA/n	E_H	E_L	ΔE	FREQ
Pt ₁₀	2,43	3,17	-5,56	-4,20	1,36	36,3_197,9
1	2,76	4,18	-5,34	-3,67	1,67	25,2_323,8
2	2,79	4,08	-5,24	-4,02	1,78	17,9_332,3
3	2,94	4,11	-5,32	-3,74	1,58	30,9_323,2
5	2,71	3,95	-6,02	-3,94	2,08	33,6_336,7
6	2,75	4,07	-5,27	-3,68	1,59	28,4_311,4
7	2,57	4,15	-5,48	-3,89	1,59	29,3_396,1
8	3,13	4,21	-5,44	-3,79	1,65	26,3_353,6
9	3,01	4,16	-5,21	-3,67	1,54	20,4_338,1
10	2,91	4,22	-5,52	-3,66	1,86	30,4_325,6
11	2,80	4,18	-5,25	-3,67	1,58	25,1_402,4
12	2,90	4,14	-5,40	-3,79	1,61	30,8_348,1
14	2,71	4,11	-5,09	-3,75	1,34	25,5_284,3
15	2,69	4,15	-5,24	-3,87	1,37	21,3_315,8
16	2,79	4,06	-5,20	-3,65	1,55	27,7_316,1
17	3,10	4,27	-5,50	-3,78	1,72	22,7_317,7
18	2,70	3,96	-5,30	-3,90	1,40	14,8_361,4
19	3,08	4,16	-5,29	-3,72	1,57	23,1_328,7
20	2,62	3,86	-5,09	-3,66	1,43	25,1_366,7
21	2,91	4,27	-5,42	-3,48	1,94	29,9_344,8
22	2,96	4,27	-5,42	-3,48	1,94	25,5_284,3
23	2,99	4,19	-5,22	-3,55	1,67	21,3_315,8
24	2,89	4,00	-5,34	-4,03	1,31	27,7_316,1

Tabla 1 - Distancia interatómica promedio ($\langle R \rangle$, en Å), energía de atomización por átomo (EA/n, en eV), HOMO (E_H , en eV), LUMO (E_L , en eV), Gap (ΔE , en eV) y frecuencias iniciales y finales (FREQ, en cm^{-1}) de los isómeros estables del sistema Pt₈Mo₂.

4 CONCLUSIONES

El estudio de las propiedades estructurales, energéticas, electrónicas y vibracionales de los isómeros del sistema Pt₈Mo₂ utilizando cálculos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad, nos permite arribar a las siguientes conclusiones:

- Del análisis estructural obtenemos 22 isómeros para el sistema Pt₈Mo₂.
- El análisis energético permite determinar que todos los isómeros poseen un estado de multiplicidad singlete como más estable, e identificar a las estructuras 17, 21 y 22 como los sistemas más estables.
- El análisis electrónico permite identificar al isómero 24 del sistema Pt₈Mo₂ como el compuesto bimetálicos más reactivo.
- Todos los isómeros estudiados poseen frecuencias reales.
- Nuestros resultados permiten confirmar que las impurezas promueven cambios en la estructura electrónica de los sistemas dopados que provocan modificaciones en la estabilidad energética y reactividad química de los mismos.

REFERENCIAS

Bang, J. H., and Kim, H., Bull. Korean Chem. Soc. 32: 3660, 2011.

- Carlton, C., Chen, S., Ferreira, P., Allard, L., Shao-Horn, Y., *J. Phys. Chem. Letter*, 3: 161-166, 2012.
- Gaussian 09, Revision A.1, Frisch, M. J. et al, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- Heredia, C. L., FerraresiCurotto, V., López, M. B., *Computational Materials Science*, 53: 383-396, 2012.
- Zhao, T., “Advances in Fuel Cells”, *Elsevier*, 2007.