

ADSORÇÃO DE PEQUENAS MOLÉCULAS SOBRE NANOCLUSTERS – VIA CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS

THIAGO F. CARVALHO OLIVEIRA¹; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI²

¹*Universidade Federal de Pelotas – fthicar@gmail.com*

²*Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

O estabelecimento da Mecânica Quântica trouxe à tona a busca pela compreensão da matéria em sua escala atômica que, juntamente com os desenvolvimentos teórico-experimentais subsequentes, levaram à culminação do que chamamos hoje de nanociência e nanotecnologia. A nanociência estuda os sistemas químicos e físicos em escala nanométrica ($1 \text{ nanômetro} = 1 \times 10^{-9} \text{ metro}$) e tem os nanoclusters (NCs) como sistemas de destaque, os quais apresentam propriedades intermediárias entre os átomos (unidades básicas da matéria) e os sistemas macroscópicos (*bulks* cristalinos). Vários estudos realizados têm demonstrado a relevância dos NCs, especialmente, quando constituídos por metais de transição (MTs). Aplicações e propriedades que melhoram e/ou superam as respectivas propriedades dos materiais convencionais (SCHMID; FENSKE, 2010). A catálise constitui o carro-chefe das aplicações de NCs de MTs (KASPAR et al., 2003), principalmente, dadas as novas propriedades que surgem quando do tratamento da matéria em nanoescala. Por exemplo, o ouro (Au) e a prata (Ag) não são reativos na escala macroscópica, sendo normalmente empregados em jóias e demais utensílios, todavia, quando em tamanho nanométrico (constituindo NCs, por exemplo), adquirem acentuada reatividade química, desempenhando um papel de destaque como catalisadores. Nesse sentido, visamos no presente estudo a busca pelo entendimento da interação de NCs de MTs com pequenas moléculas gasosas, como CO, NO e N₂. Focamos nosso estudo em clusters pequenos de Au_n, Ag_n e Pt_n ($n = 2 - 7$ átomos) onde os efeitos da nanoescala são mais acentuados. Primeiramente, a estratégia consistiu na busca das estruturas mais estáveis dos NCs e, posteriormente, no estudo da adsorção molecular. Para isso, fizemos uso de cálculos de primeiros princípios, baseados na Teoria do Funcional da Densidade – DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964 e KOHN; SHAM, 1965) e buscamos o estudo das configurações de maior estabilidade, bem como, o entendimento das principais propriedades físicas químicas dos sistemas puros e adsorvidos.

2. METODOLOGIA

Nosso estudo baseia-se em simulação computacional, fazendo-se uso da DFT conforme implementada no pacote computacional VASP. A escolha da metodologia e demais ferramentas foi motivada pelo baixo custo computacional e fidedignidade dos resultados obtidos. Na DFT a energia total do sistema, bem como demais propriedades, são escritas como funcional da densidade eletrônica, a qual se constitui como variável-chave, descrevendo a distribuição de carga do sistema. Realizamos a busca das estruturas de mais baixa energia para os NCs de Au, Ag e Pt e, posteriormente, focamos na adsorção das moléculas de CO, NO e N₂ sobre as estruturas de maior estabilidade. Buscamos obter o entendimento

das tendências estruturais, energéticas e eletrônicas dos clusters puros e com moléculas adsorvidas em função do tamanho e em função do MT considerado.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A primeira etapa do trabalho consistiu no estudo dos NCs puros em fase gasosa, onde realizamos uma busca pelo espaço amostral, gerando e calculando as principais estruturas geométricas para NCs de 2 a 7 átomos de Au, Ag e Pt. Verificamos as principais tendências em termos de propriedades energéticas, estruturais e magnéticas e, então, selecionamos as estruturas de mais baixa energia, como candidatas para a adsorção molecular (ver FIGURA 1).

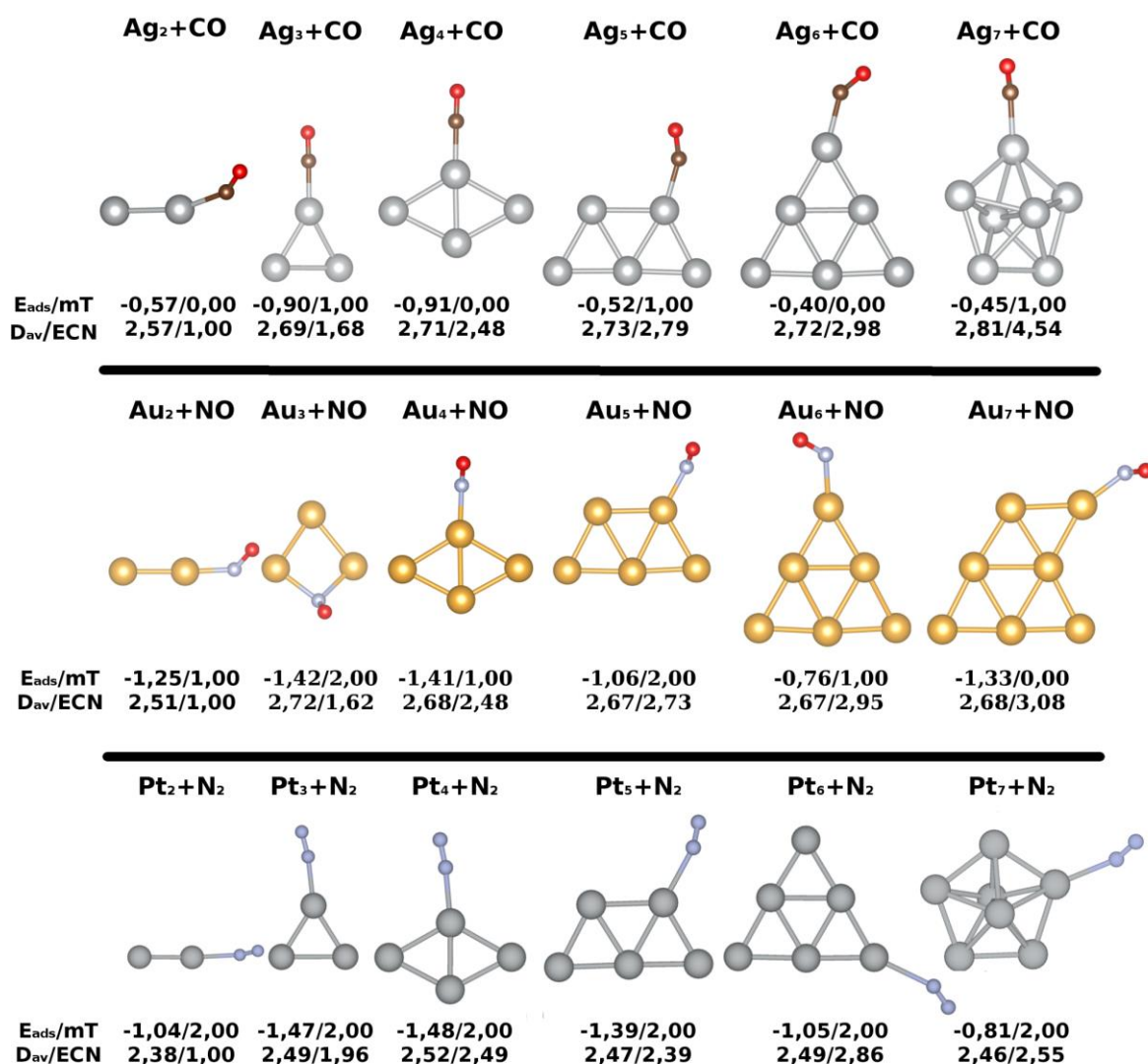


FIGURA 1: Estruturas mais estáveis para NO sobre Ag_n, CO sobre Au_n e N₂ sobre Pt_n (n = 2 – 7 átomos). Abaixo de cada sistema, temos: na primeira linha, a energia de adsorção (E_{ads}), momento magnético (mT) e; na segunda linha, o comprimento médio de ligação (D_{av}) dos NCs e o número de coordenação efetivo (ECN) dos NCs.

Para cada sistema estudado, realizamos a busca pelos sítios de adsorção mais estáveis, verificamos sítios *top* (uma ligação), *bridge* (duas ligações) e *hollow* (três ligações com o NC). A FIGURA 1 mostra algumas das configurações mais estáveis obtidas para os sistemas adsorvidos, especificamente, NO adsorvido sobre Ag_n, CO sobre Au_n e N₂ sobre Pt_n. Porém, cabe ressaltar que

realizamos a adsorção das três moléculas (NO , CO e N_2) sobre os três conjuntos de nanoclusters (Au_n , Ag_n e Pt_n). Pela figura podemos verificar as estruturas geométricas obtidas assim como algumas propriedades que caracterizam esses sistemas como: energia de adsorção (E_{ads}), momento magnético total (mT), comprimento médio de ligação (d_{av}) e número de coordenação efetivo (ECN). As moléculas estudadas (CO , NO e N_2) adsorvem em sítios top, com exceções para Ag_5+NO , Au_5+CO , Au_3+NO e Pt_5+NO . A alteração do sítio de adsorção para os TM_5+NO se deve especialmente a forma geométrica do cluster com 5 átomos, que possui sítios de baixa coordenação, que beneficiam o tipo de ligação *bridge* e, também, devido ao elétron desemparelhado presente e característico da molécula de NO . Gostaríamos de ressaltar que os resultados obtidos, no que diz respeito aos sítios de adsorção, concordam com resultados encontrados na literatura. As estruturas obtidas em fase gasosa permanecem as mesmas após a adsorção molecular, sem alterações estruturais significativas, como demonstrado pelos valores similares de d_{av} e ECN .

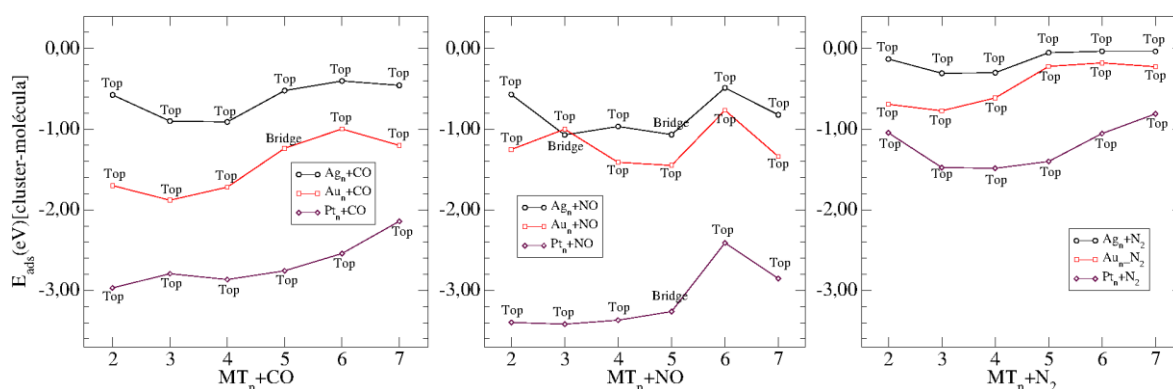


FIGURA 2: Energia de adsorção (E_{ads}) em relação ao número de átomos para Ag_n , Au_n e Pt_n com as moléculas de CO , NO e N_2 adsorvidas. Também são indicados na figura os sítios de adsorção para cada sistema.

A energia de adsorção (E_{ads}) representa a estabilidade relativa dos sistemas adsorvidos em relação aos sistemas em fase gasosa e separados, sendo que um valor negativo de E_{ads} significa que o sistema irá adsorver, enquanto um valor positivo significa a não interação dos sistemas. Para todas as configurações estudadas obtivemos valores negativos. Cabendo mencionar, que esses valores possuem menor intensidade para a adsorção de N_2 , bem como, são acompanhados por um maior valor do comprimento de ligação entre MT e a molécula.

Valores de energia de adsorção para alguns sistemas são mostrados na FIGURA 1 e a tendência geral para a energia de adsorção de CO , NO e N_2 sobre os NCs de Ag_n , Au_n e Pt_n em função do número de átomos ($n = 2 - 7$) são mostrados na FIGURA 2, bem como os sítios de adsorção. De maneira geral, podemos dizer que os valores de energia de adsorção aumentam indo de Ag para Au e são muito mais acentuados para NCs de Pt . Essa tendência está de acordo com o fato de que Ag e Au são metais de transição nobres e Pt possui um caráter muito reativo, sendo empregada em grande escala em catálise. A adsorção da molécula de N_2 ocorre de maneira mais fraca do que as moléculas de NO e CO , como pode ser evidenciado pelos pequenos valores da E_{ads} .

Os valores de momento magnético total para os sistemas com Au e Ag sofrem alterações similares em relação aos NCs puros. Para Ag e Au as alterações se dão somente com a adsorção da molécula de NO , dado o elétron desemparelhado dessa molécula, a mudança do mT ocorre no sentido de

aumento ou diminuição de 1 Magneton de Bohr em relação aos demais sistemas. Esse fato está diretamente relacionado ao caráter nobre dos MTs Ag e Au, dada a camada d completa desses elementos. Isso também fica evidente quando verificamos os valores de mT para os clusters de Pt, onde temos uma complexidade maior envolvida.

Em relação às propriedades estruturais focamos nossa análise nos cálculos de comprimento médio de ligação e número de coordenação efetivo. De maneira geral, o D_{av} aumenta com o aumento do número de átomos nos NCs puros, como esperado, já que a coordenação também aumenta. Com a adsorção molecular, observamos pouca mudança geométrica dos clusters, com algumas exceções. A distância entre os átomos que constituem as moléculas (N-O, C-O e N-N) aumentam indo da fase gasosa (moléculas puras) para a fase adsorvida ($TM_n + \text{moléculas}$), fato que ocorre dada as trocas de carga entre NCs e moléculas.

4. CONCLUSÕES

Nesse trabalho, realizamos o estudo computacional, via cálculos de primeiros princípios, de clusters de Ag_n , Au_n e Pt_n ($n = 2 - 7$ átomos) em fase gasosa e também realizamos a adsorção de moléculas pequenas NO, CO e N_2 sobre os clusters mais estáveis. Tais sistemas possuem grande relevância, pois permitem um entendimento a nível atômico de como ocorrem as interações entre sistemas moleculares e o metais de transição. Fato de suma importância para a compreensão de sistemas catalíticos macroscópicos, tais como, os catalisadores usados em veículos automotores. Primeiramente, obtivemos as estruturas mais estáveis para os clusters puros, permitindo assim a definição de um padrão estrutural para esses sistemas nanométricos. Posteriormente, realizamos o processo de adsorção molecular, onde encontramos os sítios mais estáveis e também onde buscamos definir a tendência de adsorção das moléculas sobre os nanoclusters. Estruturalmente os nanoclusters de Ag, Au e Pt mostram-se promissores para a adsorção e para um possível processo catalítico, dado o fato da não ocorrência de alterações estruturais significativas do sistema adsorvido quando comparado com o sistema puro (em fase gasosa). Os sistemas com Ag e Au apresentam propriedades menos intensificadas do que os sistemas com Pt, dado o bem conhecido caráter nobre dos metais de transição com camada d completa. Nesse sentido, ressaltamos a viabilidade de aplicação dos nanoclusters estudados, como possíveis sistemas catalíticos, podendo ser usados para adsorção de pequenas moléculas, como NO e CO.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- SCHMID, G.; FENSKE, D. Metal clusters and nanoparticles. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 368, p. 1207, 2010.
- KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catal. Today**, v. 77, p. 419, 2003.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 864, p. 136, 1964.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev. A**, v. 40, p. 11331, 1965.