

## **EFEITO DE LIGANTES EM CLUSTERS DE IRÍDIO, VIA CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS**

**JANAÍNA SCHNEIDER E SILVA<sup>1</sup>; KETNE KEILA SCHNEIDER DE MELLO<sup>2</sup>;  
MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – janaina.255@hotmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – ketne\_schneider@hotmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal de Pelotas, Departamento de Física – mauriciomjp@gmail.com

### **1. INTRODUÇÃO**

A nanociência tem atraído grande interesse científico devido às interessantes propriedades físicas e químicas que surgem e/ou se alteram em materiais em nanoescala. Dentre os sistemas nanométricos de destaque, encontram-se os clusters de metais de transição (MTs), ou seja, agregados atômicos compostos por poucos átomos que apresentam relevantes aplicações tecnológicas (SCHMID; FENSKE, 2010), principalmente em catálise (KASPAR et al., 2003). Apesar do grande número de estudos sobre clusters de MTs, uma questão recorrente consiste na busca pelo entendimento da estabilização desses sistemas no processo de geração experimental, já que métodos químicos têm obtido os clusters metálicos na presença de ligantes/surfactantes (RYU et al., 2011). Assim, o ambiente químico e sua interação com os clusters é fundamental para o entendimento desses sistemas nanométricos. Nesse trabalho, realizamos um estudo baseado em simulação computacional, para a busca pelo entendimento sobre o efeito de ligantes em clusters de metais de transição, verificando as diferenças existentes entre os clusters em fase gasosa (sem ligantes) e na presença de ligantes, consideramos dois tipos de moléculas ( $\text{PH}_3$  e  $\text{SH}_2$ ). Para isso, empregamos clusters de Irídio (Ir), contendo de 2 a 7 átomos, onde buscamos usar clusters de pequeno tamanho, pois efeitos quânticos devem ser mais acentuados. Além da obtenção dos sítios mais estáveis, buscamos o entendimento de clusters recobertos por ligantes (clusters protegidos) em comparação aos sistemas puros. Além disso, realizamos também uma verificação das principais propriedades energéticas e estruturais.

### **2. METODOLOGIA**

No presente trabalho empregamos cálculos de primeiros princípios baseados no formalismo da Teoria do Funcional da Densidade – DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964 e KOHN; SHAM, 1965). Tal teoria mapeia o estado fundamental de um gás de elétrons interagentes no estado fundamental de elétrons não-interagentes, que experimentam um potencial efetivo mantendo a densidade eletrônica correta. Nesse sentido, a densidade eletrônica é a variável chave em contrapartida à função de onda multieletrônica do sistema. A energia total e demais observáveis do sistema passam a ser funcionais da densidade. Dada a boa razão custo-benefício, a DFT é hoje o método mais empregado em estrutura eletrônica de materiais. Nesse contexto, realizamos simulações quantum-mecânicas com a DFT conforme implementada no pacote computacional VASP (KRESSE et al., 1993 e 1996).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como primeira etapa do presente trabalho, estabelecemos as estruturas de mais baixa energia para os clusters de Irídio puros, com 2 a 7 átomos. Tais estruturas mais estáveis são mostradas na primeira parte da FIGURA 1, juntamente com os respectivos valores de energia de ligação ( $E_{lig}$ ), momento magnético total ( $m_T$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e número de coordenação efetivo (ECN). Observamos o caráter direcional das ligações, onde ocorre preferência energética por estruturas mais abertas para os clusters, além disso, a energia de ligação segue um caráter linear, como esperado, tendendo ao valor de energia de coesão do cristal de Ir. As demais propriedades ( $m_T$ ,  $d_{av}$  e ECN) são parâmetros importantes para posterior comparação com os sistemas na presença de ligantes.

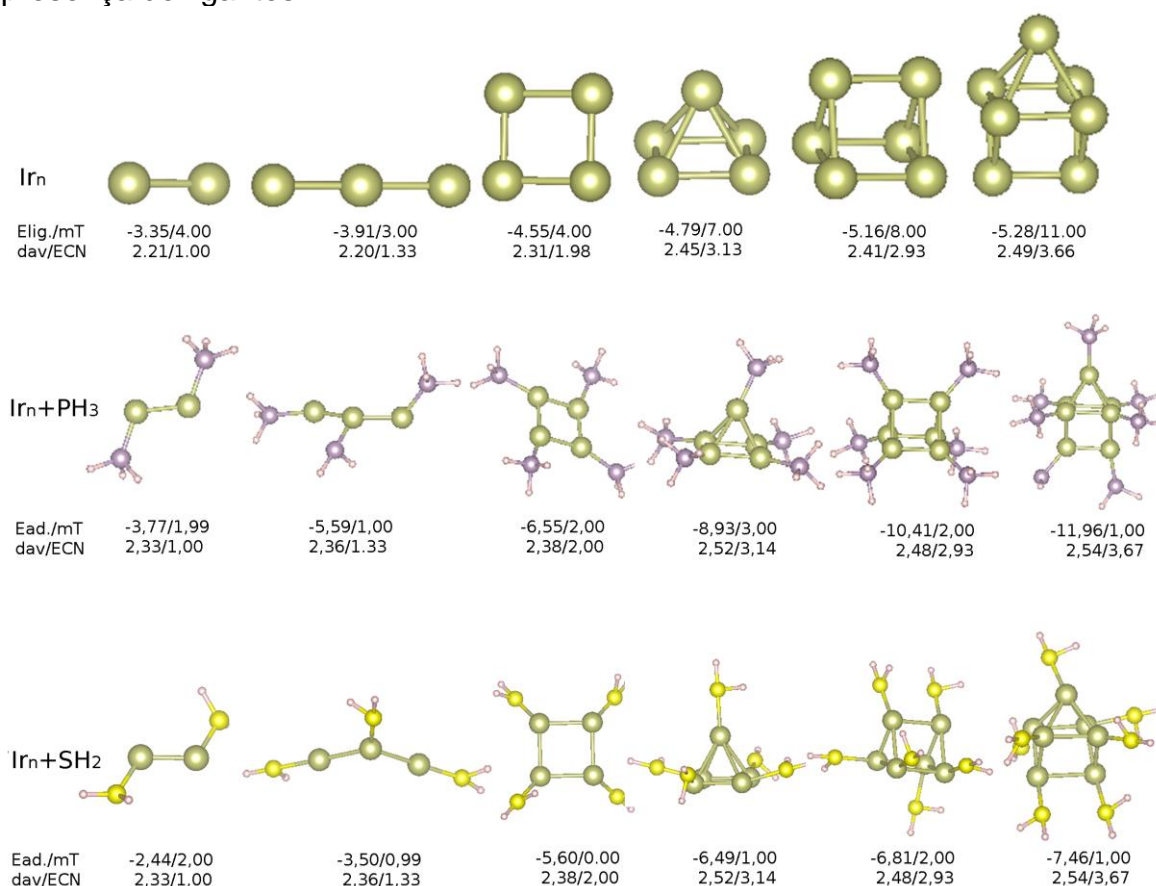


FIGURA 1: Estruturas mais estáveis para os clusters de Ir de 2 a 7 átomos em fase gasosa (sem ligantes) e na presença de ligantes ( $PH_3$  e  $SH_2$ ). Abaixo de cada sistema, temos: na primeira linha, a energia de ligação ( $E_{lig}$ ) ou adsorção ( $E_{ad}$ ), momento magnético total ( $m_T$ ) e; na segunda linha, o comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ) e o número de coordenação efetivo (ECN) dos clusters.

Obtidas as estruturas mais estáveis, realizou-se a busca pelos sítios de adsorção mais estáveis em cada estrutura, ou seja, verificaram-se as possibilidades de adsorção de uma única molécula de  $SH_2$  como representante do efeito dos organosulfurados e de  $PH_3$  como representante dos organofosforados. Para isso, testes foram realizados para os sítios *top*, *bridge* e *hollow*.

Verificamos para todos os sistemas a preferência pelo sítio *top*. Sendo assim, passamos a etapa onde foram adicionados N ligantes aos clusters de Ir,

onde  $N$  é o número de átomos do cluster. Assim, na FIGURA 1 são mostradas também as configurações mais estáveis dos clusters protegidos, ou seja, clusters recobertos por ligantes, com  $\text{PH}_3$  e  $\text{SH}_2$ . Além disso, abaixo de cada estrutura são mostrados os valores da energia de adsorção ( $E_{\text{ad}}$ ),  $m_T$ ,  $d_{\text{av}}$  e ECN.

Observamos que entre os dois tipos de ligantes, os sistemas com  $\text{PH}_3$  apresentaram valores maiores para a energia de adsorção, mostrando a maior interação desses ligantes com os clusters. No quesito momento magnético total, observamos que ambos os ligantes conferem aos clusters uma maior estabilização, com redução dos valores de momento magnético total para os sistemas protegidos. Estruturalmente, os clusters de Ir ficam expandidos após a adsorção de ligantes, fato notado pelos maiores valores de  $d_{\text{av}}$  em comparação aos sistemas puros. Já a coordenação dos clusters, de maneira geral, permanece inalterada após o processo de adsorção.

Para maior compreensão do efeito de ligantes, mostra-se abaixo a FIGURA 2, com um conjunto de dados para os clusters de Ir (2 a 7 átomos) com apenas um ligante adsorvido. Os dados são apresentados para a  $E_{\text{ad}}$ ,  $m_T$ ,  $d_{\text{av}}$  e ECN das configurações mais estáveis obtidas.

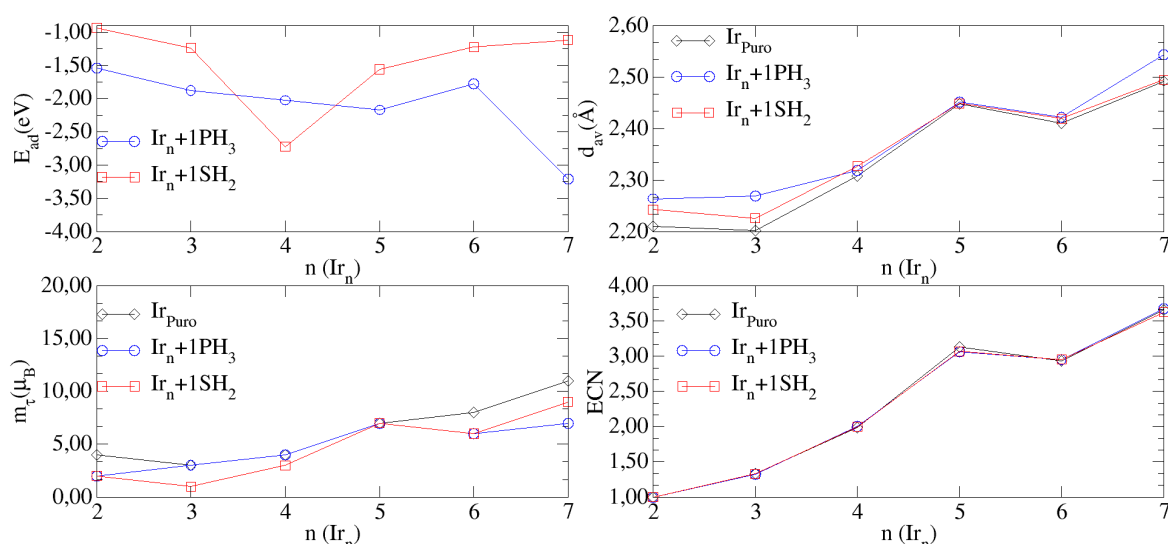


FIGURA 2: Energia de adsorção ( $E_{\text{ad}}$ ) para os clusters de Ir (2 a 7 átomos) com uma molécula de  $\text{PH}_3$  ou  $\text{SH}_2$ . Valores de  $d_{\text{av}}$ ,  $m_T$  e ECN para clusters puros e com apenas uma molécula adsorvida.

A energia de adsorção para apenas uma molécula ligante sobre os clusters, mostra a variabilidade que pode ocorrer dado o reduzido tamanho dos clusters (nanoescala), ou seja, de maneira geral  $\text{PH}_3$  tem uma interação mais intensa, todavia, para o cluster de Ir<sub>4</sub>, a energia de adsorção para a molécula de  $\text{SH}_2$  passa a ser mais intensificada, mostrando a complexidade e grande reatividade do sistema. Em termos de momento magnético total, observa-se que apenas uma molécula ligante não é suficiente para alterações significativas, já que os valores para os sistemas puros e com uma molécula ligante mostram valores similares.

Estruturalmente, verifica-se a maior sensibilidade do parâmetro  $d_{\text{av}}$  dos clusters, com expansão dos valores de comprimento de ligação do cluster com a adsorção de apenas uma molécula, fato que ocorre mais significativamente para os clusters menores (com 2 e 3 átomos). Alterações essas, que não são visíveis quando leva-se em consideração a coordenação efetiva do sistema, já que a figura mostra uma sobreposição quase perfeita das curvas para os sistemas com e sem a presença de ligante.

#### 4. CONCLUSÕES

Realizamos o estudo computacional da interação de clusters de Ir de 2 a 7 átomos com ligantes, especificamente  $\text{PH}_3$  e  $\text{SH}_2$ , via simulação computacional usando a DFT. Primeiramente, determinamos as configurações mais estáveis em fase gasosa, sem a presença de ligantes, estabelecendo assim um dos possíveis ambientes químicos. Então, realizamos a obtenção dos sítios preferenciais de adsorção com apenas um ligante por cluster, onde constatamos a preferência pelo sítio *top*. Posteriormente, chegamos ao segundo e terceiro ambientes químicos, com os clusters protegidos, ou seja, os clusters recobertos por ligantes,  $\text{PH}_3$  e  $\text{SH}_2$ , com o número de ligantes igual ao número de átomos do cluster. De maneira geral, os ligantes atuam como estabilizadores dos clusters, servindo no processo de estabilização energética e, possivelmente, como agentes não aglutinadores, já que as moléculas ligantes sofrem repulsão quando muito próximas. Os ligantes  $\text{PH}_3$  apresentaram maior intensidade na interação com os clusters de Ir, mostrando-se bons candidatos para estabilização do sistema. Em termos estruturais observamos expansão nas ligações metálicas, sem alteração na coordenação dos clusters.

#### 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.
- RYU, J. H.; HAN, S. S.; KIM, D. H.; HENKELMAN, G.; LEE, H. M. Ligand-Induced Structural Evolution of  $\text{Pt}_{55}$  Nanoparticles: Amine *versus* Thiol. **ACS Nano**, v. 5, p. 8515, 2011.
- 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.
- 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.