

ESTUDO DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE CLUSTERS DE PLATINA, PRATA E OURO (2 – 7 ÁTOMOS) COM MOLÉCULAS PEQUENAS**THIAGO F. CARVALHO OLIVEIRA¹; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI²**¹*Universidade Federal de Pelotas – fthicar@gmail.com*²*Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com***1. INTRODUÇÃO**

A nanociência, fazendo uso da mecânica quântica, busca a compreensão e o estudo de nano-sistemas (1 nanômetro 1×10^{-9} metro). Essa busca pela explicação do comportamento da matéria, mais especificamente a matéria na escala atômica, vem desde Michael Faraday e seus estudos com ouro coloidal, onde mostrou-se que a matéria nessa escala possui propriedades diferentes dos átomos e dos cristais (*bulks*). Entre os nano-sistemas, podemos especificar os aglomerados de átomos (clusters) e sua diversidade de aplicações. Dentre os tipos de clusters, podemos focar nos clusters de metais de transição (MT) que, em escala tão pequena, passam a ter novas propriedades, por exemplo, aumento do potencial catalítico (KASPAR et al., 2003). Um exemplo simples é o ouro (Au), que em macroescala é inerte a sistemas biológicos, porém, em tamanho de nanopartículas com 55 átomos (Au₅₅), interage intensamente com o DNA (TSOLI et al., 2005). Além de aplicações bactericidas e outras aplicações interessantes, que se devem, principalmente, ao fato dos MTs em nanoescala possuírem um aumento considerável em seu poder catalítico (BERNI; RIBEIRO, 2008). Além disso, devido ao alto custo monetário dos MTs, estudos que visam obter melhores resultados em relação a utilização de menores quantidades destes MTs estão aumentando na literatura (SCHMID; FENSKE, 2010). Com isto em mente, tivemos o intuito de, neste trabalho, entender as propriedades dos MTs na configuração de clusters, mais especificamente, Au_n, Ag_n e Pt_n (n = 2 – 7 átomos). Para isso, realizamos esse estudo via cálculos baseados em simulação computacional, onde em um primeiro momento buscamos obter as estruturas mais estáveis para esses sistemas e suas respectivas propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas. Posteriormente, realizamos a adsorção de moléculas como CO, NO, N₂ e O₂ sobre os clusters, visando o entendimento da interação entre sistemas moleculares e os clusters de MTs. Dadas as promissoras aplicações catalíticas dos clusters de MTs, visamos entender sua interação com moléculas facilmente encontradas na atmosfera.

2. METODOLOGIA

Para a realização do estudo supracitado, realizamos, através da simulação computacional, cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964 e KOHN; SHAM, 1965), que, por sua vez, encontra-se embargado no código computacional VASP (KRESSE et al., 1993 e 1996). A escolha por esse código se deu pelo custo-benefício, principalmente, no que diz respeito ao tempo para a realização dos cálculos em relação à precisão dos resultados. A DFT reescreve a energia total do sistema como um funcional da densidade, ou seja, a quantidade fundamental é a densidade eletrônica que descreve a distribuição de carga do sistema. A DFT

apresenta grande sucesso tanto dentro da Física quanto da Química. A ordem dos cálculos se deu, primeiramente, pela realização do estudo dos clusters puros Au_n , Ag_n e Pt_n ($n = 2 - 7$ átomos), de maneira a encontrarmos as estruturas mais estáveis. Após, com as configurações de menor energia, realizamos as adsorções das moléculas de CO, NO, N_2 e O_2 . Por fim, caracterizamos os sistemas com o estudo de suas principais propriedades físicas, além da busca pelas estruturas mais estáveis para cada grupo. Dentre as propriedades estudadas, buscamos evidenciar a energia de adsorção (E_{ads}), comprimento médio de ligação (d_{av}), número de coordenação efetivo (ECN) e momento magnético total (m_T).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nosso trabalho teve início com a análise dos clusters de MTs em fase gasosa, onde determinamos as estruturas de mais baixa energia, ou seja, as mais estáveis. Em seguida, realizamos as adsorções das moléculas de NO, CO, N_2 e O_2 sobre as configurações de clusters mais estáveis. Para as adsorções, buscamos determinar qual o sítio preferencial, por exemplo, *top* com uma única ligação com o cluster, *bridge* com duas ligações com o cluster e *hollow* com três ligações. Buscamos construir as principais configurações geométricas, baseadas em princípios físicos e, também, utilizamos o conhecimento prévio da literatura para criarmos nosso espaço amostral, com o intuito de encontrar as estruturas mais estáveis (FIGURA 1).

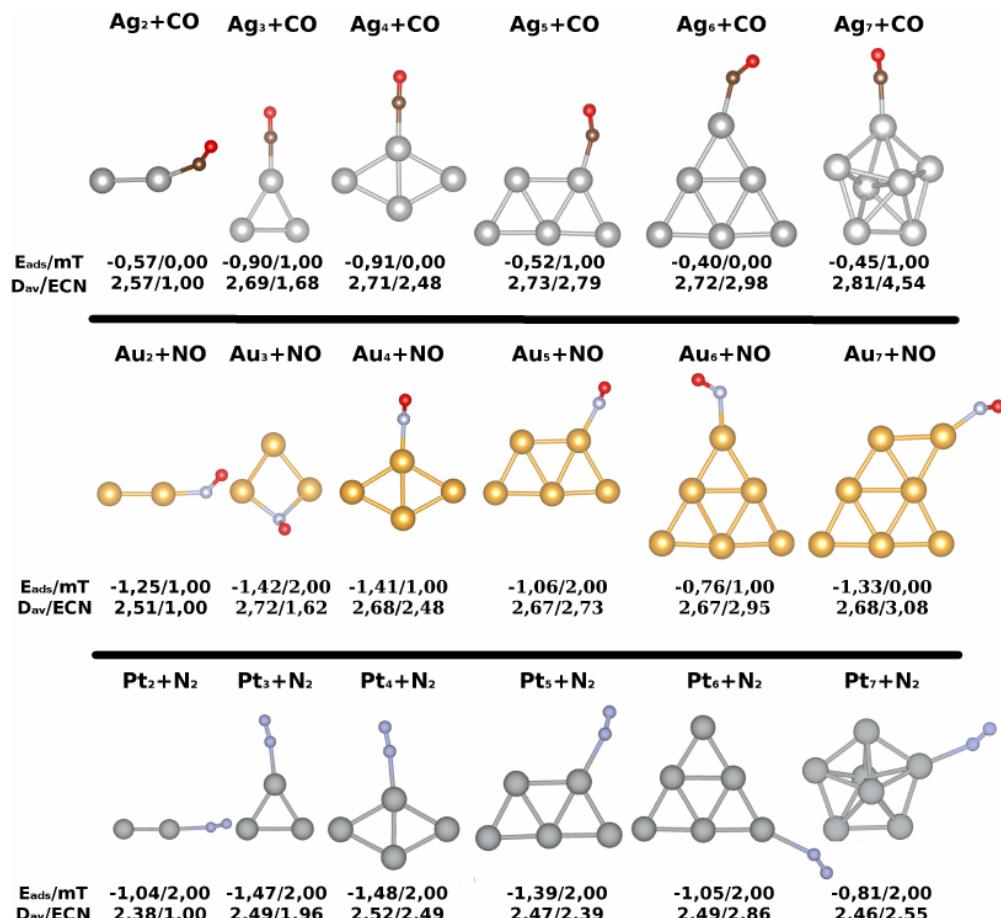


FIGURA 1: Estruturas mais estáveis para $\text{Ag}_n\text{-CO}$, $\text{Au}_n\text{-NO}$ e $\text{Pt}_n\text{-N}_2$, abaixo a cada configuração temos a energia de adsorção / momento magnético total e comprimento médio de ligação / número de coordenação efetivo do cluster.

Na FIGURA 1, encontramos alguns exemplos dos resultados obtidos, especificamente, mostramos as configurações de mais baixa energia para $\text{Ag}_n\text{-CO}$, $\text{Au}_n\text{-NO}$ e $\text{Pt}_n\text{-N}_2$. Calculamos algumas das propriedades que caracterizam esses sistemas como E_{ads} , d_{av} , ECN e m_{T} , resultados que podem ser conferidos logo a baixo a cada cluster na FIGURA 1. As configurações com O_2 também foram calculadas e mostram uma forte interação com os clusters de MTs.

Criamos um grande espaço amostral, o que nos possibilitou uma boa abordagem das possibilidades de configurações para cada sistema, dando confiabilidade ao nosso trabalho. Obtivemos concordância com a literatura, no que diz respeito ao tipo de ligação preferencial, no caso, as moléculas tiveram uma preferência, em sua maioria, pela ligação do tipo *top*, com exceção do $\text{Ag}_5\text{-NO}$, $\text{Au}_5\text{-CO}$, $\text{Au}_3\text{-NO}$, $\text{Pt}_2\text{-CO}$ e $\text{Pt}_5\text{-NO}$. As análises de d_{av} e ECN mostram que não houve alteração estrutural relevante para os clusters de Ag_n . Já para $\text{Au}_3\text{-NO}$, existe variação nessas propriedades, d_{av} muda de 2,67 Å (cluster puro) para 2,72 Å ($\text{Au}_3\text{-NO}$), indicando que sua estrutura sofre deformação, provavelmente devido à ligação do tipo *bridge*. Os clusters Pt_n foram os que mais se modificaram estruturalmente no processo, destacamos $\text{Pt}_2\text{-CO}$ que teve um aumento significativo em seu d_{av} de 2,32 Å para 2,52 Å.

Encontramos que a distância da molécula N_2 até os cluster de Ag_n e Au_n são as maiores destes conjuntos, com exceção apenas para $\text{Au}_3\text{-NO}$, este fato está de acordo com a literatura, que prevê uma maior interação destes cluster com CO e NO. No entanto, para $\text{Pt}_2\text{-CO}$, $\text{Pt}_5\text{-NO}$ e $\text{Pt}_6\text{-NO}$ as moléculas ficaram mais distanciadas do cluster que o restante dos sistemas analisados. O momento magnético total para os clusters manteve-se inalterado para $\text{Ag}_n\text{-CO}$, $\text{Ag}_n\text{-N}_2$, $\text{Au}_n\text{-CO}$ e $\text{Au}_n\text{-N}_2$. Devido ao desemparelhamento dos elétrons, causada pelo elétron desemparelhado da molécula de NO, para $\text{Ag}_n\text{-NO}$ e $\text{Au}_n\text{-NO}$ houve uma inversão do momento magnético de $0\mu_{\text{B}}$ para $1\mu_{\text{B}}$ e de $1\mu_{\text{B}}$ para $0\mu_{\text{B}}$.

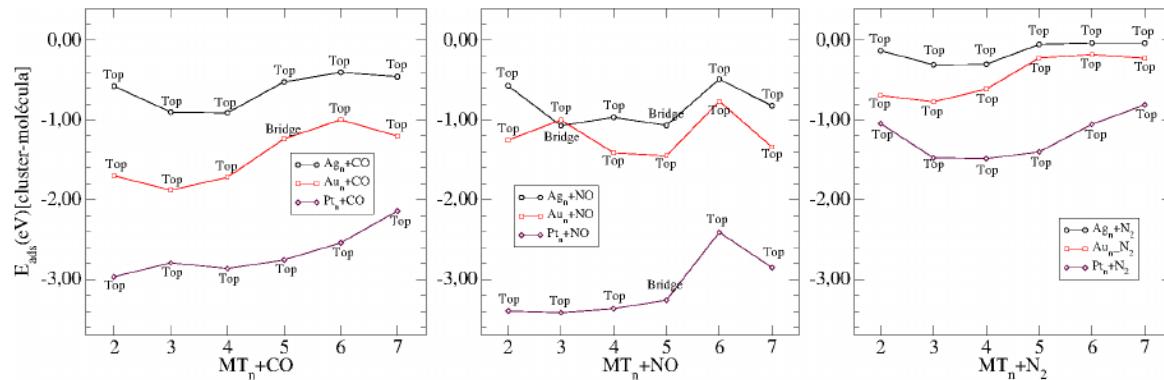


FIGURA 2: Energia de adsorção (E_{ads}) (cluster-molécula) versus o número de átomos nos clusters. Mostra-se também os sítios de adsorção para cada estrutura.

Na FIGURA 2, mostramos a energia de adsorção (E_{ads}) dos sistemas mais estáveis estudados, mostramos também os sítios de adsorção para cada estrutura. A E_{ads} é a energia necessária para manter a molécula adsorvida no cluster, para $E_{\text{ads}} < 0$ temos um bom indicativo de que a molécula tem uma preferência por se ligar ao cluster, para $E_{\text{ads}} > 0$ temos um forte indicativo de que a molécula não irá se ligar ao cluster. Logo, através da E_{ads} podemos analisar a estabilidade do sistema composto, cluster + molécula. Notamos que Pt_n possui os maiores valores (em módulo) de E_{ads} , resultado que já era esperado devido a maior reatividade da Pt, contrário ao caráter nobre de Au e Ag. Baseados na

energia de adsorção e na distância do cluster até a molécula, podemos dizer que $MT_n\text{-NO}$ e $MT_n\text{-CO}$ realizam uma ligação química com o cluster, no entanto, $MT_n\text{-N}_2$ realiza uma ligação física com os MTs.

4. CONCLUSÕES

Utilizamos cálculos computacionais para a realização deste trabalho, em específico, simulações computacionais empregando DFT. Encontramos as estruturas mais estáveis e as principais propriedades para os clusters de Ag_n , Au_n e Pt_n ($n = 2 - 7$ átomos) em fase gasosa e, posteriormente, estudamos a adsorção de CO, NO, N_2 e O_2 sobre os clusters. O nosso estudo indica que as moléculas de CO e NO tendem a ter uma forte interação com os clusters, como evidenciado pelos valores de energia de adsorção e pela distância com que as moléculas se ligam aos clusters. Todavia, o processo de adsorção não leva a grandes modificações estruturais dos clusters. No caso da molécula N_2 , não podemos afirmar a ocorrência de ligações químicas com os clusters, devido a grande distância em relação ao cluster e fraca energia de adsorção. Já para a molécula de O_2 , encontramos uma situação oposta à molécula de N_2 , ou seja, interações muito intensas entre cluster e molécula. Dessa forma, temos um bom indicativo de que os clusters de MTs, aqui estudados, podem ser promissores para aplicações em dispositivos catalisadores. Após o término da caracterização dos sistemas, passaremos ao processo de renormalização dos cálculos teóricos, fazendo uso de correções provenientes da interação de van der Waals, haja vista, o conhecimento prévio da importância dessas correções para estudos que envolvem interações moleculares. Gostaríamos de agradecer ao Professor Juarez Lopes Ferreira Da Silva (IQSC/USP) pelas discussões.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BERNI, E. A. RIBEIRO, C., V. Z. Síntese de nanopartículas de prata para aplicação na sanitização de embalagens. **Comunicado Técnico**, 99. ISSN 1517-4786, 2008.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Phys. Rev. B**, v. 864, p. 136, 1964.
- 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.
- KASPAR, J.; FORNASIERO, P.; HICKEY, N. Automotive catalytic converters: current status and some perspectives. **Catal. Today**, v. 77, p. 419, 2003.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Phys. Rev. A**, v. 40, p. 11331, 1965.
- SCHMID, G.; FENSKE, D. Metal clusters and nanoparticles. **Phil. Trans. R. Soc. A**, v. 368, p. 1207, 2010.
- TSOLI, M.; KUHN, H.; BRANDAU, W.; ESCHE, H.; SCHMID, G. Cellular Uptake and Toxicity of Au_{55} Clusters. **Small**, v. 1, p. 841–844, 2005.