

# ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE MOLÉCULAS E CLUSTERS DE METAIS DE TRANSIÇÃO (2-7 ÁTOMOS) VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

THIAGO F. CARVALHO OLIVEIRA<sup>1</sup>; MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal de Pelotas – fthicar@gmail.com

<sup>2</sup>Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com

## 1. INTRODUÇÃO

O avanço científico dentro da nanociência, pautado na mecânica quântica, coloca-nos em uma era que poderia ser denominada de revolução nanotecnológica (KEIPER, 2003). Na nanociência, busca-se compreender os nanosistemas (1 nanômetro =  $1 \times 10^{-9}$  metro), já que a matéria nessa escala possui propriedades diferentes daquelas observadas para átomos e cristais (*bulks*). Tais propriedades são de suma importância para o desenvolvimento de novos dispositivos, os quais podem ser menores e mais eficientes. Em nosso trabalho, focamos no estudo de aglomerados de átomos (clusters) e sua diversidade de possíveis aplicações, especificamente, estudamos nanoclusters de metais de transição (MT). Tais sistemas têm apresentado interessantes propriedades, como o aumento do potencial catalítico (KASPAR et al., 2003). Como exemplo podemos citar o ouro (Au) que, em macroescala, é inerte e não interage com o ser humano, porém, na configuração de nanopartículas com 55 átomos (Au<sub>55</sub>), interage intensamente com o DNA (TSOLI et al., 2005). Nesse mesmo sentido, a prata (Ag) possui um ótimo comportamento bactericida (BERNI; RIBEIRO, 2008), entre outras propriedades que fomentam o aumento de artigos na literatura (SCHMID; FENSKE, 2010). Dessa forma, visamos compreender as propriedades dos MTs na configuração de clusters, mais especificamente, Au<sub>n</sub>, Ag<sub>n</sub> e Pt<sub>n</sub> ( $n = 2 - 7$  átomos) e suas interações com as moléculas de CO, NO, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Para isso, realizamos um estudo computacional baseado em cálculos de primeiros princípios, onde em um primeiro momento buscamos obter as estruturas mais estáveis para esses sistemas e suas respectivas propriedades eletrônicas, estruturais e magnéticas.

## 2. METODOLOGIA

Nossos cálculos de simulação computacional foram realizados com o código computacional VASP (KRESSE et al., 1993 e 1996), ou seja, realizamos cálculos de primeiros princípios baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964 e KOHN; SHAM, 1965). A DFT utiliza como quantidade fundamental a densidade eletrônica para descrever a distribuição de carga sobre o sistema, para isso, a DFT reescreve a energia total do sistema como um funcional da densidade. Optamos por tal método por possuir um bom custo-benefício, principalmente, no que diz respeito ao tempo para a realização dos cálculos em relação à precisão dos resultados, já que são cálculos quantum-mecânicos de grande sucesso tanto na Física quanto na Química. Em nosso estudo, realizamos a criação de um grande espaço amostral, o que possibilitou uma excelente amostragem de configurações para cada sistema, dando uma boa confiabilidade ao nosso trabalho.

Para o estudo dos clusters puros Au<sub>n</sub>, Ag<sub>n</sub> e Pt<sub>n</sub> ( $n = 2 - 7$  átomos), buscamos as estruturas mais estáveis e suas respectivas propriedades energéticas, estruturais e eletrônicas. Após, com as configurações de menor

energia, realizamos as adsorções das moléculas de CO, NO, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> e, também, caracterizamos esses sistemas com o estudo de suas principais propriedades físicas, além da busca pelas estruturas mais estáveis para cada grupo. Buscamos estudar as seguintes propriedades: energia de adsorção ( $E_{ads}$ ), comprimento médio de ligação ( $d_{av}$ ), número de coordenação efetivo (ECN) e momento magnético total ( $m_T$ ). No presente momento, estamos realizando uma verificação dos cálculos, utilizando um método que contempla as correções de van der Waals.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, analisamos os clusters de MTs em fase gasosa, onde determinamos as estruturas de mais baixa energia, ou seja, as mais estáveis. Buscamos construir as principais configurações geométricas, baseadas em princípios físicos e, também, utilizamos o conhecimento prévio da literatura para criarmos nosso espaço amostral.

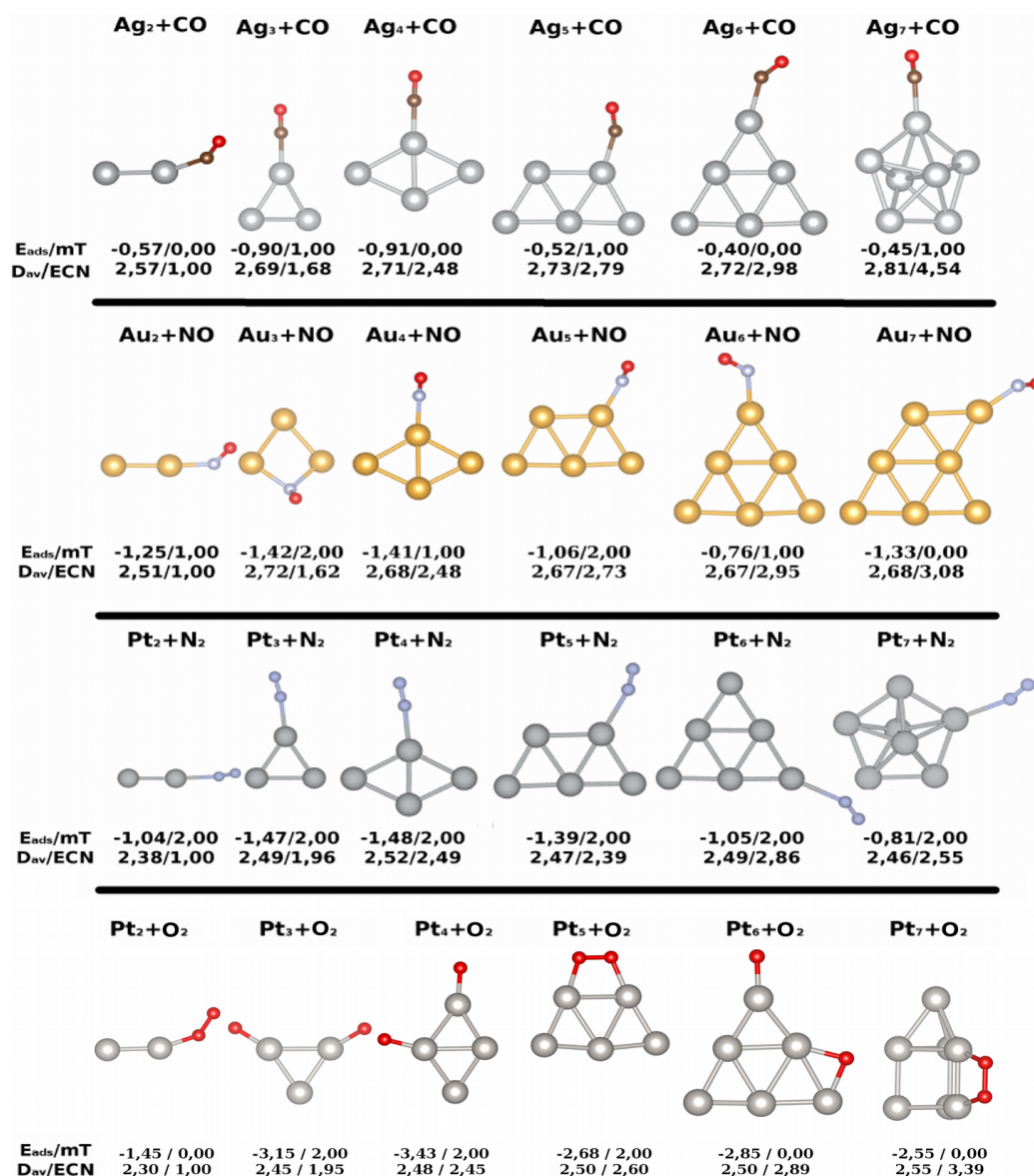


Figura 1: Exemplos de estruturas mais estáveis para Ag<sub>n</sub>-CO, Au<sub>n</sub>-NO, Pt<sub>n</sub>-N<sub>2</sub> e Pt<sub>n</sub>-O<sub>2</sub>, abaixo a cada configuração temos  $E_{ads}/mT$  e  $d_{av}/ECN$  do cluster.

Posteriormente, realizamos as adsorções das moléculas de NO, CO, N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> sobre as configurações de clusters mais estáveis. Para as adsorções, buscamos determinar qual o sítio preferencial de adsorção, por exemplo, *top* com uma única ligação com o cluster; *bridge* com duas ligações; *hollow* com três ou mais ligações. Podemos encontrar na FIGURA 1 alguns exemplos dos resultados obtidos para as configurações de mais baixa energia para Ag<sub>n</sub>-CO, Au<sub>n</sub>-NO, Pt<sub>n</sub>-N<sub>2</sub> e Pt<sub>n</sub>-O<sub>2</sub>, junto de algumas das propriedades que caracterizam esses sistemas como E<sub>ads</sub>, d<sub>av</sub>, ECN e m<sub>T</sub>, logo abaixo a cada cluster na Figura.

Obtivemos concordância com a literatura (KUNTOVÁ, 2008), no que diz respeito ao tipo de ligação preferencial. Em sua maioria, as moléculas tiveram preferência pela ligação do tipo *top*. As análises de d<sub>av</sub> e ECN mostram que não houve alteração estrutural relevante para os clusters de Ag<sub>n</sub>. Já para Au<sub>3</sub>-NO, existe variação nessas propriedades, o d<sub>av</sub> muda de 2,67 Å (cluster puro) para 2,72 Å (Au<sub>3</sub>-NO), indicando que sua estrutura sofre deformação, provavelmente devido à ligação do tipo *bridge*. Os clusters Pt<sub>n</sub> foram os que mais se modificaram estruturalmente no processo, destacamos Pt<sub>2</sub>-CO que teve um aumento significativo em seu d<sub>av</sub> de 2,32 Å para 2,52 Å. Mesmo com a forte ligação de O<sub>2</sub>, não houveram grandes mudanças estruturais.

Encontramos que a distância da molécula N<sub>2</sub> até os cluster de Ag<sub>n</sub> e Au<sub>n</sub> são as maiores destes conjuntos, com exceção apenas para Au<sub>3</sub>-NO. No entanto, para Pt<sub>2</sub>-CO, Pt<sub>5</sub>-NO e Pt<sub>6</sub>-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 Ag<sub>n</sub>-CO, Ag<sub>n</sub>-N<sub>2</sub>, Au<sub>n</sub>-CO e Au<sub>n</sub>-N<sub>2</sub>. Devido ao desemparelhamento dos elétrons, causada pelo elétron desemparelhado da molécula de NO, para Ag<sub>n</sub>-NO e Au<sub>n</sub>-NO houve uma inversão do momento magnético de 0 μ<sub>B</sub> para 1 μ<sub>B</sub> e de 1 μ<sub>B</sub> para 0 μ<sub>B</sub>.

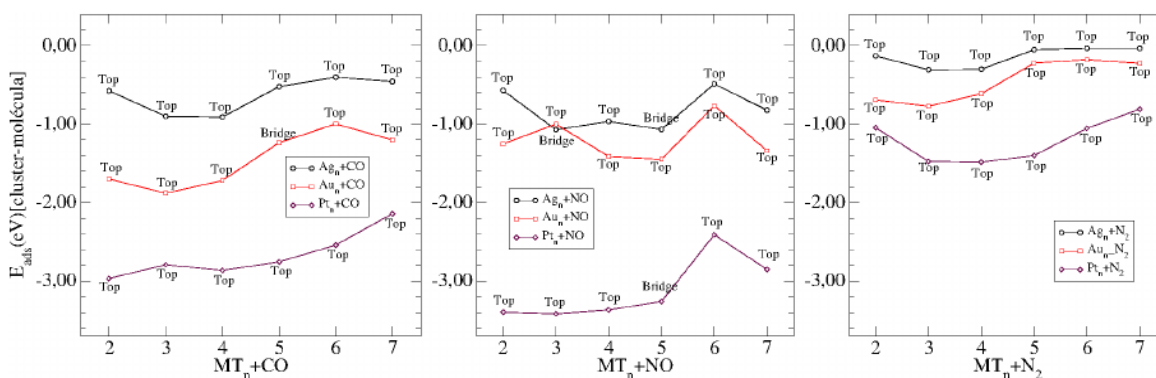


Figura 2: Energia de adsorção ( $E_{ads}$ ) (cluster-molécula) versus o número de átomos nos clusters. Mostra-se também os sítios de adsorção para cada estrutura.

Na FIGURA 2, mostramos a  $E_{ads}$  dos sistemas mais estáveis estudados, mostramos também os sítios de adsorção para cada estrutura. Para valores de  $E_{ads} < 0$  temos um bom indicativo de que a molécula tem uma preferência por se ligar ao cluster, para  $E_{ads} > 0$  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<sub>n</sub> 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<sub>n</sub>-NO e MT<sub>n</sub>-CO realizam uma ligação química com o cluster, no entanto, MT<sub>n</sub>-N<sub>2</sub> realiza uma ligação física com os MTs. Como esperado, MT<sub>n</sub>-O<sub>2</sub> foi a configuração que se

ligou ao cluster mais fortemente, em alguns casos chegando a romper a ligação entre os átomos de oxigênio.

#### 4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram realizados cálculos computacionais empregando a DFT para o estudo da interação de moléculas com clusters de MTs. Encontramos as estruturas mais estáveis e as principais propriedades para os clusters de  $\text{Ag}_n$ ,  $\text{Au}_n$  e  $\text{Pt}_n$  ( $n = 2 - 7$  átomos) em fase gasosa e, posteriormente, estudamos a adsorção de CO, NO,  $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$  sobre tais clusters. O nosso estudo indica que as moléculas de CO e NO tendem a ter uma forte interação com os clusters sem causar grandes modificações nos mesmos, como evidenciado pelos valores de  $E_{\text{ads}}$ ,  $d_{\text{av}}$  e ECN. Para a molécula  $\text{N}_2$ , 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  $\text{O}_2$ , encontramos 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. No momento, estamos realizando o 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.
- KEIPLER, A. The Nanotechnology Revolution. **Center for the Study of Technology and Society**, No 2, p. 17-34, 2003.
- 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.
- KUNTOVÁ, Z. Melting of core-shell Ag-Ni and Ag-Co nanoclusters studied via molecular dynamics simulations. **Phys. Rev. B**, v. 77, p. 205431, 2008.
- 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  $\text{Au}_{55}$  Clusters. **Small**, v. 1, p. 841–844, 2005.