

ESTUDO DA ADSORÇÃO MOLECULAR SOBRE NANOCLUSTERS DE METAIS NOBRES VIA TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

THIAGO F. DE CARVALHO OLIVEIRA¹; GLAUCIO RÉGIS NAGURNIAK²;
MAURÍCIO JEOMAR PIOTROWSKI³

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

²*Universidade Federal de Pelotas – glaucio.grn@gmail.com*

³*Universidade Federal de Pelotas – mauriciomjp@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

Catalisadores são elementos muito importantes em reações químicas, já que atuam diretamente na alteração da velocidade das reações. Por exemplo, enzimas aceleram as reações bioquímicas envolvidas no metabolismo celular ou, ainda, metais de transição (MT) que são usados na reação de Fenton, aplicada no tratamento de efluentes (ALEKSIC, 2014). No caso de MTs, as propriedades associadas à catálise, atividade e seletividade, podem ser intensificadas quando os MTs são tratados em escala nanométrica, por exemplo, na configuração de nano-clusters (NCs), ou seja, aglomerados atômicos que possuem uma alta razão de átomos superficiais, confinamento quântico e reatividade (devido a ligações faltantes)(SCHMID, 2010). Dentre os MTs, destacam-se os metais nobres como a Ag e o Au. Os quais em escala macroscópicas são inertes, porém, na configuração de NCs são extremamente ativos, como é o caso dos NCs de Ag aplicados como bactericidas (CAVASSIN, 2015) ou os NCs de Au, que em nanoescala interagem fortemente com o DNA (CHAD, 1996).

Todavia, estudos ainda são necessários para uma melhor compreensão atômística sobre os NCs de MTs e suas principais propriedades. Dada a dificuldade experimental em tratar desses sistemas em escala tão reduzida, estudos teóricos fazendo uso de cálculos computacionais mostram-se de grande valia. Dentre os tópicos a serem investigados, os mecanismos associados a adsorção molecular de NCs tem grande importância, já que podem possibilitar o entendimento de como ocorrem as reações e interações dos NCs com o ambiente. Dentre os sistemas moleculares a serem estudados, grande destaque deve ser dado aos gases nocivos ao meio ambiente como, por exemplo, o monóxido de carbono (CO) e o óxido nítrico (NO). Assim, os NCs de MTs poderiam atuar como catalisadores, participando do processo de sequestro e reação química de conversão dessas moléculas. Portanto, no presente trabalho realizou-se um estudo da adsorção molecular de CO, NO, N₂ e O₂ sobre NCs de MTs como Au_n, Ag_n e Pt_n (n = 2 - 7 átomos) via Teoria do Funcional da Densidade (DFT – *Density Functional Theory*) (HOHENBERG, 1964)(KOHN, 1965).

2. METODOLOGIA

Criamos um espaço amostral inicial, contendo todas as possíveis configurações para os NCs de Au, Ag e Pt (de 2 a 7 átomos), com o propósito de determinar as configurações de mínima energia e realizar um estudo sobre as propriedades energéticas, estruturais e magnéticas desses sistemas. Após, realizou-se novos cálculos, tendo como objetivo a compreensão da influência que a adsorção dos gases (NO, CO, N₂ e O₂) poderiam ter nestes NCs. Todos os cálculos foram baseados na DFT, utilizando o funcional PBE, ademais, foram analisadas as in-

fluências das correções relativística dos elétrons internos (SOC) e correções de van der Waals (vdW) na conformação geométrica dos NCs.

Realizou-se também a análise de decomposição de energia de interação entre duas moléculas (EDA), nos permite encontrar parâmetros que tem significado físico, as quais nos auxiliam a conhecer a natureza bem como quantificar a magnitude de tal interação (MITORAJ, 2009). A energia orbital ($\Delta E_{(orb)}$) indica o grau de covalência, ou seja, partilha de elétrons entre elementos de alta eletronegatividade. A energia eletrostática ($\Delta E_{(elst)}$) informa o grau iônico, geralmente entre elementos de baixa eletronegatividade. Já a energia de dispersão ($\Delta E_{(dip)}$) nos auxilia na compreensão da interação, no que diz respeito, a correção de dispersão. Os cálculos de EDA foram feitos no programa ADF com finalidade de compreender a interação entre MT_n e moléculas. Neste momento, tanto os cálculos de EDA e vdW, estão sendo realizados nas configurações de mínimo energético encontradas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Buscou-se as configurações de mais baixa energia (*LOW*) para os clusters de MT_n . O resultado obtido está em concordância com a literatura (CHAVES, 2017)(HVOLBCAEK, 2007)(KUNTOVÁ, 2008), no que se refere, as estruturas com MT_n com $n = 2; 3; 4; 5$ e 6 , todas bidimensionais, se destacando, porém, Ag_7 , a qual possui um padrão tridimensional. Na FIGURA 1 encontram-se alguns exemplos dos resultados obtidos para as configurações *LOW* para MT após adsorção, como Ag_n -CO, Au_n -NO e Pt_n -N₂, junto de algumas das propriedades que caracterizam esses sistemas como energia de adsorção ($E_{(ads)}$), comprimento médio de ligação (d_{av}), número de coordenação efetivo (ECN) e momento magnético (m_T).

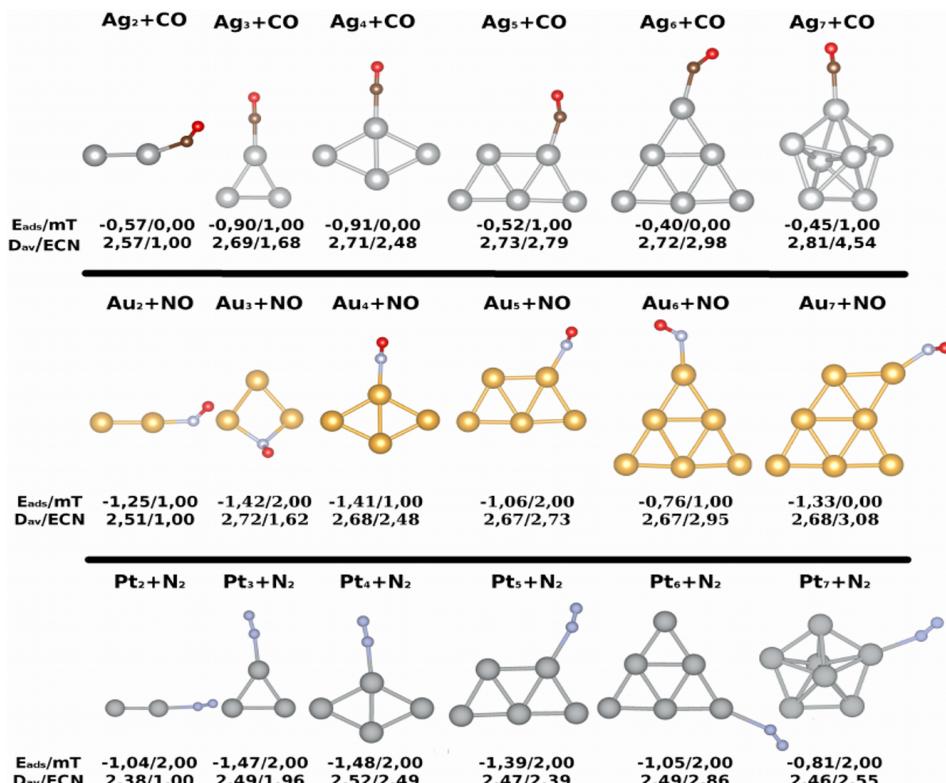


Figura 1: Exemplos de estruturas mais estáveis para Ag_n -CO, Au_n -NO e Pt_n -N₂, abaixo a cada configuração temos $E_{(ads)}/m_T$ e d_{av}/ECN do cluster.

As adsorções foram realizadas tendo como base os principais sítios de adsorção: *Top*; *Bridge*; *Hollow*. Em sua maioria, as moléculas tiveram preferência pela ligação no sítio *Top*. As análises de d_{av} e ECN mostram que não houve alteração estrutural relevante para os clusters de Ag_n . Já para Au_3 -NO, existe variação nessas propriedades, o d_{av} muda de 2,67 Å (cluster sem nenhum adsorbato) para 2,72 Å (Au_3 -NO), indicando que sua estrutura sofre deformação, provavelmente devido à ligação no sítio *Bridge*. Os clusters Pt_n foram os que mais se modificaram estruturalmente no processo, o Pt_2 -CO teve um aumento significativo em seu d_{av} de 2,32 Å para 2,52 Å. Mesmo com a forte ligação de O_2 , não houveram grandes mudanças estruturais. Já NO e CO se ligaram sobre os MT_n , com uma E_{ad} entre -0,57 eV e -3,39 eV e um comprimento médio de ligação entre 2,35 Å e 2,81 Å, não realizando, porém, modificações estruturais significativas nos clusters. O N_2 possui, em módulo, a menor energia de ligação, de aproximadamente 0,20 eV, ressaltando a ligação fraca que esta molécula faz com o MT_n . No entanto O_2 , como esperado, se liga fortemente ao cluster, quebrando sua ligação em alguns casos. No intermediário destes dois extremos encontramos as configurações Mt_n -NO e MT_n -CO, as quais não possuem uma alta energia de interação com o MT, como O_2 . Tão pouco, uma baixa energia de interação como a molécula de N_2 .

Na TABELA 1 exemplificamos os dados obtidos da EDA para as moléculas adsorvidas no cluster Ag_4 . A $\Delta E_{(elst)}$ elevada mostra que CO e N_2 , possuem uma adsorção física, enquanto que $\Delta E_{(orb)}$ mostra que as moléculas O_2 e NO estão adsorvidas quimicamente. Já os termos $\Delta E_{(disp)}$ e $\Delta E_{(int)}$ mostram que a interação de vdW é pouco representativa.

TABELA 1: EDA-NOCV da interação CO, N_2 , O_2 e NO no cluster Ag_4 .

	$\Delta E_{(int)}$ (eV)	$\Delta E_{(elst)}$ (%)	$\Delta E_{(orb)}$ (%)	$\Delta E_{(disp)}$ (%)
CO@ Ag_4	-23,82	62,45	35,33	2,22
$N_2@Ag_4$	-9,87	55,20	40,17	4,63
$O_2@Ag_4$	-35,20	30,85	66,11	3,03
NO@ Ag_4	-28,15	44,44	53,11	2,45

4. CONCLUSÕES

Encontrou-se concordância entre os resultados obtidos neste trabalho e a literatura, em referência a outros trabalhos de cunho computacional, tanto no MT_n sem adsorbato, quanto MT_n com adsorções das moléculas NO, CO, N_2 e O_2 . Para o MT_n , constatou-se uma preferência pela formação de estruturas bidimensionais, com exceção de Ag_7 . Após a adsorção, as moléculas, em sua grande maioria, se ligaram ao MT_n através de uma ligação no sítio *Top*, onde a molécula se liga a apenas um átomo do cluster. Esta sendo verificada a influência da correção de vdW na geometria das estruturas, não constatando mudanças drásticas, no que diz respeito a estrutura dos NC, até o momento. Resultados preliminares obtidos através dos cálculos de EDA, indicam que as moléculas de CO e N_2 estão

fisicamente adsorvidas ao MT_n , diferentemente das moléculas de NO e O₂ que estão quimicamente adsorvidas.

Os resultados indicam que os metais Ag, Au e Pt com um tamanho de 2 a 7 átomos, são promissores para aplicações em dispositivos catalisadores. Resultado, mais acurado é aguardado ao fim dos cálculos de vdW, SOC e EDA, para o restante das configurações.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALEKSIC, M.; et al. Heterogeneous Fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water — The application of zeolite assisted AOPs. **American Journal of Analytical Chemistry**, v.5, p.490-499, 2014.
- CAVASSIN, E. D.; et al. Comparison of methods to detect the in vitro activity of silver nanoparticles (AgNP) against multidrug resistant bacteria. **Journal of Nanobiotechnology**, p.1364, 2015.
- CHAD, A. M.; et al. A DNA-based method for rationally assembling nanoparticles into macroscopic materials. **Nature**, v.382, p.607–609, 1996.
- HENRY, C. R. Surface studies of supported model catalysts. **Surface Science Reports**, v.31, p.231–325, 1998.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review B**, v.136, p.864, 1964.
- HVOLBCAEK, B.; et al. Catalytic activity of Au nanoparticles. **Nanotoday**, v.2, p.14–18, 2007.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review A**, v.40, p.11331, 1965.
- KUNTOVÁ, Z. Melting of core-shell Ag-Ni and Ag-Co nanoclusters studied via molecular dynamics simulations. **Physical Review B**, v.77, p.205431, 2008
- MITORAJ, M. P.; MICHALAK, A.; ZIEGLER, T. A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v.4, p.962–975, 2009.
- CHAVES, A. S.; PIOTROWSKI, M. J.; Da Silva, J. L. F. Evolution of the structural, energetic, and electronic properties of the 3d, 4d, and 5d transition-metal clusters (30 TM_n systems for $n = 2-15$): a density functional theory investigation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v.19, p.15484-15502, 2017.
- SCHMID, G.; FENSKE, D. Phil. Metal clusters and nanoparticles. **Philosophical Transactions of the Royal Society A**, v.368, p.1207, 2010.